

AAU

AMERICAN ANDRAGOGY
UNIVERSITY



N.L. Glinka

**Problemas
y ejercicios
de química
general**

**EDITORIAL MIR
MOSCÚ**

N.L.Glinka

Problemas y ejercicios de química general

PRIMERA REIMPRESION

Traducido del ruso por
K. G. Stefnberg



EDITORIAL



LATINOAMERICANA

LIMA - PERU

1988

Тítulo original en ruso:

Н. Л. ГЛШКА

ЗАДАЧИ
И УПРАЖНЕНИЯ
ПО ОБЩЕЙ
ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАД

- ① издательство «Химия», Ленинград, 1963
- ② traducción al español de la edición rusa actualizada,
editorial Mir, 1986
- © EDITORIAL LATINOAMERICANA, 1988.
Jr. Ica 441. Apartado 3108. Lima, 1
PERU

Índice

Prólogo a la edición española 8

1. **Cálculos estequiométricos elementales 9**
 1. Equivalente químico. Ley de los equivalentes químicos 9
 2. Leyes principales de los gases 13
 3. Presión parcial de un gas 16
 4. Mol. La ley de Avogadro. Volumen molar del gas 18
 5. Determinación de las masas moleculares de las sustancias en estado gaseoso 23
 6. Deducción de las fórmulas químicas. Cálculos realizados a base de las fórmulas químicas y ecuaciones 26
2. **Clases principales de compuestos inorgánicos 32**
3. **Estructura del átomo. Radiactividad 41**
 1. Estructura electrónica de los átomos. Propiedades de los elementos en función de la estructura de sus átomos 41
 2. Estructura de los núcleos atómicos. Radiactividad. Reacciones nucleares 49
4. **Enlace químico 55**
 1. Tipos de enlace químico. Métodos de formación del enlace covalente 55
 2. Polaridad de las moléculas. Estructura geométrica de las moléculas 65
 3. Enlace iónico. Polarización de los iones 70
 4. Puentes de hidrógeno. Acción intermolecular 73
5. **Leyes principales del desarrollo de las reacciones químicas 76**
 1. Energética de las reacciones químicas. Cálculos químico-termodinámicos 76
 2. Velocidad de la reacción química. Equilibrio químico 92
6. **Disoluciones 110**
 1. Modos de expresar la cantidad de soluto en la disolución. Solubilidad 110

2. Efectos energéticos durante la formación de las disoluciones 120
 3. Propiedades físico-químicas de las disoluciones diluidas de no electrolitos 122
- 7. Disoluciones de electrolitos 129**
1. Electrolitos débiles. Constante de ionización y grado de disociación 129
 2. Electrolitos fuertes. Actividad de los iones 138
 3. Producto iónico del agua. Índice de hidrógeno pH 140
 4. Producto de solubilidad 145
 5. Reacciones de intercambio en las disoluciones de electrolitos. Hidrólisis de las sales 151
- 8. Reacciones de oxidación-reducción. Fundamentos de electroquímica 161**
1. Número de valencia o de oxidación. Oxidación y reducción 161
 2. Oxidantes y reductores 165
 3. Ajuste de las ecuaciones de oxidación-reducción 170
 4. Equivalentes químicos de los oxidantes y de los reductores 176
 5. Fuentes químicas de energía eléctrica. Potenciales de electrodo 180
 6. Dirección del desarrollo de las reacciones de oxidación-reducción 188
 7. Electrólisis 192
- 9. Compuestos complejos 199**
1. Determinación de la composición del ion complejo 199
 2. Nomenclatura de los compuestos complejos 202
 3. Equilibrios en las disoluciones de compuestos complejos 204
 4. Propiedades magnéticas y ópticas de los compuestos complejos. Estructura espacial de los compuestos complejos 208
- 10. Propiedades generales de los metales. Aleaciones 216**
- 11. Sistema periódico de los elementos. Propiedades de los elementos y de sus compuestos 223**
1. Leyes generales 223
 2. Hidrógeno 227
 3. Halógenos 230
 4. Elementos del subgrupo del oxígeno 232
 5. Elementos del subgrupo del nitrógeno 236
 6. Carbono y silicio 243
 7. Metales del primer grupo del sistema periódico 245
 8. Metales del segundo grupo del sistema periódico. Dureza del agua 249
 9. Elementos del tercer grupo del sistema periódico 252
 10. Metales de los grupos cuarto, quinto, sexto y séptimo del sistema periódico 254
 11. Gases nobles. Metales del octavo grupo 258

Apéndice

Tabla 1.	Algunas unidades del Sistema Internacional (SI) 262	
Tabla 2.	Correlación entre algunas unidades fuera del sistema y las unidades SI 262	
Tabla 3.	Valores de algunas constantes físicas fundamentales 263	
Tabla 4.	Nombres de los ácidos más importantes y de sus sales 263	
Tabla 5.	Entalpías tipo de formación ΔH_{298}° , entropías S_{298}° y funciones de Gibbs de formación ΔG_{298}° de algunas sustancias, a 298 K (25 °C) 264	
Tabla 6.	Constantes de disociación de algunos electrolitos débiles en disoluciones acuosas, a 25 °C 266	266
Tabla 7.	Coefficientes de actividad f de los iones para diferentes fuerzas iónicas de la disolución 267	267
Tabla 8.	Productos de solubilidad de algunos electrolitos poco solubles, a 25 °C 267	
Tabla 9.	Potenciales normales de electrodo φ° en disoluciones acuosas, a 25 °C 268	
Tabla 10.	Constantes de inestabilidad de algunos iones complejos en disoluciones acuosas, a 25 °C 269	269

Logaritmos 270

Sistema periódico de los elementos de D. I. Mendeléiev 274

Respuestas a los problemas 278

Prólogo a la edición española

El libro del profesor N.L.Glinka «Problemas y ejercicios de química general», al igual que el conocido manual del mismo autor «Química general», goza de gran popularidad tanto entre los profesores de química, como entre los estudiantes de escuelas secundarias y superiores. En ruso, este libro alcanzó 22 ediciones; también se publicaron sus traducciones en inglés, francés, árabe y en una serie de idiomas de los pueblos de la Unión Soviética.

La presente versión española corresponde a la vigésima segunda edición rusa (publicada en 1983) reelaborada por un grupo de autores integrado por T. E. Alexéieva, T. E. Jripunova, N. B. Platanova, V. A. Rabinóvich y J. M. Rúbina, bajo la revisión general de V. A. Rabinóvich y J. M. Rúbina. Durante la preparación de la edición española el libro se completó con un texto introductorio incluido en el párrafo «Leyes generales» del capítulo XI.

Cabe atraer la atención de los lectores a una particularidad de este compendio: muchos de sus apartados, además de problemas y ejercicios tradicionales por su forma, contienen también una serie de preguntas para autocontrol. Cada una de estas preguntas viene acompañada de varias respuestas entre las cuales se deben escoger las correctas; en algunos casos es necesario también argumentar apropiadamente la respuesta, eligiéndola entre varias insertadas adjuntas al problema. La no coincidencia o coincidencia no completa de las respuestas elegidas con las dadas al final del libro señalará al estudiante la necesidad de profundizar más en el correspondiente material de estudio.

Quedamos en espera de que el libro que ofrecemos se acoja con interés por los profesores de química y estudiantes.

V. A. Rabinóvich
Leningrado, junio de 1984

I. Cálculos estequiométricos elementales

1. Equivalente químico. Ley de los equivalentes químicos

Se denomina *equivalente* químico de una sustancia una cantidad tal de ésta que se combina con 1 mol de átomos de hidrógeno o sustituye la misma cantidad de átomos de hidrógeno en las reacciones químicas.

Recibo el nombre de *masa equivalente* la masa de 1 equivalente químico de la sustancia.

Ejemplo 1. Determinar el equivalente químico y las masas equivalentes en los compuestos HBr, H₂O y NH₃.

Solución. En los compuestos señalados, con 1 mol de átomos de hidrógeno se combinan 1 mol de átomos de bromo, 1/2 moles de átomos de oxígeno y 1/3 moles de átomos de nitrógeno. Por consiguiente, según la definición, los equivalentes químicos del bromo, oxígeno y nitrógeno son iguales a 1 mol, 1/2 moles y 1/3 moles, respectivamente. Partiendo de las masas molares de los átomos de estos elementos hallamos que la masa equivalente del bromo es igual a 79,9 g/mol; del oxígeno, $16 \cdot 1/2 = 8$ g/mol, y del nitrógeno, $14 \cdot 1/3 = 4,67$ g/mol.

Para determinar el equivalente químico (de la masa equivalente) de un elemento no es indispensable partir de su compuesto con hidrógeno. El equivalente químico (la masa equivalente) puede calcularse basándose en la composición del compuesto de dicho elemento con otro cualquiera cuyo equivalente químico se conoce.

Ejemplo 2. Al combinarse 5,6 g de hierro con azufre se han formado 8,8 g de sulfuro de hierro. Hallar la masa equivalente del hierro E_{Fe} y su equivalente químico si se conoce que la masa equivalente del azufre es igual a 16 g/mol.

Solución. De los datos del problema se infiere que en el sulfuro de hierro $8,8 - 5,6 = 3,2$ g de azufre corresponden a 5,6 g de hierro. Conforme a la ley de los equivalentes químicos, las masas de las sustancias que reac-

cionan son proporcionales a sus masas equivalentes. En consecuencia:

5,6 g de hierro son equivalentes a 3,2 g de azufre
 E_{qFe} g/mol * * * * * 16 g/mol *

De aquí: $E_{qFe} = 5,6 \cdot 16 / 3,2 = 28$ g/mol.

La masa molar de los átomos de hierro que coincide numéricamente con su masa molecular relativa es igual a 56 g/mol. Por cuanto la masa equivalente del hierro (28 g/mol) es dos veces menor que la masa molar de sus átomos, resulta que 1 mol de hierro contiene 2 equivalentes químicos. Por lo tanto, el equivalente químico del hierro es igual a 1/2 mol.

Basándose en la ley de los equivalentes químicos se pueden deducir las siguientes fórmulas para calcular las masas equivalentes de los compuestos:

$$E_{q\text{ácido}} = \frac{M_{\text{ácido}}}{\text{Número de átomos del elemento} \cdot \text{valencia del elemento}}$$

$$E_{q\text{ácido}} = \frac{M_{\text{ácido}}}{\text{Basicidad del ácido}^*}$$

$$E_{q\text{base}} = \frac{M_{\text{base}}}{\text{Acidez de la base}^*}$$

$$E_{q\text{sal}} = \frac{M_{\text{sal}}}{\text{Número de átomos del metal} \cdot \text{valencia del metal}}$$

Aquí M es la masa molar de los compuestos.

Ejemplo 3. Determinar la masa del hidrosulfato de sodio que se forma al neutralizar una solución que contiene 8 g de NaOH con el ácido sulfúrico.

Solución. Hallamos la masa equivalente del hidróxido de sodio: $E_{qNaOH} = M_{NaOH} / 1 = 40$ g/mol. Por consiguiente, 8 g de NaOH constituyen $8 / 40 = 0,2$ de la masa equivalente del NaOH. De conformidad con la ley de los equivalentes químicos la masa de la sal formada también constituye 0,2 de su masa equivalente.

Hallamos la masa equivalente de la sal: $E_{qNaHSO_4} = M_{NaHSO_4} / 1 = 120$ g/mol. La masa del hidrosulfato de sodio formado es igual a $120 \cdot 0,2 = 24$ g.

Durante la resolución de algunos problemas que contienen datos sobre los volúmenes de sustancias reaccionantes gaseosas, es racional utilizar el valor del volumen equivalente.

La basicidad de un ácido se determina por el número de protones que entrega la molécula del ácido al reaccionar con la base; la acidez de una base se determina por el número de protones adicionados por la molécula de la base al reaccionar ésta con el ácido.

Se denomina *volumen equivalente* el volumen ocupado en las condiciones dadas por 1 equivalente químico de la sustancia. El valor del volumen equivalente de la sustancia que se encuentra en estado gaseoso puede hallarse si se conoce que el volumen molar de cualquier gas constituido por moléculas monoatómicas contiene 1 mol de átomos, constituido por moléculas diatómicas, 2 moles de átomos, etc. Así, por ejemplo, 22,4 litros de H_2 , en condiciones normales, contienen 2 moles de los átomos de hidrógeno. Por cuanto el equivalente químico del hidrógeno es igual a 1 mol, 22,4 litros de H_2 contienen 2 equivalentes químicos de este elemento; esto quiere decir que el volumen equivalente del hidrógeno es igual a $22,4/2 = 11,2$ litros/mol.

Ejemplo 4. Cierta cantidad de metal cuya masa equivalente es igual a 28 g/mol desplaza del ácido 0,7 litros de hidrógeno medido en condiciones normales. Determinar la masa del metal.

Solución. Teniendo en cuenta que el volumen equivalente del hidrógeno es igual a 11,2 litros/mol ajustemos la proporción:

28 g de metal son equivalentes a 11,2 l de hidrógeno

x g " " " " " " 0,7 l " "

$$x = 0,7 \cdot 28 / 11,2 = 1,75 \text{ g}$$

Problemas

- Durante la combustión de 5,00 g de metal se forman 9,44 g de su óxido. Determinar la masa equivalente del metal.
- Una misma cantidad de metal se combina con 0,200 g de oxígeno y con 3,17 g de uno de los halógenos. Determinar la masa equivalente del halógeno.
- La masa de 1 l de oxígeno es igual a 1,4 g. ¿Cuántos litros de oxígeno se consumen durante la combustión de 21 g de magnesio cuyo equivalente químico es igual a 1/2 moles?
- Determinar las masas equivalentes del metal y del azufre, si 3,24 g de metal forman 3,48 g de óxido y 3,72 g de sulfuro.
- Calcular la masa atómica de un metal divalente y determinar cuál es este metal si 0,680 l de oxígeno oxidan 8,34 g del mismo (las condiciones son normales).
- El arsénico forma dos óxidos uno de los cuales contiene 65,2 % (en masa) de As, y el otro, 75,7 % (en masa) de dicho elemento. Determinar las masas equivalentes del arsénico en ambos casos.
- 1,00 g de cierto metal se combina con 8,89 g de bromo y con 1,78 g de azufre. Hallar las masas equivalentes del

- bromo y del metal si se conoce que la masa equivalente del azufre es igual a 16,0 g/mol.
8. La masa equivalente del cloro es igual a 35,5 g/mol y la masa molar de los átomos de cobre es de 63,5 g/mol. La masa equivalente del cloruro de cobre es igual a 99,5 g/mol. ¿Cuál es la fórmula del cloruro de cobre?
 9. Para disolver 16,8 g de metal se necesitaron 14,7 g de ácido sulfúrico. Determinar la masa equivalente del metal y el volumen del hidrógeno desprendido (las condiciones son normales).
 10. Para reducir 1,80 g de óxido de un metal se invirtieron 883 ml de hidrógeno medidos en condiciones normales. Calcular las masas equivalentes del óxido y del metal.
 11. Cierta cantidad de metal cuya masa equivalente es igual a 27,9 g/mol desplaza del ácido 700 ml de hidrógeno medidos en condiciones normales. Determinar la masa del metal.
 12. 1,60 g de calcio y 2,16 g de cinc desplazan del ácido cantidades iguales de hidrógeno. Calcular la masa equivalente del cinc si se conoce que la masa equivalente del calcio es igual a 20,0 g/mol.
 13. Los ácidos sulfúrico y ortofosfórico tienen las masas moleculares idénticas. ¿Cuál es la relación entre las masas de estos ácidos gastadas para neutralizar una misma cantidad de álcali, si se forman, respectivamente, un sulfato y un dihidroortofosfato?
 14. El cobre forma dos óxidos. Durante la formación del primer óxido para una cantidad determinada de cobre se invirtió dos veces más oxígeno que durante la formación del segundo. ¿Cuál es la relación de la valencia del cobre en el primer óxido a su valencia en el segundo?
 15. En la reacción del ácido ortofosfórico con el álcali se formó la sal Na_2HPO_4 . Hallar para este caso el valor de la masa equivalente del ácido ortofosfórico.
 16. Para la neutralización de 2,45 g de ácido se invierten 2,00 g de hidróxido de sodio. Determinar la masa equivalente del ácido.
 17. Al reaccionar 5,95 g de cierta sustancia con 2,75 g de cloruro de hidrógeno se formaron 4,40 g de sal. Calcular las masas equivalentes de la sustancia y de la sal formada.
 18. 0,376 g de aluminio, al reaccionar con un ácido, desplazaron 0,468 l de hidrógeno medidos en condiciones normales. Determinar el volumen equivalente del hidrógeno si se conoce que la masa equivalente del aluminio es igual a 8,99 g/mol.

Preguntas para autocontrol

19. ¿De qué depende el equivalente químico de un elemento químico: a) de la valencia del elemento; b) es siempre una magnitud constante?
20. ¿Qué fórmula expresa correctamente la ley de los equivalentes químicos:
a) $m_1 m_2 = E_{q_2} / E_{q_1}$; b) $m_1 E_{q_2} = m_2 E_{q_1}$?
21. El fósforo forma dos cloruros distintos por su composición. ¿Cuál de los elementos mantiene constante su equivalente químico en estos compuestos: a) el cloro; b) el fósforo?
22. Elegir los valores correctos de los volúmenes equivalentes del oxígeno y del hidrógeno en condiciones normales: a) 11,2 l de O_2 y 22,4 l de H_2 ; b) 11,2 l de O_2 y 11,2 l de H_2 ; c) 5,6 l de O_2 y 11,2 l de H_2 .
23. La masa equivalente del metal es igual a 12 g/mol. ¿Cuál es la masa equivalente de su óxido: a) 24 g/mol; b) no se puede determinar; c) 20 g/mol?
24. La masa equivalente del metal es 2 veces mayor que la del oxígeno. ¿Cuántas veces la masa del óxido supera la masa del metal: a) 1,5 veces; b) 2 veces; c) 3 veces?
25. El azufre forma los cloruros S_2Cl_2 y SCl_2 ; la masa equivalente del azufre en SCl_2 es igual a 16 g/mol. Elegir el valor correcto de la masa equivalente del azufre en S_2Cl_2 : a) 8 g/mol; b) 16 g/mol; c) 32 g/mol.
26. ¿Es idéntico el equivalente químico del cromo en los compuestos $CrCl_2$ y $Cr_2(SO_4)_3$: a) sí; b) no?
27. ¿Es idéntica la masa equivalente del hierro en los compuestos $FeCl_2$ y $FeCl_3$: a) sí; b) no?

2. Leyes principales de los gases

El estado del gas se caracteriza por la temperatura, la presión y el volumen. Si la temperatura del gas es de $0^\circ C$ y la presión es igual a la atmosférica normal (101,325 kPa ó 760 mm de Hg), entonces, las condiciones en que se encuentra el gas se denominan *normales*. El volumen que el gas ocupa en estas condiciones se suele designar por V_0 , y la presión, por P_0 .

De acuerdo con la ley de Boyle — Mariotte, a la temperatura constante la presión producida por la masa dada del gas es inversamente proporcional al volumen del gas:

$$P_2/P_1 = V_1/V_2 \quad \text{o bien} \quad PV = \text{const}$$

Ejemplo 1. Para cierta temperatura la presión del gas que ocupa el volumen de 3 l es igual a 93,3 kPa (700 mm de

Hg). ¿Cuál será la presión si, sin cambiar la temperatura, el volumen del gas se hace disminuir hasta 2,8 l?

Solución. Designando la presión buscada con P_2 se puede escribir: $P_2/93,3 = 3/2,8$. De aquí:

$$P_2 = 93,3 \cdot 3 / 2,8 = 100 \text{ kPa (750 mm de Hg)}$$

Conforme a la ley de Gay-Lussac, a la presión constante el volumen del gas varía directamente proporcional a la temperatura absoluta (T):

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad \text{o bien} \quad V/T = \text{const.}$$

Ejemplo 2. A 27°C el volumen del gas es igual a 600 ml. ¿Qué volumen ocupará el gas a 57°C , si la presión se mantiene constante?

Solución. Designemos el volumen buscado con V_2 , y la temperatura que le corresponde, con T_2 . Según los datos del problema $V_1 = 600$ ml, $T_1 = 273 + 27 = 300$ K y $T_2 = 273 + 57 = 330$ K. Al sustituir estos valores en la expresión de la ley de Gay-Lussac obtendremos:

$$60/300 = V_2/330, \quad \text{de donde} \quad V_2 = 600 \cdot 330/300 = 660 \text{ ml}$$

A volumen constante la presión del gas varía directamente proporcional a la temperatura absoluta:

$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

Ejemplo 3. A 15°C la presión en el balón con oxígeno es igual a $91,2 \cdot 10^2$ kPa. ¿A qué temperatura la presión será igual a $101,33 \cdot 10^2$ kPa?

Solución. Supongamos que la temperatura buscada es igual a T_2 . Según los datos del problema $T_1 = 273 + 15 = 288$ K, $P_1 = 91,2 \cdot 10^2$ kPa y $P_2 = 101,33 \times 10^2$ kPa. Al sustituir estos valores en la última ecuación hallamos:

$$T_2 = 101,33 \cdot 10^2 \cdot 288 / (91,2 \cdot 10^2) = 320 \text{ K o bien } 47^\circ\text{C}$$

La relación entre el volumen del gas, la presión y la temperatura puede expresarse por medio de una ecuación general que unifica las leyes de Boyle - Mariotte y de Gay-Lussac:

$$PV/T = P_0V_0/T_0$$

Aquí P y V son la presión y el volumen del gas a la temperatura dada T , y P_0 , y V_0 , la presión y el volumen del gas en condiciones normales.

La ecuación expuesta permite hallar cualquiera de las magnitudes señaladas si se conocen las demás.

Ejemplo 4. A 25 °C y la presión de 99,3 kPa (745 mm de Hg) cierta cantidad de gas ocupa el volumen de 152 ml. Determinar qué volumen ocupará esta misma cantidad de gas a 0 °C y la presión de 101,33 Pa.

Solución. Al sustituir los datos del problema en la última ecuación obtenemos:

$$V_0 = PVT_0/P_0T = 99,3 \cdot 152 \cdot 273 / (101,33 \cdot 298) = 136,5 \text{ ml}$$

Problemas

28. A 17°C cierta cantidad de gas ocupa el volumen de 580 ml. ¿Qué volumen ocupará esta misma cantidad de gas a 100°C si su presión queda invariable?
29. La presión del gas que ocupa el volumen de 2,5 l es igual a 121,8 kPa (912 mm de Hg). ¿Cuál será la presión si el gas se comprime hasta el volumen de 1 l sin cambiar la temperatura?
30. ¿Cuántos grados es necesario calentar el gas que se encuentra en un recipiente cerrado a 0°C para que su presión aumente al doble?
31. A 27°C y la presión de 720 mm de Hg el volumen del gas es igual a 5 l. ¿Qué volumen ocupará la misma cantidad de gas a 39°C y la presión de 104 kPa?
32. A 7°C la presión del gas en un recipiente cerrado es igual a 96 kPa. ¿Cuál será la presión si el recipiente se enfría hasta -33°C?
33. En condiciones normales 1 g de aire ocupa el volumen de 773 ml. ¿Qué volumen ocupará la misma masa de aire a 0°C y la presión igual a 93,3 kPa (700 mm de Hg)?
34. La presión del gas en un recipiente cerrado a 12°C es igual a 100 kPa (750 mm de Hg). ¿Cuál será la presión del gas si el recipiente se calienta hasta 30°C?
35. En un balón de acero de 12 l de volumen se encuentra oxígeno a 0°C y la presión de 15,2 MPa. ¿Qué volumen de oxígeno, en condiciones normales, puede obtenerse de este recipiente?
36. La temperatura del nitrógeno en un balón de acero, a la presión de 12,5 MPa, es igual a 17°C. La presión límite para este balón es de 20,3 MPa. ¿A qué temperatura la presión del nitrógeno llegará a su valor límite?
37. A la presión de 98,7 kPa y la temperatura de 91°C cierta cantidad de gas ocupa el volumen de 680 ml. Hallar el volumen del gas en condiciones normales.
38. En la reacción de 1,28 g de metal con agua se desprendieron 380 ml de hidrógeno medido a la temperatura de 21°C y la presión de 104,5 kPa (784 mm de Hg). Hallar la masa equivalente del metal.

Preguntas para autocontrol

39. ¿Cómo se deben cambiar las condiciones para que el aumento de la masa del gas dado no conduzca al crecimiento de su volumen: a) bajar la temperatura; b) aumentar la presión; c) no se pueden elegir condiciones convenientes?
40. ¿Cuáles valores de la temperatura y la presión corresponden a las condiciones normales para los gases: a) $t = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 760$ mm de Hg; b) $t = 0^{\circ}\text{C}$, $P = 1,013 \times 10^5$ Pa; c) $t = 0^{\circ}\text{C}$, $P = 760$ mm de Hg?

3. Presión parcial de un gas

Se denomina *presión parcial de cierto gas* en una mezcla la presión que produciría dicho gas si ocupase en las mismas condiciones físicas el volumen de toda la mezcla gaseosa.

Ejemplo 1. Se mezclan 2 litros de O_2 y 4 litros de SO_2 tomados a una misma presión igual a 100 kPa (760 mm de Hg); el volumen de la mezcla es de 6 litros. Determinar la presión parcial de los gases en la mezcla.

Solución. Según los datos del problema el volumen del oxígeno aumentó después del mezclado $6/2 = 3$ veces, y el volumen del dióxido de azufre, $6/4 = 1,5$ veces. En la misma relación disminuyeron las presiones parciales de los gases. Por consiguiente, $p_{\text{O}_2} = 100/3 = 33,3$ kPa y $p_{\text{SO}_2} = 100/1,5 = 66,7$ kPa.

De acuerdo con la ley de las presiones parciales, la *presión total de una mezcla de los gases que no entran en la interacción química es igual a la suma de las presiones parciales de los gases que componen la mezcla.*

Ejemplo 2. Se mezclan 3 l de CO_2 con 4 l de O_2 y 6 l de N_2 . Antes de mezclarlos, la presión de CO_2 , O_2 y N_2 constituía 96, 108 y 90,6 kPa, respectivamente. El volumen total de la mezcla es de 10 l. Determinar la presión de la mezcla.

Solución. Análogamente a la solución del problema anterior hallamos las presiones parciales de los gases por separado:

$$p_{\text{CO}_2} = 96 \cdot 3/10 = 28,8 \text{ kPa};$$

$$p_{\text{O}_2} = 108 \cdot 4/10 = 43,2 \text{ kPa};$$

$$p_{\text{N}_2} = 90,6 \cdot 6/10 = 54,4 \text{ kPa}$$

La presión total de la mezcla de los gases es igual a la suma de las presiones parciales:

$$P = 28,8 + 43,2 + 54,4 = 126,4 \text{ kPa}$$

Si el gas se encuentra acumulado sobre el líquido, entonces, durante los cálculos, se debe tener en cuenta que su presión es parcial y resulta igual a la diferencia entre la presión total de la mezcla gaseosa y la presión parcial del vapor del líquido.

Ejemplo 3. ¿Qué volumen ocuparán en condiciones normales 120 ml de nitrógeno acumulado sobre el agua a 20°C y la presión de 100 kPa (750 mm de Hg)? La presión del vapor saturado de agua a 20°C es igual a 2,3 kPa.
Solución. La presión parcial del nitrógeno es igual a la diferencia entre la presión total y la presión parcial del vapor de agua:

$$P_{N_2} = P - P_{H_2O} = 100 - 2,3 = 97,7 \text{ kPa}$$

Designando por medio de V_0 el volumen buscado y haciendo uso de la ecuación unificada de las leyes de Boyle — Mariotte y Gay-Lussac, hallamos:

$$V_0 = PVT_0/TP_0 = 97,7 \cdot 120 \cdot 273 / (293 \cdot 101,3) = 108 \text{ ml}$$

Problemas

41. Se mezclan 0,04 m³ de nitrógeno que se halla bajo la presión de 96 kPa (720 mm de Hg) y 0,02 m³ de oxígeno. El volumen total de la mezcla es de 0,06 m³ y la presión total constituye 97,6 kPa (732 mm de Hg). ¿Cuál fue la presión del oxígeno tomado?
42. La mezcla gaseosa está preparada a partir de 2 l de H₂ ($P = 93,3 \text{ kPa}$) y 5 l de CH₄ ($P = 112 \text{ kPa}$). El volumen de la mezcla es igual a 7 l. Hallar las presiones parciales de los gases y la presión total de la mezcla.
43. La mezcla gaseosa consta de NO y CO₂. Calcular el tanto por ciento (en volumen) de los gases en la mezcla si sus presiones parciales son iguales a 36,3 y 70,4 kPa (272 y 528 mm de Hg), respectivamente.
44. En un recipiente cerrado de 0,6 m³ de capacidad a la temperatura de 0°C se encuentra una mezcla integrada por 0,2 kg de CO₂, 0,4 de O₂ y 0,15 kg de CH₄. Calcular: a) la presión total de la mezcla; b) la presión parcial de cada uno de los gases; c) composición centesimal de la mezcla (en volumen).
45. Una mezcla gaseosa está preparada a partir de 0,03 m³ de CH₄, 0,04 m³ de H₂ y 0,01 m³ de CO. Las presiones iniciales de CH₄, H₂ y CO constituían respectivamente 96,84 y 108,8 kPa (720, 630 y 816 mm de Hg). El volumen de la mezcla es igual a 0,08 m³. Determinar las presiones parciales de los gases y la presión total de la mezcla.

46. En el gasómetro sobre el agua se encuentran 7,4 l de oxígeno a la temperatura de 23°C y la presión de 104,1 kPa (781 mm de Hg). La presión del vapor saturado de agua a 23°C es igual a 2,8 kPa (21 mm de Hg). ¿Qué volumen ocupará el oxígeno que se encuentra en el gasómetro en condiciones normales?
47. 0,350 g de metal desplazaron del ácido 209 ml de hidrógeno acumulado sobre el agua a 20°C y la presión de 104,3 kPa. A esta temperatura, la presión del vapor saturado de agua constituye 2,3 kPa. Hallar la masa equivalente del metal.
48. 250 ml de hidrógeno están acumulados sobre el agua a la temperatura de 20°C y la presión de 98,7 kPa. La presión del vapor saturado de agua a 20°C constituye 3,4 kPa. Calcular el volumen del hidrógeno en condiciones normales y su masa.
49. 0,604 g del metal divalente desplazaron del ácido 581 ml de hidrógeno acumulado sobre el agua a 18°C y la presión de 105,6 kPa. La presión del vapor saturado de agua a 18°C constituye 2,1 kPa. Hallar la masa atómica relativa del metal.

Preguntas para autocontrol

50. Un recipiente está lleno de una mezcla de oxígeno y nitrógeno. ¿Para qué relación entre las presiones parciales serán iguales las masas de los gases: a) $p_{O_2} = p_{N_2}$; b) $p_{O_2} = 0,875p_{N_2}$; c) $p_{O_2} = 1,14p_{N_2}$?
51. La presión parcial del oxígeno en el aire es igual a 22 kPa. ¿Cuál es el tanto por ciento (en volumen) del oxígeno: a) 42%; b) 21%; c) 10,5%?
52. En condiciones iguales, el hidrógeno, en un caso, se acumulaba sobre el agua, y en el otro, sobre el mercurio. En ambos casos los volúmenes del gas resultaron ser iguales. ¿Son idénticas o no las cantidades de hidrógeno acumulado: a) son iguales; b) la cantidad de hidrógeno acumulado sobre el mercurio es mayor; c) la cantidad de hidrógeno acumulado sobre el agua es mayor?

**4. Mol. La ley de Avogadro.
Volumen molar del gas**

En los cálculos químicos, a la par de la masa y el volumen, se utiliza con frecuencia la *cantidad de sustancia* proporcional al número de unidades estructurales contenidas en la misma. En este caso, para cada ocasión, debe señalarse qué unidades estructurales, precisamente, se tienen en cuenta (moléculas,

átomos, iones, etc.). La unidad de cantidad de sustancia es un mol.

Un mol es la cantidad de sustancia que contiene tantas moléculas, átomos, iones, electrones u otras unidades estructurales, cuantos átomos se contienen en 12 g del isótopo de carbono ^{12}C .

El número de unidades estructurales contenidas en 1 mol de sustancia (constante de Avogadro) está determinado con gran precisión; en los cálculos prácticos este número se toma igual a $6,02 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$.

No es difícil demostrar que la masa de 1 mol de sustancia (masa molar) expresada en gramos es numéricamente igual a la masa molecular relativa de esta sustancia.

Así, por ejemplo, la masa molecular relativa (o, abreviadamente, la masa molecular) del cloro libre Cl_2 es igual a 70,90. Por consiguiente, la masa molar del cloro molecular constituye 70,90 g/mol. Sin embargo, la masa molar de los átomos de cloro es dos veces menor (35,45 g/mol), puesto que 1 mol de moléculas de cloro Cl_2 contiene dos moles de átomos de cloro.

Ejemplo 1. Expresar en gramos la masa de una molécula de CO_2 .

Solución. La masa molecular de CO_2 es igual a 44,0.

Por consiguiente, la masa molar de CO_2 es igual a 44,0 g/mol. 1 mol de CO_2 contiene $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas.

De aquí, hallamos la masa de una molécula:

$$m = 44,0 / (6,02 \cdot 10^{23}) = 7,31 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

De conformidad con la ley de Avogadro, los volúmenes iguales de cualesquiera gases tomados a una misma temperatura e igual presión contienen igual número de moléculas.

En otras palabras, un mismo número de moléculas de cualquier gas ocupa, en condiciones iguales, un mismo volumen. Al mismo tiempo, 1 mol de cualquier gas contiene igual número de moléculas. Por consiguiente, en condiciones iguales, 1 mol de cualquier gas ocupa un mismo volumen. Este volumen se denomina volumen molar del gas y en condiciones normales (0°C y 101,325 kPa de presión) es igual a 22,4 litros.

Ejemplo 2. La mezcla de cantidades equivalentes de hidrógeno y oxígeno se encuentra en un recipiente cerrado a la temperatura superior a 100°C . ¿Cómo cambiará la presión en el recipiente si la mezcla se hace explotar y, después, el contenido del recipiente se reduce a la temperatura inicial?

Solución. Al reaccionar el hidrógeno con el oxígeno, a partir de cada dos moléculas de H_2 y una molécula de O_2 se obtienen dos moléculas de H_2O .

De este modo, como resultado de la reacción, el número total de moléculas disminuye 1,5 veces. Por cuanto la

reacción se desarrolla a volumen constante y, después de haber terminado ésta, el contenido del recipiente se reduce a la temperatura inicial, la disminución del número de moléculas 1,5 veces implica una misma disminución de la presión.

Ejemplo 3. Determinar el volumen ocupado por 5,25 g de nitrógeno a la temperatura de 26°C y la presión de 98,9 kPa (742 mm de Hg).

Solución. Si se conocen el volumen molar y la masa molar (28,0 g/mol) del nitrógeno, se halla el volumen que ocuparán 5,25 g de nitrógeno en condiciones normales:

28,0 g de nitrógeno ocupan el volumen de 22,4 l
 5,25 g * * * * * V_2

de donde

$$V_2 = 5,25 \cdot 22,4 / 28,0 = 4,20 \text{ l}$$

A continuación, reducimos el volumen obtenido a las condiciones indicadas en el problema:

$$V = P_0 V_0 T / (P T_0) = 101,3 \cdot 4,20 \cdot 299 / (98,9 \cdot 273) = 4,71 \text{ litros}$$

Se denomina *tanto por uno (en volumen) del gas en una mezcla gaseosa* la parte del volumen de dicha mezcla que ocuparía la cantidad de gas dado contenida en ésta a la misma temperatura y la presión parcial igual a la presión total de la mezcla gaseosa; esta magnitud puede expresarse en partes del volumen total (parte en volumen) o en tanto por ciento del volumen total (tanto por ciento en volumen).

Por ejemplo, el enunciado: *el contenido del dióxido de carbono en el aire constituye 0,03% (en volumen)*, significa que a la presión parcial de CO₂ igual a la presión del aire y a la misma temperatura el dióxido de carbono contenido en el aire ocupará 0,03% del volumen total ocupado por el aire.

Ejemplo 4. ¿Cuántos moles de oxígeno se encuentran en 1 l de aire si su contenido volumétrico constituye 21% (las condiciones son normales)?

Solución. En condiciones normales, el oxígeno contenido en 1 l de aire ocupará el volumen de 0,21 l. Conociendo el volumen molar del oxígeno, hallamos el número de sus moles en 0,21 l de O₂:

1 mol ocupa el volumen de 22,4 litros
 x moles ocupan el volumen de 0,21 litros,
 $x = 0,21 / 22,4 = 0,0093$ moles de O₂

Problemas

53. Confrontar las cantidades de moléculas contenidas en 1 g de NH_3 y en 1 g de N_2 . ¿En qué caso y cuántas veces la cantidad de moléculas es mayor?
54. Expresar en gramos la masa de una molécula de dióxido de azufre.
55. ¿Es igual el número de moléculas en 0,001 kg de H_2 y en 0,001 kg de O_2 ? ¿En 1 mol de H_2 y en 1 mol de O_2 ? ¿En 1 l de H_2 y en 1 l de O_2 , en condiciones iguales?
56. ¿Cuántas moléculas contiene 1,00 ml de hidrógeno en condiciones normales?
57. ¿Qué volumen, en condiciones normales, ocupan $27 \cdot 10^{21}$ moléculas de gas?
58. ¿Cuál es la relación de los volúmenes ocupados por 1 mol de O_2 y 1 mol de O_3 (las condiciones son iguales)?
59. Se han tomado masas iguales de oxígeno, hidrógeno y metano en condiciones iguales. Hallar la relación de los volúmenes de los gases tomados.
60. Al preguntar, qué volumen ocupará 1 mol de agua en condiciones normales la respuesta fue: 22,4 l. ¿Es correcta esta respuesta?
61. ¿Cuántas moléculas de dióxido de carbono se encuentran en 1 l de aire, si el contenido en volumen de CO_2 constituye 0,03% (las condiciones son normales)?
62. Calcular la masa: a) de 2 l de H_2 a 15°C y la presión de 100,7 kPa (755 mm de Hg); b) de 1 m³ de N_2 a 40°C y la presión de 102,9 kPa (772 mm de Hg); c) de 0,5 m³ de Cl_2 a 20°C y la presión de 99,9 kPa (749,3 mm de Hg).
63. Determinar el volumen ocupado por 0,07 kg de N_2 a la temperatura de 21°C y la presión de 142 kPa (1065 mm de Hg).
64. El clorato potásico durante el calentamiento se descompone formando KCl y O_2 . ¿Cuántos litros de oxígeno a la temperatura de 0°C y la presión de 101,3 kPa se pueden obtener a partir de 1 mol de KClO_3 ?
65. ¿Cuántos moles contiene 1 m³ de cualquier gas en condiciones normales?
66. ¿A qué es igual la presión atmosférica en la cumbre de Kuzbok (en el Cáucaso) si a 0°C la masa de 1 l de aire tomado en ésta es de 700 mg?
67. Durante la reacción de un volumen de CO con un volumen de Cl_2 se forma un volumen de fosgeno. Determinar la fórmula de éste.
68. ¿Qué volumen de CO_2 se obtiene como resultado de la combustión de 2 l de butano? Los volúmenes de ambos gases están medidos en condiciones iguales.

69. En un recipiente cerrado, a la temperatura de 120°C y la presión de 600 kPa se encuentra una mezcla compuesta de tres volúmenes de O_2 y un volumen de CH_4 . ¿Cuál será la presión en este recipiente si la mezcla se hace explotar y luego el contenido del recipiente se reduce a la temperatura inicial?
70. Después de la explosión de 0,020 l de una mezcla de hidrógeno con oxígeno quedaron 0,0032 l de oxígeno. Expresar en tanto por ciento en volumen la composición inicial de la mezcla.
71. Al pasar una mezcla de volúmenes iguales de SO_2 y O_2 a través de un aparato de contacto, el 90% de las moléculas de SO_2 se transforma en SO_3 . Determinar la composición (tanto por ciento en volumen) de la mezcla gaseosa que sale del aparato de contacto.
72. Una mezcla compuesta de tres volúmenes de Cl_2 y un volumen de H_2 se dejó en un recipiente cerrado expuesto a la luz difusa a temperatura constante. Al cabo de cierto tiempo el contenido de Cl_2 en la mezcla disminuyó un 20%. ¿Es que cambió la presión en el recipiente? ¿Cuál llegó a ser la composición de la mezcla en tanto por ciento en volumen?
73. Al reaccionar NH_3 con Cl_2 se forman el cloruro de hidrógeno y el nitrógeno. ¿En qué relaciones de volumen interaccionan NH_3 y Cl_2 y cuál es la relación de los volúmenes de los gases obtenidos?
74. ¿Qué volumen de H_2 (a la temperatura de 17°C y la presión de 102,4 kPa) se desprenderá durante la disolución de 1,5 kg de cinc en ácido clorhídrico?
75. Después de la explosión de una mezcla de un volumen del gas que se investiga y un volumen de H_2 se obtuvo un volumen de vapor de agua y un volumen de nitrógeno. Todas las mediciones se realizaron en condiciones iguales. Hallar la fórmula del gas que se investiga.

Preguntas para autocontrol

76. En condiciones iguales se tomaron volúmenes iguales de N_2 y O_2 . ¿Cuál es la relación de las masas de ambos gases: a) $m_{\text{O}_2} > m_{\text{N}_2}$; b) $m_{\text{N}_2} > m_{\text{O}_2}$; c) $m_{\text{O}_2} = m_{\text{N}_2}$?
77. Se mezclaron volúmenes iguales de H_2 y Cl_2 . ¿Cómo variará el volumen de la mezcla después de transcurrir la reacción: a) no variará; b) aumentará dos veces; c) disminuirá dos veces?
78. ¿Cuál es la relación de los volúmenes ocupados por 1 mol de HCl y 1 mol de Cl_2 (T y P son iguales): a) $V_{\text{HCl}} > V_{\text{Cl}_2}$; b) $V_{\text{HCl}} = V_{\text{Cl}_2}$; c) $V_{\text{HCl}} < V_{\text{Cl}_2}$?

79. Durante su calentamiento HBr se descompone por completo. En este caso no varía el volumen del gas. ¿Cuáles son los productos de la reacción de descomposición: a) átomos de H y Br ; b) moléculas de H_2 y Br_2 ; c) moléculas de H_2 y átomos de Br ?

5. Determinación de las masas moleculares de las sustancias en estado gaseoso

Para determinar la masa molecular de una sustancia, se suele hallar la masa molar de la sustancia en g/mol , numéricamente igual a la primera.

A. Determinación de la masa molecular por la densidad del gas.

Ejemplo 1. La densidad del gas respecto al aire es igual a 1,17. Determinar la masa molecular del gas.

Solución. De la ley de Avogadro se infiere que a una misma presión y las temperaturas iguales las masas (m) de los volúmenes iguales de los gases se relacionan como sus masas molares (M)

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

donde m_1/m_2 es la *densidad relativa* del primer gas tomada respecto al segundo y designada con D .

Por consiguiente, según los datos del problema:

$$D = M_1/M_2 = 1,17$$

La masa molar media del aire M_2 es igual a 29,0 g/mol . Entonces, $M_1 = 1,17 \cdot 29,0 = 33,9 \text{ g/mol}$, lo cual corresponde a una masa molecular igual a 33,9.

B. Determinación de la masa molecular del gas por el volumen molar.

Ejemplo 2. Determinar la masa molecular del gas si en condiciones normales 0,824 g de éste ocupan el volumen de 0,260 l.

Solución. En condiciones normales 1 mol de cualquier gas ocupa el volumen de 22,4 l. Al calcular la masa de 22,4 l del gas dado, averiguaremos su masa molar:

$$0,824 \text{ g del gas ocupa el volumen de } 0,260 \text{ l}$$

$$\begin{array}{cccccccccc} \times & \text{g} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

$$\times = 22,4 \cdot 0,824/0,260 = 71,0 \text{ g}$$

Por consiguiente, la masa molar del gas es igual a 71,0 g/mol , y su masa molecular es de 71.

C. Determinación de la masa molecular por la ecuación de Clapeyron — Mendeliev.

La ecuación de Clapeyron — Mendeléiev (ecuación de estado del gas perfecto) relaciona la masa (m , kg), la temperatura (T , K), la presión (P , Pa) y el volumen (V , m³) del gas con su masa molar (M , kg/mol):

$$PV = mRT/M$$

Aquí R es la constante universal de los gases igual a 8,314 J/(mol·K)°.

Haciendo uso de esta ecuación se puede calcular cualquier magnitud de aquellas que la integran, si se conocen las demás.

Ejemplo 3. Calcular la masa molecular del benceno si se conoce que la masa de 600 ml de su vapor a 87°C y la presión de 83,2 kPa es igual a 1,30 g.

Solución. Al expresar los datos del problema en unidades SI ($P = 8,32 \cdot 10^4$ Pa; $V = 6 \cdot 10^{-4}$ m³; $m = 1,30 \cdot 10^{-3}$ kg; $T = 360$ K) y sustituirlos en la ecuación de Clapeyron — Mendeléiev, hallamos:

$$M = \frac{1,30 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 360}{8,32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4}} = 78,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 78,0 \text{ g/mol}$$

La masa molecular del benceno es igual a 78,0.

Problemas

80. La masa de 200 ml de acetileno en condiciones normales, es igual a 0,232 g. Determinar la masa molar de acetileno.
81. Calcular la masa molar del gas si la masa de 600 ml de éste en condiciones normales es igual a 1,714 g.
82. La masa de 0,001 m³ del gas (0°C, 101,33 kPa) es igual a 1,25 g. Calcular: a) la masa molar del gas; b) la masa de una molécula del gas.
83. La masa de 0,001 m³ del gas en condiciones normales es igual a 0,0021 kg. Determinar la masa molar del gas y su densidad respecto al aire.
84. La densidad del etileno respecto al oxígeno es igual a 0,875. Determinar la masa molecular del gas.
85. La masa de 0,001 m³ de cierto gas en condiciones normales es igual a 0,00152 kg, y la masa de 0,001 m³ de nitrógeno constituye 0,00125 kg. Calcular la masa molecular del gas a partir de: a) su densidad respecto al nitrógeno; b) volumen molar.

En otras unidades R tiene los siguientes valores: 62,76 l·mm de Hg·K⁻¹·mol⁻¹; 1,987 cal·K⁻¹·mol⁻¹.

86. ¿De cuántos átomos se componen las moléculas de mercurio en vapor si la densidad del vapor de mercurio respecto al aire es igual a 6,92?
87. A cierta temperatura, la densidad del vapor de azufre respecto al nitrógeno es igual a 9,14. ¿De cuántos átomos consta la molécula de azufre a esta temperatura?
88. Calcular la masa molar de la acetona si la masa de 500 ml de su vapor a 87°C y la presión de 96 kPa (720 mm de Hg) es igual a 0,93 g.
89. A 17°C y la presión de 104 kPa (780 mm de Hg) la masa de 624 ml de gas es igual a 1,56 g. Calcular la masa molecular del gas.
90. ¿Qué volumen ocupará 1 kg de aire a la temperatura de 17°C y la presión de 101,33 kPa?
91. Un gasómetro de 20 l de capacidad está lleno de un gas. La densidad de este gas respecto al aire es de 0,40, la presión constituye 103,3 kPa (774,8 mm de Hg) y la temperatura es igual a 17°C. Calcular la masa del gas.
92. La masa de un matraz de 750 ml de capacidad lleno de oxígeno a 27°C, es igual a 83,3 g. La masa del matraz vacío constituye 82,1 g. Determinar la presión del oxígeno.
93. Calcular la masa de 1 m³ de aire a 17°C y la presión de 83,2 kPa (624 mm de Hg).

Preguntas para autocontrol

94. ¿Cuál de los hechos enumerados a continuación puede servir de demostración del carácter monoatómico del neón gaseoso; a) el neón no forma compuestos con otros elementos; b) la densidad del neón es dos veces menor que la del gas noble que le sigue, el argón; c) la densidad del neón es casi dos veces menor que la del flúor, el elemento inmediatamente precedente del sistema periódico?
95. ¿A qué es igual la densidad del cloro respecto al aire: a) 2,44; b) 3,0; c) puede determinarse tan sólo por vía experimental?
96. Un óxido gaseoso contiene 30,4% de nitrógeno. En la molécula del óxido entra un átomo de nitrógeno. ¿A qué es igual la densidad del gas respecto al oxígeno: a) 0,94; b) 1,44; c) 1,50?
97. La masa de 2,24 l de gas (las condiciones son normales) es igual a 2,8 g. ¿A qué es igual la masa molecular del gas: a) 14; b) 28; c) 42?
98. La masa del átomo de azufre es dos veces mayor que la del átomo de oxígeno. ¿Se puede, basándose en este

hecho, considerar que la densidad del vapor de azufre respecto al oxígeno es igual a dos: a) se puede; b) no se pueda?

**6. Deducción de las fórmulas químicas.
Cálculos realizados a base
de las fórmulas químicas y ecuaciones**

Las fórmulas de las sustancias indican qué elementos y en qué cantidad entran en su composición. Se diferencian fórmulas empíricas y fórmulas moleculares. La fórmula empírica expresa la composición atómica más simple posible de las moléculas de la sustancia, correspondiente a las relaciones entre las masas de los elementos que forman la sustancia dada. La fórmula molecular indica el número real de los átomos de cada elemento en la molécula (para una sustancia de estructura molecular).

Para deducir la fórmula empírica de una sustancia es suficiente conocer su composición y las masas atómicas de los elementos que forman la sustancia dada.

Ejemplo 1. Hallar la fórmula empírica del óxido de cromo que contiene 68,4% (en masa) de cromo.

Solución. Designemos los números de átomos de cromo y de oxígeno en la fórmula empírica del óxido con x e y , respectivamente. Las masas atómicas de estos elementos son iguales a 52 y 16. Debido a ello, las masas del cromo y del oxígeno en la composición del óxido se relacionan como $52x : 16y$. Según los datos del problema esta relación es igual a 68,4 : 31,6. Por consiguiente,

$52x : 16y = 68,4 : 31,6$, de donde

$$x : y = \frac{68,4}{52} : \frac{31,6}{16} = 1,32 : 1,98$$

Para expresar la relación obtenida por medio de números enteros dividamos ambos de sus términos por el menor de éstos

$$x : y = \frac{1,32}{1,32} : \frac{1,98}{1,32} = 1 : 1,5$$

y, seguidamente, multipliquemos ambos términos de la última relación por dos:

$$x : y = 2 : 3$$

De este modo, la fórmula empírica del óxido de cromo es Cr_2O_3 .

Ejemplo 2. Durante la combustión completa de 2,66 g de cierta sustancia se obtuvo 1,54 g de CO_2 y 4,48 g de SO_2 . Hallar la fórmula empírica de esta sustancia.

Solución. La composición de los productos de combustión demuestra que la sustancia contenía carbono y azufre. Además de estos dos elementos, en su composición podía entrar también oxígeno.

La masa del carbono que formaba parte de la sustancia la hallamos basándonos en la masa de CO_2 formado. La masa molar de CO_2 es igual a 44 g/mol, siendo que 1 mol de CO_2 contiene 12 g de carbono. Hallamos la masa m del carbono contenida en 1,54 g de CO_2 :

$$44 : 12 = 1,54 : m; \quad m = 12 \cdot 1,54 / 44 = 0,42 \text{ g}$$

Al calcular de manera análoga la masa del azufre contenida en 4,48 g de SO_2 , obtenemos 2,24 g.

De este modo, en la sustancia quemada a 0,42 g de carbono les corresponden 2,24 de azufre. Por cuanto la suma de estas dos masas es igual a la masa total de la sustancia consumida (2,66 g), resulta que ésta no contiene oxígeno.

Calculamos la relación entre el número de átomos de carbono (x) y de azufre (y) en la molécula de la sustancia quemada:

$$x : y = \frac{0,42}{12} : \frac{2,24}{32} = 0,035 : 0,070 = 1 : 2$$

Por consiguiente, la fórmula empírica de la sustancia es CS_2 .

Para determinar la fórmula molecular de la sustancia es necesario, además de la composición de dicha sustancia, saber su masa molecular.

Ejemplo 3. Un compuesto gaseoso de nitrógeno con hidrógeno contiene 12,5% (en masa) de hidrógeno. La densidad del compuesto respecto al hidrógeno es igual a 16. Hallar la fórmula molecular de este compuesto.

Solución. Hallamos la relación entre los números de átomos de nitrógeno (x) e hidrógeno (y) en la molécula del compuesto:

$$x : y = \frac{87,5}{14} : \frac{12,5}{1} = 6,25 : 12,5 = 1 : 2$$

La fórmula empírica del compuesto es NH_2 . A esta fórmula le corresponde la masa molecular igual a 16. Hallamos la masa molecular verdadera de la sustancia par-

tiendo de su densidad respecto al hidrógeno:

$$M = 2 \cdot 16 = 32$$

De este modo, la masa molecular verdadera de la sustancia es dos veces mayor que la calculada por su fórmula empírica. Por lo tanto, la fórmula molecular del compuesto es N_2H_4 .

En la ecuación de la reacción química cada fórmula expresa 1 mol de la sustancia correspondiente. Por esta razón, si se conocen las masas molares de las sustancias reaccionantes, se puede determinar, basándose en la ecuación de la reacción, la relación entre las masas de las sustancias que entran en la reacción y que se forman como resultado de su transcurso. Si en la reacción participan sustancias en estado gaseoso, la ecuación de la reacción permite hallar sus relaciones de volumen.

Ejemplo 4. Hallar la masa del ácido sulfúrico necesaria para neutralizar por completo 20 g de hidróxido de sodio.

Solución. La ecuación de la reacción que se verifica es:



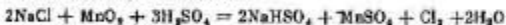
Las masas moleculares de H_2SO_4 y $NaOH$ son iguales a 98 y 40, respectivamente; por consiguiente, sus masas molares constituyen 98 y 40 g/mol. De acuerdo con la ecuación de la reacción, 1 mol de H_2SO_4 reacciona con 2 moles de $NaOH$, es decir,

$$\begin{array}{l} 98 \text{ g de } H_2SO_4 \text{ neutralizan } 80 \text{ g de } NaOH \\ x \text{ g de } H_2SO_4 \quad \quad \quad \cdot \quad 20 \text{ g de } NaOH \end{array}$$

de aquí

$$x = 98 \cdot 20 / 80 = 24,5 \text{ g}$$

Ejemplo 5. El cloro puede obtenerse tratando con ácido sulfúrico la mezcla de MnO_2 y $NaCl$. La reacción se verifica de acuerdo con la ecuación:



¿Qué volumen del cloro (las condiciones son normales) se puede obtener a partir de 100 g de cloruro de sodio?

Solución. De acuerdo con la ecuación de la reacción, a partir de 2 moles de $NaCl$ se obtiene 1 mol de Cl_2 . Al calcular la masa de 2 moles de $NaCl$ (117 g), ajustamos la proporción:

$$\begin{array}{l} 117 \text{ g de } NaCl \text{ dan } 22,4 \text{ l de } Cl_2 \\ 100 \text{ g de } NaCl \quad \cdot \quad x \text{ l de } Cl_2 \end{array}$$

Por consiguiente:

$$x = 22,4 \cdot 100 / 117 = 19,15 \text{ l}$$

Problemas

99. Hallar la fórmula empírica de la sustancia que contiene (en masa) 43,4% de sodio, 11,3% de carbono y 45,3% de oxígeno.
100. Hallar la fórmula empírica de la sustancia en cuya composición entran hidrógeno, carbono, oxígeno y nitrógeno relacionándose sus masas como 1 : 3 : 4 : 7, respectivamente.
101. Hallar la fórmula empírica del óxido de vanadio si se conoce que 2,73 g de óxido contienen 1,53 g de metal.
102. Una sustancia contiene 26,53% (en masa) de potasio, 35,37% de cromo y 38,10% de oxígeno. Hallar la fórmula empírica de esta sustancia.
103. Hallar la fórmula del hidrato cristalino del cloruro de bario si se conoce que 36,6 g de sal, al calcinarla, pierden 5,4 g de su masa.
104. Hallar la fórmula molecular del ácido butírico que contiene 54,5% (en masa) de carbono, 36,4% de oxígeno y 9,1% de hidrógeno si se conoce que la densidad de su vapor respecto al hidrógeno es igual a 44.
105. Hallar la fórmula molecular de la sustancia que contiene 93,75% (en masa) de carbono y 6,25% de hidrógeno si la densidad de esta sustancia respecto al aire es igual a 4,41.
106. Durante la combustión de 4,3 g de un hidrocarburo se formaron 13,2 g de CO_2 . La densidad del vapor del hidrocarburo respecto al hidrógeno es igual a 43. Deducir la fórmula molecular de la sustancia.
107. Durante la combustión completa de la muestra pesada de una sustancia orgánica que contenía bromo y cuya masa era de 1,88 g se obtuvieron 0,88 g de CO_2 y 0,3 g de H_2O . Después de la transformación de la totalidad del bromo contenido en la muestra pesada en bromuro de plata, se obtuvieron 3,76 g de AgBr . La densidad del vapor de la sustancia respecto al hidrógeno es igual a 94. Determinar la fórmula molecular de la sustancia a investigar.
108. Durante la explosión de la mezcla obtenida a partir de un volumen de cierto gas y dos volúmenes de oxígeno se forman dos volúmenes de CO_2 y un volumen de N_2 . Hallar la fórmula molecular del gas.
109. Hallar la fórmula molecular de un compuesto de boro con hidrógeno si la masa de 1 l de este gas es igual a la masa de 1 l de nitrógeno, y el contenido de boro en la sustancia constituye 78,2% (en masa).
110. Calcular la masa del nitrógeno contenido en 1 kg de:

a) nitrato potásico KNO_3 ; b) nitrato amónico NH_4NO_3 ;
c) «Ammono-Phos» $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

111. Calcular el tanto por ciento (en masa) de cada uno de los elementos en los compuestos: a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; b) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; c) H_2SO_4 ; d) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
112. ¿Qué masa del hierro puede obtenerse a partir de 2 g de mena de hierro que contiene 94% (en masa) de Fe_2O_3 ?
113. A la disolución que contenía 10 g de H_2SO_4 se añadieron 9 g de NaOH . ¿Qué reacción tiene la disolución obtenida?
114. La disolución que contiene 34,0 g de AgNO_3 se mezcla con otra conteniendo la misma masa de NaCl . ¿Es que todo el nitrato de plata entrará en reacción? ¿Cuántos gramos de AgCl se han obtenido como resultado de la reacción?
115. Durante la combustión de 3,00 g de antracita se obtuvieron 5,30 l de CO_2 medidos en condiciones normales. ¿Qué porcentaje de carbono (en masa) contiene la antracita?
116. A la disolución que contiene 0,20 moles de FeCl_2 se añadieron 0,24 moles de NaOH . ¿Cuántos moles de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se forman como resultado de la reacción y cuántos moles de FeCl_2 quedan en la disolución?
117. ¿Cuántos litros de gas detonante (las condiciones son normales) se obtienen durante la descomposición de 1 mol de agua por medio de la corriente eléctrica?
118. ¿Qué volumen de acetileno (las condiciones son normales) puede obtenerse por reacción del agua con 0,80 kg de CaC_2 ?
119. ¿Cuántos gramos de NaCl pueden obtenerse a partir de 265 g de Na_2CO_3 ?
120. Al dejar pasar sobre el catalizador una mezcla constituida por 10 moles de SO_2 y 15 moles de O_2 se formaron 8 moles de SO_3 . ¿Cuántos moles de SO_2 y O_2 no han entrado en reacción?
121. Se mezclaron 7,3 g de HCl con 4,0 g de NH_3 . ¿Cuántos gramos de NH_4 se forman? Hallar la masa del gas que queda después de la reacción.
122. ¿Qué volumen del aire se requerirá para quemar 1 m³ de gas que tiene la siguiente composición de volumen: 50% de H_2 , 35% de CH_4 , 8% de CO , 2% de C_2H_4 y 5% de impurezas no combustibles. El tanto por ciento (en volumen) del oxígeno en el aire es igual a 21% (en volumen).
123. Al dejar pasar el vapor de agua sobre el carbón incandescente se obtiene el gas de agua que consta de volú-

- menes iguales de CO y H₂. ¿Qué volumen del gas de agua (las condiciones son normales) puede obtenerse a partir de 3,0 kg de carbón?
124. Durante el calentamiento el carbonato de calcio se descompone en CaO y CO₂. ¿Qué masa de caliza natural la cual contiene 90% (en masa) de CaCO₃ se necesitará para obtener 7,0 g de cal viva?
125. A la disolución que contiene 6,8 g de AlCl₃ se añade otra con 5,0 g de KOH. Determinar la masa del precipitado que se forma.
126. A través de la disolución que contenía 7,4 g de hidróxido de calcio se dejó pasar 3,36 l de dióxido de carbono tomado en condiciones normales. Hallar la masa total de las sales formadas como resultado de la reacción.
127. Calcular la masa del hidrato cristalino Cu(NO₃)₂ · x · 3H₂O obtenido por disolución de 10 g de cobre en ácido nítrico y la subsiguiente evaporación de la disolución.
128. Al tratar 3,90 g de una mezcla de aluminio y su óxido con la disolución de hidróxido de sodio se desprendieron 840 ml de gas medido en condiciones normales. Determinar la composición centesimal (en masa) de la mezcla inicial.
129. 5,10 g de polvo de magnesio parcialmente oxidado fueron tratados con ácido clorhídrico. En este caso se desprendieron 3,74 l de H₂ medidos en condiciones normales. Hallar el tanto por ciento (en masa) de magnesio que contenía la muestra.
130. A partir de 3,4260 g de una muestra pesada de virutas de hierro fundido, después del tratamiento correspondiente, se obtuvieron 0,0998 g de SiO₂. Calcular el contenido centesimal (en masa) de silicio en el hierro fundido analizado.
131. ¿Qué volumen de hidrógeno (las condiciones son normales) se consume para reducir 125 g de MoO₃ a metal?
132. Durante la reacción del ácido clorhídrico con 1,20 g de aleación de magnesio con aluminio se desprendieron 1,42 l de hidrógeno medido a la temperatura de 23°C y la presión de 100,7 kPa. Calcular la composición centesimal (en masa) de la aleación.
133. Para determinar el contenido de NaCl en NaNO₂ técnico 2,00 g de este último se disolvieron en agua añadiendo a la disolución obtenida la disolución de AgNO₃ en exceso. El precipitado formado se lavó y se secó. La masa del precipitado resultó igual a 0,287 g. Hallar la masa de NaCl contenido en la muestra inicial.

Preguntas para autocontrol

134. La fórmula empírica de la hidrazina es NH_2 . ¿Cuál es su fórmula verdadera si la densidad del vapor de este compuesto respecto al aire es igual a 1,1: a) NH_2 ; b) N_2H_4 ; c) N_3H_6 ?
135. La fórmula empírica de un compuesto de carbono con hidrógeno es CH_2 . ¿Cuál es la fórmula verdadera de este compuesto si la masa de 1 l de gas es igual a la de 1 l de nitrógeno: a) C_2H_4 ; b) C_2H_6 ; c) C_4H_8 ?
136. ¿Cuál es la fórmula molecular de un compuesto de nitrógeno con oxígeno si la densidad de este gas respecto al hidrógeno es igual a 15: a) NO ; b) N_2O ; c) NO_2 ?
137. El metal desplaza 16,8 ml de H_2 del ácido (las condiciones son normales). ¿Qué volumen de N_2 es necesario para combinar esta cantidad de hidrógeno en NH_3 : a) 11,2 ml; b) 5,6 ml; c) 8,4 ml?
138. Durante la descomposición de CaCO_3 se desprendieron 11,2 l de CO_2 . ¿A qué es igual la masa de KOH necesaria para combinar en carbonato el gas desprendido: a) 56 g; b) 112 g; c) 28 g?
139. Determinar la reacción del medio en la disolución después de entrar en interacción 90 g de NaOH con 73 g de HCl : a) neutra; b) ácida; c) alcalina.

2. Clases principales de compuestos inorgánicos

Los compuestos inorgánicos pueden clasificarse tanto por la composición, como por las propiedades (características funcionales). En lo que se refiere a la composición estos compuestos, en primer término, se subdividen en *binarios* (de dos elementos) y de elementos múltiples.

A los compuestos binarios pertenecen, por ejemplo, los compuestos de los elementos con el oxígeno (*óxidos*), con los halógenos (*haluros* o *halogenuros*: fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros), con el azufre (*sulfuros*), con el nitrógeno (*nitruros*), con el fósforo (*fosfuros*), con el carbono (*carburos*) y los compuestos de los metales con el hidrógeno (*hidruros*). Las denominaciones de los compuestos binarios se forman de la raíz latina del nombre del elemento más electronegativo añadiéndole el sufijo «uros» (en la palabra «óxidos» el sufijo es «idos»)

y el nombre del elemento menos electronegativo tomado con la preposición «de» (o su forma de adjetivo). Así, por ejemplo, Al_2O_3 se lee como óxido de aluminio (pero OF_2 es fluoruro de oxígeno, puesto que flúor es un elemento más electronegativo que el oxígeno); $NaCl$, cloruro de sodio (o cloruro sódico); CaC_2 , carburo de calcio, etc. Si el elemento menos electronegativo puede encontrarse en diferentes estados de oxidación, entonces, entre paréntesis, con cifras romanas se indica su grado de oxidación; por ejemplo, CO , óxido de carbono(II); CO_2 , óxido de carbono(IV); $FeCl_2$, cloruro de hierro(II). En lugar del grado de oxidación del átomo menos electronegativo en la denominación del compuesto binario se puede señalar, empleando numerales griegos (mono, di, tri, tetra, penta, hexa), el número de átomos del elemento más electronegativo que entran en la composición del compuesto: por ejemplo, CO se lee como monóxido de carbono; CO_2 , dióxido de carbono; $FeCl_3$, tricloruro de hierro; SF_6 , hexafluoruro de azufre.

Una excepción de dicha regla la constituyen los compuestos hidrogenados de los no metales que acusan propiedades de ácidos; sus denominaciones se forman ateniéndose a las reglas adoptadas para los ácidos (véase más adelante).

Entre los compuestos de muchos elementos un grupo importante lo forman los *hidróxidos*, o sea, las sustancias en cuya composición entran los grupos hidroxilo OH y que pueden considerarse como compuestos de los óxidos con el agua. A estos compuestos pertenecen tanto las bases (hidróxidos básicos): $NaOH$, $Ca(OH)_2$, etc., como los ácidos (hidróxidos ácidos): HNO_2 , H_2SO_4 , etc., así como también las sustancias capaces de manifestar tanto las propiedades ácidas, como las básicas (hidróxidos anfóteros). Las denominaciones de los hidróxidos que acusan propiedades de los ácidos se forman de acuerdo con las reglas establecidas para los ácidos (véase más adelante). Los nombres de los hidróxidos básicos se forman de la palabra «hidróxido» añadiendo el nombre del elemento con la preposición «de», después del cual, en el caso de la necesidad, con las cifras romanas entre paréntesis se indica el grado de oxidación del elemento. Por ejemplo, $LiOH$, hidróxido de litio; $Fe(OH)_2$, hidróxido de hierro(II).

Por las características funcionales los compuestos inorgánicos se subdividen en clases en dependencia de las funciones características que éstos cumplen en las reacciones químicas. Así, por ejemplo, los óxidos se clasifican en aquellos que *no forman sales* y en aquellos que *las forman*. Estos últimos, a su vez, se dividen en óxidos básicos, ácidos y anfóteros.

Se denominan *básicos* los óxidos que forman sales al reaccionar con ácidos o con óxidos ácidos. A los óxidos básicos

les corresponden las bases. Por ejemplo, al óxido de calcio CaO le corresponde la base hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$; al óxido de cadmio CdO , el hidróxido de cadmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Se denominan *ácidos* los óxidos que forman sales al reaccionar con bases o con óxidos básicos. Añadiendo de un modo directo o indirecto agua, los óxidos ácidos forman ácidos, por ejemplo, el dióxido de silicio SiO_2 forma el ácido silícico H_2SiO_3 ; el óxido de nitrógeno(V) N_2O_5 , el ácido nítrico HNO_3 .

Los óxidos ácidos pueden obtenerse quitando agua a los ácidos correspondientes; por esta razón los mismos reciben también el nombre de anhídridos de ácidos.

Se denominan *anfóteros* los óxidos que forman sales tanto en las reacciones con ácidos, como con bases. A los óxidos anfóteros pertenecen, por ejemplo, ZnO , Al_2O_3 , SnO , SnO_2 , PbO , Cr_2O_3 .

Los óxidos que no forman sales no reaccionan ni con ácidos, ni con bases. A éstos pertenecen el óxido de nitrógeno(I) N_2O , el óxido de nitrógeno(II) NO , etc.

Existen unos compuestos de elementos con oxígeno que por su composición pertenecen a la clase de óxidos, pero por su estructura y propiedades son sales. Éstos son los llamados peróxidos.

Se denominan *peróxidos* las sales del peróxido de hidrógeno H_2O_2 , por ejemplo, Na_2O_2 , CaO_2 . La particularidad característica de la estructura de estos compuestos es la presencia en ésta de dos átomos de oxígeno enlazados entre sí (el «puente de oxígeno»): $-\text{O}-\text{O}-$.

Una clase importante de compuestos inorgánicos que se destaca por sus características funcionales la constituyen los ácidos. Desde las posiciones de la teoría de la disociación electrolítica a los ácidos pertenecen las sustancias capaces de disociarse en la disolución con la formación de iones hidrógeno. Desde el punto de vista de la teoría protolítica (protónica) de los ácidos y las bases el nombre de ácidos lo llevan las sustancias que pueden ser donadores (dadores) de protones, es decir, son capaces de ceder el ion hidrógeno.

La propiedad característica de los ácidos es su capacidad de reaccionar con bases y con óxidos básicos y anfóteros formándose sales, por ejemplo:



Según la presencia de oxígeno en su composición los ácidos se dividen en *ozácidos*, o sea, aquellos que contienen

oxígeno (por ejemplo, H_2SO_4 , HNO_3) e *hidrácidos*, o sea, aquellos que no lo contienen (por ejemplo, HBr , H_2S). Por el número de átomos de hidrógeno contenidos en la molécula del ácido y susceptibles de sustituirse por los átomos de metal se diferencian ácidos monobásicos (por ejemplo, cloruro de hidrógeno HCl , ácido nítrico HNO_3), dibásicos (ácido sulfuroso H_2SO_3 , ácido carbónico H_2CO_3), tribásicos (ácido ortofosfórico H_3PO_4), etc. Otro nombre para estos ácidos es monopróticos, dipróticos, etc.

Las denominaciones de los ácidos derivan del elemento que forma el ácido. Cuando se trata de los hidrácidos, al nombre del elemento (o del grupo de elementos, por ejemplo, CN) que forma el ácido se añade el sufijo «hidrico», por ejemplo: HF , ácido fluorhídrico; H_2S , ácido sulfhídrico; HCN , ácido cianhídrico.

Los nombres de los oxácidos dependen del grado de oxidación del elemento formador del ácido. Cuando un elemento forma dos oxácidos, el derivado del óxido superior lleva el sufijo «ico», y el correspondiente al óxido inferior, el sufijo «oso», por ejemplo: HNO_3 , ácido nítrico; HNO_2 , ácido nitroso; H_2SO_4 , ácido sulfúrico; H_2SO_3 , ácido sulfuroso. Cuando los oxácidos de un elemento son más de dos, entonces se recurre, además, a los prefijos «hipo» y «per» para designar el grado de oxidación inferior y superior, respectivamente, dejando los sufijos «ico» y «oso» para indicar los grados de oxidación intermedios. De ejemplo característico para explicar lo expuesto pueden servir los oxácidos del cloro: $HClO$, ácido hipocloroso; $HClO_2$, ácido cloroso; $HClO_3$, ácido clórico; $HClO_4$, ácido perclórico.

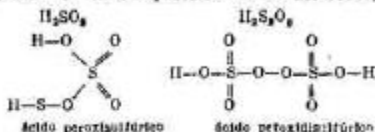
Si un elemento, encontrándose en un mismo grado de oxidación, forma varios ácidos cada uno de los cuales contiene un solo átomo del elemento dado en la molécula (por ejemplo, HPO_3 y H_2PO_4), a la denominación del ácido que contiene el menor número de átomos de oxígeno se añade el prefijo «meta», y el nombre del ácido con el mayor número de átomos de oxígeno recibe el prefijo «orto» (HPO_3 , ácido metafosfórico; H_2PO_4 , ácido ortofosfórico).

Si la molécula del ácido contiene dos átomos del elemento formador de dicho ácido, entonces, delante de su denominación se pone el prefijo numeral «di», por ejemplo: $H_4P_2O_7$, ácido difosfórico; $H_2S_2O_7$, ácido disulfúrico*.

Los ácidos que contienen en su composición el grupo de átomos $-O-O-$ pueden considerarse como derivados del

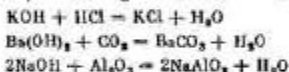
* Para estos ácidos se emplean también los nombres de ácido pirofosfórico y ácido piro-sulfúrico, respectivamente (*N. de la T.*).

peróxido de hidrógeno. Dichos ácidos llevan el nombre de *perácidos* (o, simplemente, *perácidos*). En el caso de necesidad, después del prefijo «peroxi» se añade otro prefijo numeral indicando el número de átomos del elemento formador de ácido que entran en la composición de la molécula, por ejemplo:

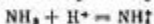


Otra clase importante de los compuestos inorgánicos que se caracteriza por las propiedades comunes la forman las bases. De acuerdo con la teoría de la disociación electrolítica a esta clase pertenecen sustancias capaces de disociarse en la disolución formando iones hidroxilo, es decir, hidróxidos básicos.

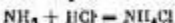
La propiedad característica de las bases es su capacidad de reaccionar con ácidos, así como con óxidos ácidos o anfóteros, dando lugar a la formación de sales, por ejemplo:



Desde el punto de vista de la teoría protolítica (protónica) se consideran como bases las sustancias que pueden ser aceptores de protones, es decir, son susceptibles de aceptar el ion hidrógeno. Partiendo de estas posiciones se deben incluir entre las bases no sólo los hidróxidos básicos, sino también algunas otras sustancias, por ejemplo, amoníaco cuya molécula puede aceptar el protón formando el ion amonio:



En efecto, el amoníaco, a semejanza de los hidróxidos básicos es capaz de reaccionar con ácidos formando sales:



Según sea el número de protones que pueden unirse a la base se diferencian bases monácidas (por ejemplo, LiOH , KOH , NH_3), diácidas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$), etc.

Los hidróxidos anfóteros son capaces de disociarse en las disoluciones acuosas por el tipo de ácidos (con la formación de cationes hidrógeno) y por el tipo de bases (con la formación de aniones hidroxilo): éstos pueden ser tanto dadores como aceptores de protones. Esta es la razón de que los hidróxidos

anfóteros forman sales al reaccionar con ácidos, por una parte, y con bases, por otra. En las reacciones con ácidos dichos hidróxidos acusan las propiedades básicas, y en las reacciones con bases, las propiedades de ácidos:



A los hidróxidos anfóteros pertenecen, por ejemplo, Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Cr(OH)_3 .

Las sales pueden considerarse como productos de sustitución total o parcial de los átomos de hidrógeno en la molécula de ácido por los átomos de metal, o bien, como productos de sustitución total o parcial de los grupos hidroxilo en la molécula de hidróxido básico por los radicales ácidos. Durante la plena sustitución de los átomos de hidrógeno en la molécula de ácido se forman *sales normales*, y si la sustitución no es total se forman *sales ácidas*. Las sales ácidas se forman por los ácidos polibásicos.

Cuando la sustitución de los grupos hidroxilo por los radicales ácidos en la molécula de un hidróxido básico es parcial se forman *sales básicas*. Las sales básicas pueden formarse tan sólo por los hidróxidos poliácidos.

Las sales ácidas se producen en aquellos casos en que durante la reacción de los ácidos con bases la cantidad de base tomada es insuficiente para formar la sal normal, por ejemplo:



Las sales básicas se forman en los casos en que la cantidad tomada de ácido es insuficiente para formar la sal normal, por ejemplo:



En las denominaciones de las sales debe figurar tanto el nombre del anión del ácido correspondiente, como el del catión (este último se agrega mediante la preposición «de» o en forma de adjetivo, por ejemplo, cloruro sódico, sulfato de cobre, etc.). El grado de oxidación del metal que forma el catión se indica, en el caso de necesidad, con cifras romanas entre paréntesis o por medio del sufijo correspondiente, por ejemplo: FeS , sulfuro de hierro(II), o bien, sulfuro ferroso.

Los nombres de las sales de los hidrácidos se forman sustituyendo el sufijo «hídrico» en las denominaciones de los ácidos correspondientes por el sufijo «uro». Por ejemplo, las sales NaBr , PbS , KCN se denominan bromuro de sodio, sulfuro de plomo y cianuro potásico, respectivamente.

Los nombres de los aniones de los oxácidos derivan de los de los ácidos correspondientes sustituyendo los sufijos

icos por estos y estos por estos (debe tenerse en cuenta que los prefijos de los ácidos no sufren alteración). Por ejemplo, las sales del ácido sulfúrico se denominan sulfatos; del crómico, cromatos; del sulfuroso, sulfitos; del nitroso, nitritos; del hipocloroso HOCl, hipocloritos, etc.

Si la molécula del ácido contiene dos átomos del elemento formador del ácido, entonces, al nombre del anión se le añade el prefijo numeral *di*. Por ejemplo, las sales del ácido disulfúrico $H_2S_2O_7$, se denominan disulfatos; las del ácido difosfórico $H_4P_2O_7$, difosfatos.

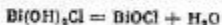
Los nombres de los aniones de los peroxiácidos se forman añadiendo el prefijo *peroxi*. De este modo, las sales del ácido peroxisulfúrico H_2SO_5 , se denominan peroxisulfatos, y las del ácido peroxidisulfúrico $H_2S_2O_8$, peroxidisulfatos.

En el Apéndice (tabla 4) se dan los nombres de los ácidos más importantes y de sus sales.

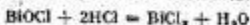
Las denominaciones de las sales ácidas se forman de la misma manera que las de las normales, pero en este caso se añade el prefijo *hidro* que indica la presencia de átomos no sustituidos de hidrógeno, con la particularidad de que el número de dichos átomos no sustituidos se designa con los numerales griegos (*di*, *tri*, etc.). Por ejemplo, $Ba_2(HCO_3)_2$ es hidrocarbonato de bario; NaH_2AsO_4 , dihidroortoarseniato de sodio; $LiHS$, hidrosulfuro de litio.

Los nombres de las sales básicas también se forman a semejanza de los de las sales normales, pero añadiendo en este caso el prefijo *hidroxi* (que indica la presencia de grupos hidroxilo no sustituidos), o la palabra *básico*. Así, por ejemplo, la sal $FeOHCl$ lleva el nombre de hidroxiclорuro de hierro(II) o de cloruro básico de hierro(II); $(NiOH)_2SO_4$ es hidroxisulfato de níquel(II) o sulfato básico de níquel(II); $Al(OH)_2NO_3$, dihidroxinitrato de aluminio.

En algunos casos la formación de la sal básica viene acompañada del desprendimiento de agua, por ejemplo:



Las sales que se producen en este caso (*oxisales*) no contienen grupos hidroxilo, pero conservan las propiedades de las sales básicas, en particular, la capacidad de reaccionar con ácidos formando sales normales:



Las denominaciones de los cationes que contienen oxígeno y que entran en la composición de las oxisales (BiO^+ , SbO^+ , UO_2^{2+} , etc.) se forman de la raíz latina del nombre del metal añadiendo el sufijo *ilo*: BiO^+ , bismutilo; SbO^+ , estibilo

(o antimonilo); UO_2^{2+} , uranilo. En corresponde ncia con lo expuesto, BiOCl lleva el nombre de cloruro de bismutillo, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, nitrato de uranilo, etc.

Problemas

140. Escribir las fórmulas de los anhídridos de los ácidos indicados: H_2SO_4 ; H_3BO_3 ; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; HOCl ; HMnO_4 .
141. Escribir las fórmulas de los óxidos correspondientes a los hidróxidos indicados: H_2SiO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3AsO_4 , H_2WO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
142. Ajustar las ecuaciones de las reacciones con cuya ayuda pueden llevarse a cabo las transformaciones indicadas:
 $\text{Ba} \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$
 $\text{Mg} \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MgCl}_2$
143. Escribir las ecuaciones de las reacciones con cuya ayuda se pueden llevar a cabo las siguientes transformaciones:
 $\text{Zn} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2$; $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HNO}_2$; $\text{Cu} \rightarrow \text{CuS}$
144. ¿Cuáles de los gases mencionados entran en reacción química con una disolución de álcali: HCl , H_2S , NO_2 , N_2 , Cl_2 , CH_4 , SO_2 , NH_3 ? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.
145. ¿Qué sales se pueden obtener disponiendo de CuSO_4 , AgNO_3 , K_2PO_4 , BaCl_2 ? Escribir las ecuaciones de las reacciones y nombrar las sales obtenidas.
146. Nombrar los siguientes compuestos: K_2O_2 , MnO_2 , BaO_2 , MnO , CrO_2 , V_2O_5 .
147. ¿De qué modo se demuestra el carácter anfótero de ZnO , Al_2O_3 , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$?
148. ¿Se pueden realizar en las disoluciones las reacciones señaladas a continuación?
 $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CuCl}_2$
 $\text{FeS} + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{S}$
 $\text{AgCl} + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{KCl}$
 Dar una respuesta motivada.
149. ¿Es posible obtener una disolución que contenga simultáneamente: a) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y HCl ; b) CuCl_2 y Na_2CO_3 ; c) NaCl y AgNO_3 ; d) KCl y NaNO_3 ? Señalar cuáles de las combinaciones son imposibles y por qué.
150. ¿Cuáles de los ácidos enumerados forman sales ácidas: HI , H_2Se , H_2SeO_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COOH ?
151. ¿Qué ácidos pueden obtenerse por reacción directa de los óxidos con el agua: P_2O_3 , CO_2 , N_2O_3 , NO_2 , SO_2 ?

152. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas a continuación reaccionará el ácido clorhídrico: N_2O_5 , $Zn(OH)_2$, CaO , $AgNO_3$, H_3PO_4 , H_2SO_4 ? Ajustar las ecuaciones de las reacciones.
153. ¿Cuáles de las sustancias señaladas reaccionan con el hidróxido de sodio: HNO_3 , CaO , CO_2 , $CuSO_4$, $Cd(OH)_2$, P_2O_5 ? Ajustar las ecuaciones de las reacciones.
154. Escribir las ecuaciones de las reacciones que ponen de manifiesto las propiedades principales de FeO , Cs_2O , HgO , Bi_2O_3 .
155. Escribir las ecuaciones de las reacciones que demuestran el carácter ácido de SeO_2 , SO_2 , Mn_2O_7 , P_2O_5 , CrO_3 .
156. Ajustar las ecuaciones de las reacciones de obtención del cloruro de magnesio: a) por acción de un ácido sobre un metal; b) por acción de un ácido sobre una base; c) por acción de una sal sobre otra sal.
157. Ajustar las ecuaciones de las reacciones entre los ácidos y las bases que dan lugar a la formación de las sales: $NaNO_3$, $NaHSO_4$, Na_2HPO_4 , K_2S , $Fe_2(SO_4)_3$.
158. ¿Qué sustancias pueden obtenerse al reaccionar un ácido con una sal? ¿Un ácido con una base? ¿Una sal con otra sal? Aducir ejemplos de las reacciones.
159. Calcular las fórmulas de las sales normales y ácidas del potasio y del calcio formadas: a) por el ácido carbónico; b) por el ácido arsenioso.
160. Nombrar las sales: $SbONO_2$, $[Fe(OH)_2]_2CrO_4$, $(AlOH)SO_4$, $Cd(HS)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$.
161. ¿En las reacciones de qué sustancias pueden obtenerse el dihidroortoantimoniato de sodio, el metacromito de sodio, el hidroortoarseniato de potasio y el hidroxisulfato de aluminio (sulfato básico de aluminio)? Ajustar las ecuaciones de las reacciones.
162. Escribir las ecuaciones de las reacciones de formación de $Mg_3P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $Ba(NO_3)_2$ como resultado de la interacción: a) de los óxidos básico y ácido; b) de una base y un óxido ácido; c) de un óxido básico y un ácido; d) de una base y un ácido.
163. Escribir las ecuaciones de las reacciones con cuya ayuda, en el laboratorio, se pueden obtener las siguientes sustancias: a) el cloruro de hidrógeno; b) el sulfuro de plomo; c) el sulfato de bario; d) el ortofosfato de plata; e) el hidróxido de hierro(III); f) el nitrato de cobre(II).
164. Nombrar las sales: a) $Zn(NO_3)_2$; b) $NaHSbO_4$; c) $K_2H_2P_2O_7$; d) $Al(OH)_2NO_3$; e) $CsCrO_4$; f) K_3AsO_4 ; g) $Na_2Cr_2O_7$; h) $Ba(HSO_3)_2$; i) $CrOHSO_4$; j) $(CuOH)_2CO_3$; k) $NaHS$.

Preguntas para autocontrol

165. ¿Cuáles de los hidróxidos señalados pueden producir sales básicas: a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; c) LiOH ; d) $\text{Al}(\text{OH})_3$; e) KOH ?
166. ¿Anhídrido de qué ácido es P_2O_5 : a) del ácido fosforoso; b) del ácido difosfórico; c) del ácido ortofosfórico?
167. ¿Anhídrido de qué ácido puede considerarse Cl_2O_7 : a) del ácido perclórico; b) del ácido clórico; c) del ácido hipocloroso?
168. ¿Cuáles de los compuestos citados pertenecen a los peróxidos: a) NO_2 ; b) K_2O_2 ; c) BaO_2 ; d) MnO_2 ?
169. En la reacción de neutralización del hidróxido de potasio con el ácido ortoarsénico la masa equivalente de este último resultó ser igual a 142 g/mol. ¿Qué sal se formó en este caso: a) ortoarseniato de potasio; b) hidroortoarseniato de potasio; c) dihidroortoarseniato de potasio?
170. ¿Qué fórmula corresponde al ácido mangánico: a) HMnO_4 ; b) H_2MnO_4 ; c) H_3MnO_4 ?
171. ¿Cuál de las fórmulas corresponde al clorato de bario: a) BaCl_2 ; b) $\text{Ba}(\text{OCl})_2$; c) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$; d) $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$?
172. ¿Qué nombre corresponde a la sal $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$: a) hidrocarbonato de cobre; b) hidroxicarbonato de cobre(II); c) dihidroxicarbonato de cobre(II)?
173. ¿Qué sal se forma durante la reacción de 1 mol de hidróxido de cinc y 2 moles de ácido ortofosfórico: a) ortofosfato de cinc; b) dihidroortofosfato de cinc; c) hidroxioortofosfato de cinc (ortofosfato básico de cinc); d) hidroortofosfato de cinc?
174. ¿Qué reacción conducirá a la obtención de una sal normal a partir del cloruro básico de magnesio: a) $\text{MgOHCl} + \text{NaOH}$; b) $\text{MgOHClO}_2 + \text{NaOH}$; c) $\text{MgOHClO}_3 + \text{HCl}$; d) $\text{MgOHCl} + \text{HCl}$?

3. Estructura del átomo. Radiactividad

1. Estructura electrónica de los átomos. Propiedades de los elementos en función de la estructura de sus átomos

Durante la solución de los problemas relacionados con la estructura electrónica de los átomos se debe partir del hecho de que cualquier estado estable del electrón en el átomo viene carac-

terizado por los valores determinados de los números cuánticos n , l , m y s . El estado del electrón en el átomo que corresponde a los valores determinados de los números cuánticos n , l y m se denomina *orbital electrónico atómico*.

Cada orbital atómico (OA) se caracteriza por una distribución determinada, en el espacio, de la función de onda ψ cuyo cuadrado determina la probabilidad de detectar el electrón en la región correspondiente del espacio. Los orbitales atómicos a los cuales corresponden los valores de l iguales a 0; 1; 2 y 3 se denominan orbitales s , p , d y f , respectivamente. En los esquemas gráficos de la estructura electrónica de los

átomos cada orbital se designa con el símbolo \square

De conformidad con el principio de exclusión de Pauli, en el átomo no pueden existir los electrones que se caracterizan por los conjuntos iguales de los números cuánticos. De lo expuesto se infiere que cada orbital atómico puede estar ocupado no más que por dos electrones, con la particularidad de que los números cuánticos de espín deben ser diferentes lo que, en

forma simbólica, se designa como $\uparrow\downarrow$

Al estado estable (no excitado) de un átomo multieletrónico le corresponde tal distribución de los electrones por los orbitales atómicos para la cual la energía del átomo es mínima. Esta es la causa de que los orbitales atómicos se completan en orden de incremento consecutivo de sus energías (en este caso no debe infringirse el principio de exclusión de Pauli). El orden en que los electrones llenan los orbitales atómicos se determina por las reglas de Klechkovski las cuales toman en consideración la dependencia de la energía del orbital respecto a los valores tanto del número cuántico principal (n), como del número cuántico orbital (l). De acuerdo con estas reglas los orbitales atómicos se llenan de electrones en orden del aumento consecutivo de la suma $n + l$ (la 1ª regla de Klechkovski), y para valores iguales de esta suma, en orden del incremento consecutivo del número cuántico principal n (la 2ª regla de Klechkovski).

Ejemplo 1. ¿Qué subnivel se llena de electrones en el átomo después de haberse completado el subnivel $4p$?

Solución. Al subnivel $4p$ le corresponde la suma de $n + l$ igual a $4 + 1 = 5$. Por la misma suma de $n + l$ se caracterizan los subniveles $3d$ ($3 + 2 = 5$) y $5s$ ($5 +$

+ 0 = 5). Sin embargo, al estado 3d le corresponde un valor de n ($n = 3$) menor que al estado 4p; en consecuencia, el subnivel 3d se completará antes que el subnivel 4p. Por consiguiente, después de haberse completado el subnivel 4p se llenará el subnivel 5s al cual corresponde un valor de n en una unidad mayor ($n = 5$).

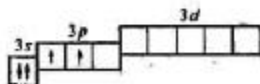
Ejemplo 2. ¿Qué subnivel se llenará después del subnivel 4s?

Solución. Al subnivel 4s le corresponde la suma de $n + l = 4 + 0 = 4$. Por la misma suma de $n + l$ se caracteriza el subnivel 3p, pero la completación de este subnivel precede a la del subnivel 4s, por cuanto a este último le corresponde un valor mayor del número cuántico principal. A raíz de ello, después del subnivel 4s se completará el subnivel con la suma de $n + l = 5$, con la particularidad de que de todas las combinaciones posibles de $n + l$ correspondientes a esta suma ($n = 3, l = 2; n = 4, l = 1; n = 5, l = 0$) se realizará como primera la combinación con el valor mínimo del número cuántico principal, es decir, tras el subnivel 4s se llenará el subnivel 3d.

La disposición de los electrones por los orbitales atómicos dentro de los límites de un subnivel energético se determina por la regla de Hund, de acuerdo con la cual a la energía mínima del átomo le corresponde tal distribución de los electrones por los orbitales atómicos del subnivel dado para la cual el valor absoluto del espín total del átomo es máximo; para cualquier otra disposición de los electrones el átomo se encontrará en estado de excitación, es decir, se caracterizará por una energía más alta.

Ejemplo 3. Componer la fórmula electrónica del átomo de silicio y el esquema gráfico de completación por los electrones de los orbitales de valencia de este átomo en los estados normal y excitado.

Solución. Componemos la fórmula electrónica del átomo de silicio. Esta es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. En este átomo los orbitales de valencia son los de la capa electrónica exterior (tercera), es decir, 3s, 3p y los orbitales no completos, 3d. Desde el punto de vista gráfico el esquema de completación por los electrones de estos orbitales tiene el siguiente aspecto:

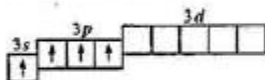


Aquí, la distribución de los electrones en el subnivel $3p$ se muestra en correspondencia con la regla de Hund: el espín total del átomo tiene en este caso el valor máximo (1). Otras distribuciones posibles de los electrones en el subnivel $3p$, por ejemplo



corresponden al valor cero del espín total del átomo y, por consiguiente, al estado de excitación del átomo.

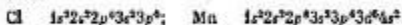
Con el consumo de cierta energía uno de los electrones $3s$ del átomo de silicio puede trasladarse al orbital vacante $3p$; en este caso la energía del átomo crece, de modo que la configuración electrónica que aparece ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2$) también corresponde a uno de los estados posibles de excitación del silicio:



Se llaman *análogos electrónicos* los elementos en los cuales los electrones valencia estén dispuestos en los orbitales que se describen por una fórmula común para todos los elementos. En el sistema periódico de los elementos los análogos electrónicos entran en la composición de un mismo subgrupo.

Ejemplo 4. ¿Por qué razón el cloro y el manganeso se disponen en un mismo grupo del sistema periódico de los elementos? ¿Por qué éstos se disponen en diferentes subgrupos?

Solución. Las configuraciones electrónicas de los átomos son:



Los electrones valencia del cloro son $3s^2 3p^4$, y del manganeso, $3d^5 4s^2$; de este modo, dichos elementos no son análogos electrónicos y no deben disponerse en un mismo subgrupo. Sin embargo, en los orbitales de valencia de los átomos de estos elementos se encuentra igual número de electrones, a saber, 7. Por eso, ambos elementos se disponen en un mismo grupo, el séptimo, del sistema periódico, pero en diferentes subgrupos.

Se llama *energía de ionización* la energía que se debe invertir para arrancar el electrón al átomo transformando a éste último en un ion cargado positivamente. La energía de ionización

zación se expresa, generalmente, en electronvoltios (eV)*.

La energía de ionización puede determinarse bombardeando los átomos con los electrones acelerados en el campo eléctrico. La diferencia de potencial mínima a la cual la velocidad del electrón llega a ser suficiente para la ionización de los átomos se denomina *potencial de ionización* de los átomos del elemento dado. El potencial de ionización (I) expresado en voltios (V) es numéricamente igual a la energía de ionización (E) expresada en electronvoltios.

Al invertir suficiente energía es posible eliminar del átomo dos, tres y más electrones. El primer potencial de ionización corresponde a la energía de desprendimiento del primer electrón; el segundo, a la de desprendimiento del segundo electrón, etc.

A medida del desprendimiento consecutivo de los electrones a partir del átomo la carga positiva del ion que se forma incrementa. Esta es la razón de que para hacer desprenderse cada subsiguiente electrón se requiere mayor consumo de energía, de modo que los potenciales consecutivos de ionización del átomo ($I_1, I_2, I_3 \dots$) incrementan. Este hecho se pone evidente en el ejemplo de los átomos de berilio, boro y carbono:

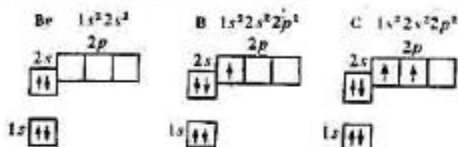
	Be	B	C
I_1	9,3	8,3	11,3
I_2	18,2	25,2	24,4
I_3	253,9	37,9	47,9

El potencial de ionización se acrecienta con especial brusquedad al arrancar un electrón con el número cuántico principal menor que el del electrón antecedente. Así, en el caso del berilio Be ($1s^2 2s^2$) la diferencia entre I_1 e I_2 es mucho menor que entre I_2 e I_3 . Esta circunstancia está relacionada con el mayor gasto de energía para la separación del tercer electrón el cual, a diferencia de los dos anteriores, se encuentra a una distancia más próxima del núcleo.

En igualdad de las demás condiciones el potencial de ionización es tanto mayor cuanto mayor es la carga del núcleo y menor el radio del átomo o del ion. Desde este punto de vista, en el período, con el crecimiento de la carga del núcleo, debe observarse la tendencia al aumento del potencial de ionización (durante el desprendimiento del electrón con el mismo número cuántico principal). En efecto, los valores de I_1 e I_2 para Be son menores que los valores correspondientes para C.

* 1 eV corresponde a la energía de ionización de 96,48 kJ/mol.

Pero el potencial de ionización depende, además, de la configuración electrónica del átomo o del ion. En particular, los subniveles llenos por completo o a la mitad acusan una estabilidad elevada. De la comparación de las configuraciones electrónicas de los átomos examinados



se infiere que la configuración electrónica más estable es la del átomo de Be (el subnivel $2s$ lleno por completo); por lo tanto, en su ionización se invierte una energía elevada. Tratóndose del boro, a pesar del crecimiento de la carga del núcleo, el desprendimiento del electrón $2p$ requiere menor gasto de energía que el del electrón $2s$ del átomo de berilio.

Problemas

175. ¿Cuántos valores del número cuántico magnético son posibles para los electrones del subnivel de energía cuyo número cuántico orbital es $l = 2$? $l = 3$?
176. ¿Qué cantidad máxima de electrones puede contener el átomo en una capa electrónica cuyo número cuántico principal $n = 4$?
177. Determinar basándose en la regla de Klechkovski la secuencia de completación de los orbitales electrónicos que se caracterizan por la suma de $n + l$: a) igual a 5; b) igual a 6; c) igual a 7.
178. Señalar el número atómico del elemento para el cual: a) termina la completación por los electrones de los orbitales $4d$; b) comienza la completación del subnivel $4p$.
179. ¿Qué subnivel se llena en los átomos después del $5s$?
180. ¿En qué elemento comienza a llenarse el subnivel $4f$? ¿En qué elemento finaliza la completación de este subnivel?
181. ¿Qué subnivel se llena en los átomos después de haber terminado la completación del subnivel $5p$? ¿Después de haber terminado la completación del subnivel $5d$?
182. Escribir las fórmulas electrónicas de los átomos de los elementos con la carga del núcleo igual a: a) 8; b) 13; c) 18; d) 23; e) 53; f) 63; g) 83. Trazar esquemas gráficos de la completación de los orbitales de valencia de estos átomos por los electrones.

183. Entre las configuraciones electrónicas citadas a continuación indicar las imposibles y explicar la causa de la imposibilidad de su realización: a) $1p^5$; b) $3p^6$; c) $3s^2$; d) $2s^2$; e) $2d^5$; f) $5d^2$; g) $3f^{12}$; h) $2p^4$; i) $3p^7$.
184. ¿Cuántos orbitales $3d$ vacantes tienen los átomos excitados de: a) Cl; b) V; c) Mn?
185. ¿Cuántos electrones no apareados contienen los átomos no excitados de: a) B; b) S; c) As; d) Cr; e) Hg; f) Eu?
186. Componer esquemas electrónicos gráficos de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . ¿Con qué se puede explicar la especial estabilidad de la configuración electrónica del ion Fe^{3+} ?
187. Señalar las particularidades de las configuraciones electrónicas de los átomos de cobre y de cromo. ¿Cuántos electrones $4s$ contienen los átomos no excitados de estos elementos?
188. La estructura de la capa electrónica de valencia del átomo de un elemento se expresa por la fórmula: a) $5s^25p^4$; b) $3d^44s^1$. Determinar el número atómico y el nombre del elemento.
189. La estructura electrónica del átomo se define por la fórmula $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$. ¿Qué elemento es éste?
190. Escribir las fórmulas electrónicas de los iones: a) Sn^{2+} ; b) Sn^{4+} ; c) Mn^{2+} ; d) Cu^{2+} ; e) Cr^{3+} ; f) S^{2-} .
191. ¿En los elementos de qué períodos los electrones de la capa externa se caracterizan por el valor de $n + l = 5$?
192. Enumerar los análogos electrónicos entre los elementos del grupo VI del sistema periódico de los elementos. Escribir en forma general las fórmulas electrónicas de los subniveles electrónicos de valencia de los átomos de estos elementos.
193. ¿En qué se funda el hecho de que el cromo y el azufre, el fósforo y el vanadio se disponen en un mismo grupo del sistema periódico? ¿Por qué se alojan en diferentes subgrupos?
194. ¿Por qué el cobre tiene menor volumen atómico que el potasio dispuesto en el mismo grupo y en el mismo período?
195. Para el átomo de carbono los valores de los potenciales de ionización consecutivos constituyen (en V): $I_1 = 11,3$; $I_2 = 24,4$; $I_3 = 47,9$; $I_4 = 64$; $I_5 = 392$. Explicar: a) el curso de variación de los potenciales de ionización; b) a qué se debe el salto brusco durante la transición desde I_4 hacia I_5 .
196. Las energías de ionización de los átomos de los gases nobles constituyen (en eV): para He, 24,6; Ne, 21,6;

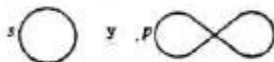
Ar, 15,8; Kr, 14,0; Xe, 12,1; Rn, 10,8. Explicar el curso de variación de la energía de ionización en este subgrupo.

197. Los valores de los primeros potenciales de ionización de los elementos del I grupo del sistema periódico de los elementos son iguales, respectivamente, a (en V): 5,4 para Li; 3,9 para Cs; 7,7 para Cu; 9,2 para Ag. Indicar: a) en los elementos de qué subgrupo del I grupo las propiedades metálicas se expresan más ostensiblemente; b) con qué se puede explicar el diferente curso de variación de los valores de los potenciales de ionización en los subgrupos.
198. ¿Es igual la energía de ionización del átomo de cesio y del átomo de litio en el cual el electrón valencia está excitado previamente al subnivel $6s$? Argumentar la respuesta.
199. ¿Cómo varía con el aumento del número atómico el valor del primer potencial de ionización para los elementos del segundo período? ¿Cómo se puede explicar que el primer potencial de ionización del átomo de Be es mayor que el de los átomos de Li y B?
200. Explicar el curso de variación de la energía de ionización (en eV) en la serie Mg — Al — Si:

	Mg	Al	Si
I_1	7,6	6,0	8,2
I_2	15,0	18,8	16,3
I_3	80,1	28,4	33,5

Preguntas para autocontrol

201. ¿Cuál es el sentido físico de los orbitales atómicos que se suelen representar así:



a) superficie de igual densidad electrónica dentro de la cual se encierra una parte arbitraria de la nube electrónica; b) trayectoria del movimiento del electrón; c) superficie dentro de la cual está encerrada la nube electrónica; d) superficie de igual densidad electrónica dentro de la cual está comprendida una parte determinada de la nube electrónica?

202. ¿Cómo depende la energía del electrón en un átomo multielectrónico del número cuántico orbital siendo constante el valor del número cuántico principal: a) au-

menta con el incremento de l ; b) disminuye con el incremento de l ; c) queda invariable?

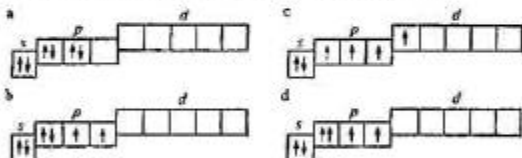
Debido a que: 1) las dimensiones de la nube electrónica se determinan tan sólo por el valor del número cuántico principal (n); 2) para un mismo valor de n los electrones con el mayor valor de l se apantallan más completamente por los electrones internos; 3) con el aumento de l crece el grado de degeneración del subnivel.

203. ¿Cómo varían los valores de los primeros potenciales de ionización en la serie de los elementos Li, Be, B, C, N, O, F, Ne: a) aumentan; b) disminuyen; c) varían de un modo irregular, pero tienen la tendencia al incremento?

204. ¿Para cuál de los átomos el primer potencial de ionización es más alto, para el berilio o para el boro: a) para Be; b) para B?

Debido a que: 1) durante la transición del Be al B aumenta la carga del núcleo; 2) las configuraciones electrónicas con el subnivel lleno por completo poseen estabilidad elevada; 3) durante la transición del Be al B disminuyen las dimensiones del átomo.

205. ¿Cuál de las configuraciones electrónicas representadas del estado normal del átomo resulta correcta:



Debido a que: 1) en los casos ... resulta infringida la regla de Hund; 2) en los casos ... resulta infringido el principio de exclusión de Pauli; c) en los casos ... la energía del átomo no es mínima.

2. Estructura de los núcleos atómicos. Radiactividad. Reacciones nucleares

Los símbolos químicos insertados en este apartado no designan los átomos de los elementos, sino sus núcleos. El índice inferior señala la carga del núcleo que coincide numéricamente con el número del elemento en el sistema periódico de los elementos, y el superior, indica el número de masa A que representa la suma $Z + N$, donde Z es el número de protones (p) en el núcleo

que determina la carga del núcleo, y N , el número de neutrones (n) en el núcleo. Los núcleos de todos los átomos del elemento dado tienen igual carga, es decir, contienen el mismo número de protones; el número de neutrones puede ser distinto.

Los átomos que poseen una misma carga del núcleo, pero números de masa diferentes se denominan *isótopos* (por ejemplo, $^{35}_{17}\text{Cl}$ y $^{37}_{17}\text{Cl}$).

Los átomos que tienen iguales números de masa, pero un número distinto de protones en el núcleo se denominan *isóbaros* (por ejemplo, $^{40}_{19}\text{K}$ y $^{40}_{20}\text{Ca}$).

Ejemplo 1. El símbolo del isótopo del elemento es $^{92}_{92}\text{E}$. Señalar: a) el nombre del elemento; b) el número de neutrones y protones contenidos en el núcleo; c) el número de electrones contenidos en la envoltura electrónica del átomo.

Solución. La carga del núcleo del átomo del elemento incógnito 92 coincide numéricamente con el número del elemento en el sistema periódico. El elemento № 92 es uranio y su símbolo es U.

El número de neutrones en el núcleo dado $N = A - Z = 238 - 92 = 146$.

El número de electrones en el átomo es igual a la carga del núcleo; en el caso dado el número de electrones es igual a 92.

Se llama *radiactividad* la transmutación espontánea del isótopo inestable de un elemento químico en isótopo de otro elemento que viene acompañada con la emisión de partículas elementales o de núcleos.

Lleva el nombre de *período de semidesintegración* ($T_{1/2}$) el tiempo en que se desintegra la mitad de la cantidad inicial del isótopo radiactivo. En el curso del primer período de semidesintegración se desintegra la mitad del número inicial de núcleos del isótopo N_0 y quedan $1/2 N_0 = 2^{-1} N_0$ núcleos. En el curso del segundo período se desintegra la mitad de $2^{-1} N_0$ y quedan $1/2 \cdot 2^{-1} N_0 = 2^{-2} N_0$ núcleos, etc. Para el final del n -ésimo período de semidesintegración quedan $2^{-n} N_0$ núcleos del isótopo inicial. Una expresión análoga es válida para la masa (m) del isótopo no desintegrado: $m = 2^{-n} m_0$, donde m_0 es la masa inicial del isótopo.

Ejemplo 2. El período de semidesintegración de cierto isótopo radiactivo es igual a 3 horas. ¿Qué masa de éste quedará sin desintegrarse al cabo de 18 horas si su masa inicial constituía 200 g?

Solución. Durante el tiempo de almacenamiento del isótopo radiactivo pasaron $18/3 = 6$ períodos de semidesintegración. De aquí, la masa del isótopo no des-

integrado que quedó después de 18 horas de almacenamiento es igual a:

$$m = 2^{-2} m_0 = 2^{-2} \cdot 200 = 200/64 = 3,125 \text{ g}$$

A los tipos principales de desintegración radiactiva pertenece la desintegración α , las desintegraciones β^- y β^+ , la captura electrónica y la fisión espontánea. Con frecuencia, estos tipos de desintegración radiactiva vienen acompañados con la emisión de los rayos γ , es decir, de la radiación electromagnética dura (con pequeña longitud de onda).

Desintegración α . La partícula α es el núcleo del átomo de helio ${}^4_2\text{He}$. Al expulsar la partícula α el núcleo pierde dos protones y dos neutrones, por consiguiente, la cara del núcleo disminuye en 2 y el número de masa, en 4. El núcleo descendiente pertenece al elemento que está desplazado en el sistema periódico en dos casillas hacia el comienzo del sistema con respecto al elemento «padre»: ${}^A_Z\text{E} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{A-4}_{Z-2}\text{E}'$.

Desintegración β^- . La partícula β^- es el electrón. A la desintegración β^- le precede el proceso $n \rightarrow {}^0_{-1}\text{e}^- + {}^1_0\text{p}$ que se desarrolla en el núcleo; de este modo, al emitir un electrón, la carga del núcleo aumenta en una unidad, mientras que el número de masa no varía. El núcleo descendiente, que es el isóbaro del inicial, pertenece al elemento desplazado en una casilla hacia el final del sistema periódico con respecto al lugar ocupado por el elemento «padre»: ${}^A_Z\text{E} \rightarrow {}^0_{-1}\text{e}^- + {}^A_{Z+1}\text{E}'$.

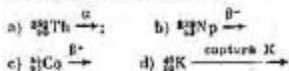
Desintegración positrónica. La partícula β^+ es el positrón (e^+); ésta posee la masa del electrón y la carga igual a la del electrón, pero opuesta por el signo. A la desintegración positrónica le precede el proceso nuclear: ${}^1_0\text{p} \rightarrow {}^1_1\text{n} + {}^0_1\text{e}^+$. El número de protones en el núcleo durante la desintegración positrónica disminuye en una unidad, en tanto que el número de masa no sufre alteración. El núcleo que se forma —el isóbaro del núcleo inicial— pertenece al elemento desplazado en una casilla hacia el comienzo del sistema periódico con respecto al elemento «padre»: ${}^A_Z\text{E} \rightarrow {}^0_1\text{e}^+ + {}^A_{Z-1}\text{E}'$.

Captura electrónica. En el caso de que el núcleo capta un electrón de la capa K, la más próxima al núcleo, en éste disminuye el número de protones debido a que se desarrolla el proceso: ${}^1_0\text{p} + {}^0_{-1}\text{e}^- = {}^1_0\text{n}$.

La carga del núcleo disminuye en una unidad, mientras que el número de masa sigue siendo el mismo. El núcleo descendiente pertenece al elemento (un isóbaro del elemento inicial) desplazado con respecto al elemento «padre» en una casilla hacia el comienzo del sistema periódico: ${}^A_Z\text{E} + {}^0_{-1}\text{e}^- \rightarrow {}^A_{Z-1}\text{E}' + h\nu$.

Durante la transición del electrón periférico al lugar que se hizo vacante en la capa *K* se desprende energía en forma de un cuanto de radiación Roentgen.

Ejemplo 3. Terminar las ecuaciones de las reacciones de desintegración radiactiva:



Solución.



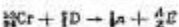
Las ecuaciones de las reacciones nucleares (incluyendo también las de desintegración radiactiva) deben satisfacer la regla de igualdad de la suma de los índices: a) la suma de los números de masa de las partículas que entran en la reacción es igual a la suma de los números de masa de las partículas productos de la reacción; en este caso no se toman en consideración las masas de los electrones, positrones y fotones; b) las sumas de las cargas de las partículas que entran en la reacción y de las partículas productos de la reacción son iguales entre sí.

Ejemplo 4. Terminar las ecuaciones de las reacciones nucleares:



Solución.

a) Escribamos la ecuación de la reacción en la forma:

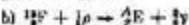


Para los índices superiores: $53 + 2 = 1 + A$, entonces, $A = 54$. Para los índices inferiores: $24 + 1 = 0 + Z$, de aquí, $Z = 25$.

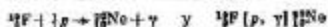
El núcleo que se forma, ${}_{25}^{54}\text{Mn}$, es el isótopo de manganeso. La anotación completa de la ecuación de la reacción es la siguiente:



La forma breve de escritura de la ecuación de la reacción nuclear se compone según el siguiente esquema: núcleo inicial, la partícula con que se bombardea, la partícula que sale, núcleo descendiente:



Para los índices superiores: $19 + 1 = A + 0$; $A = 20$.
 Para los índices inferiores: $9 + 1 = Z + 0$; $Z = 10$.
 El núcleo descendiente ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ es el isótopo de neón.
 Las anotaciones completa y breve de la ecuación de la reacción son como sigue:



Problemas

206. El símbolo de uno de los isótopos de cierto elemento es ${}^{21}_{11}\text{B}$. Señalar: a) el nombre del elemento; b) el número de protones y neutrones en su núcleo; c) el número de electrones en la envoltura electrónica del átomo.
207. El núcleo del átomo de cierto elemento contiene 16 neutrones, y la envoltura electrónica de este elemento tiene 15 electrones. Nombrar el elemento cuyo isótopo es el átomo dado. Insertar la anotación de su símbolo indicando la carga del núcleo y el número de masa.
208. El número de masa del átomo de cierto elemento es igual a 181 y la envoltura electrónica del átomo contiene 73 electrones. Señalar el número de protones y neutrones en el núcleo de este átomo y dar el nombre del elemento.
209. En los compuestos naturales el cloro se encuentra en forma de isótopos ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ [75,5% (en masa)] y ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ [24,5% (en masa)]. Calcular la masa atómica media del cloro natural.
210. El magnesio natural consta de los isótopos ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ y ${}^{26}_{12}\text{Mg}$. Calcular la masa atómica media del magnesio natural si el contenido de los distintos isótopos en tantos por ciento atómicos es igual a 78,6; 10,1 y 11,3, respectivamente.
211. El galio natural consta de los isótopos ${}^{70}_{31}\text{Ga}$ y ${}^{71}_{31}\text{Ga}$. ¿En qué relación cuantitativa se hallan entre sí los números de átomos de estos isótopos si la masa atómica media del galio es igual a 69,72?
212. Hallar la masa del isótopo ${}^{87}_{38}\text{Sr}$ ($T_{1/2} = 8,5$ horas) que quedó después de 25,5 horas de almacenamiento si la masa inicial de éste constituía 200 mg.
213. Calcular el porcentaje de los átomos del isótopo ${}^{130}_{53}\text{I}$ ($T_{1/2} = 25$ min) que quedaron sin desintegrar después de su almacenamiento durante 2,5 horas.
214. El período de semidesintegración del isótopo ${}^{24}_{11}\text{Na}$ que acusa la radioactividad β^- es igual a 14,8 horas. Escribir la ecuación de la reacción de desintegración y calcular cuántos gramos del producto descendiente se forman a partir de 24 g de ${}^{24}_{11}\text{Na}$ durante 29,6 horas.

215. Terminar las ecuaciones de las reacciones de desintegración radiactiva: a) ${}^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$; b) ${}^{234}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$; c) ${}^{226}_{88}\text{Ra} \xrightarrow{\alpha}$; d) ${}^{87}_{37}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-}$; e) ${}^{232}_{90}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-}$; f) ${}^{215}_{87}\text{Po} \xrightarrow{\alpha}$; g) ${}^{19}\text{F} \xrightarrow{\beta^+}$; h) ${}^{11}\text{C} \xrightarrow{\beta^+}$; i) ${}^{44}_{22}\text{Ti} \xrightarrow{\beta^+}$. ¿En qué casos el átomo descendiente resulta ser isóbaro del átomo inicial (átomo «padre»)?
216. ¿Qué tipo de desintegración radiactiva se observa en las siguientes transmutaciones: a) ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn}$; b) ${}^{230}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{226}_{88}\text{Ra}$; c) ${}^{147}_{62}\text{Sm} \rightarrow {}^{146}_{62}\text{Sm}$; d) ${}^{111}_{46}\text{Pd} \rightarrow {}^{111}_{47}\text{Ag}$?
217. Escribir las ecuaciones de las reacciones nucleares: a) ${}^{60}_{28}\text{Ni} + {}^1_0\text{n} \rightarrow ? \rightarrow ? + {}^4_2\text{He}$; b) ${}^{10}\text{B} + {}^1_0\text{n} \rightarrow ? + {}^4_2\text{He}$; c) ${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^1_0\text{n} \rightarrow ? + {}^4_2\text{He}$; d) $? + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{78}_{34}\text{Se} + ? + {}^1_0\text{n}$.
218. Escribir las ecuaciones completas de las reacciones nucleares: a) ${}^{66}_{30}\text{Zn} [p, n]?$; b) ${}^{51}_{23}\text{V} [\alpha, n]?$; c) ${}^{59}_{26}\text{Fe} [D, ?] {}^{57}_{26}\text{Co}$; d) $? [\alpha, D] {}^{35}_{17}\text{Cl}$; e) ${}^{55}_{25}\text{Mn} [?, \alpha] {}^{51}_{23}\text{V}$.
219. ¿Cómo varían el número de masa y la carga del átomo del isótopo: a) durante la emisión consecutiva de la partícula α y dos partículas β^- ; b) durante la absorción de dos protones y la emisión de dos neutrones, por el núcleo; c) durante la absorción de una partícula α y la expulsión de dos deuterones?
220. ¿Cuántas partículas α y β^- debía perder el núcleo del ${}^{226}\text{Ra}$ para obtener el elemento descendiente con el número de masa igual a 206 perteneciente al IV grupo del sistema periódico de los elementos? Nombrar este elemento.
221. El núcleo del átomo del isótopo ${}^{238}_{92}\text{U}$ como resultado de la desintegración radiactiva se transformó en núcleo de ${}^{206}_{82}\text{Pb}$. ¿Cuántas partículas α y β^- emitió en este caso el núcleo inicial?

Preguntas para autocontrol

222. El isótopo ${}^{40}\text{K}$ se transforma en el isótopo ${}^{40}\text{Ca}$. ¿Qué tipo de desintegración radiactiva se realiza en este caso: a) la desintegración α ; b) la desintegración β^- ; c) la desintegración β^+ ; d) la captura del electrón; e) la fisión espontánea?
223. ¿Qué tipo de desintegración radiactiva dará lugar a la formación del núcleo descendiente el cual resulta ser isóbaro con respecto al núcleo inicial: a) la desintegración α ; b) la desintegración β^- ; c) la desintegración β^+ ; d) la captura del electrón; e) ninguno de estos procesos?
224. ¿Cómo cambiará el número de masa y la carga del átomo al expulsar una partícula α y dos partículas β^- : a) la carga disminuirá en 2 y el número de masa en 4; b) la carga aumentará en 2 y el número de masa dismi-

- nuirá en 4; c) la carga no cambiará y el número de masa disminuirá en 4; d) ni la carga, ni el número de masa sufrirán un cambio?
225. El fotón de la radiación γ dura expulsa del núcleo del ^{24}Mg un protón. En este caso se forma: a) un núcleo isótopo del ^{24}Mg ; b) un núcleo isóbaro del ^{24}Mg ; c) un núcleo isótopo del ^{23}Na ; d) un núcleo isóbaro del ^{23}Na .
226. ¿A qué familia radiactiva pertenece el isótopo ^{207}Pb : a) a la de ^{232}Th ; b) a la de ^{235}U ; c) a la de ^{238}U ?
227. ¿Es que en la naturaleza puede hallarse el isótopo ^{222}Rn con el $T_{1/2} = 3,2$ días: a) sí; b) no?
Debido a que: 1) el período de semidesintegración de este isótopo es mucho menor que el tiempo de existencia de la Tierra; 2) este isótopo es miembro de una familia radiactiva; 3) el radón tiene otros isótopos de vida más larga.

4. Enlace químico

1. Tipos de enlace químico.

Métodos de formación del enlace covalente

La descripción del enlace químico en cualquier molécula es, en esencia, la descripción de la distribución en ésta de la densidad electrónica. De acuerdo con el carácter de esta distribución los enlaces químicos se subdividen, tradicionalmente, en covalentes, iónicos y metálicos*.

El enlace covalente es un enlace químico entre dos átomos que se realiza mediante un par de electrones compartidos por estos átomos (H_2 , Cl_2 , etc.).

El enlace iónico es el resultado de la interacción electrostática de los iones cargados opuestamente y que poseen envolturas electrónicas separadas unas de otras (Cs^+F^- , Na^+Cl^- , etc.).

El enlace puramente iónico es un caso límite. En la absoluta mayoría de las moléculas los enlaces químicos revisten un carácter intermedio entre enlaces puramente covalentes y puramente iónicos. Se trata de enlaces covalentes polares que se realizan mediante un par de electrones compartidos por dos átomos y desplazado hacia el núcleo de uno de los áto-

* El enlace metálico se realiza en los metales. Este tipo de enlace se examina con más detalle al estudiar los metales.

mos socios. Si este desplazamiento no es grande, el enlace, por su carácter, se aproxima al puramente covalente; cuanto mayor es este desplazamiento tanto más el enlace se acerca al puramente iónico.

Para evaluar la propiedad del átomo del elemento dado de atraer hacia su lado los electrones que realizan el enlace se hace uso del valor de la *electronegatividad relativa* (χ). Cuanto mayor es la electronegatividad del átomo, con tanta mayor fuerza atrae éste los electrones colectivizados. En otras palabras, durante la formación del enlace covalente entre dos átomos de diferentes elementos la nube electrónica compartida se desplaza hacia el átomo más electronegativo, y lo hace en un grado tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de las electronegatividades ($\Delta\chi$) de los átomos que están en interacción. Esta es la razón de que el grado iónico del enlace aumenta con el crecimiento de $\Delta\chi$. En la tabla 1 se insertan los valores de la electronegatividad de los átomos de algunos elementos en relación con la del flúor tomada igual a 4,0.

Tabla 1
Electronegatividad relativa de los átomos

H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,98	1,5	2,0	2,5	3,07	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,2	1,6	1,9	2,2	2,6	3,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,04	1,8	2,0	2,1	2,5	2,8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,89	0,99	1,5	1,7	1,8	2,1	2,6

Ejemplo 1. Calcular la diferencia de las electronegatividades relativas de los átomos para los enlaces H — O y O — E en los compuestos E(OH)₂, donde E es Mg, Ca o Sr, y determinar: a) cuál de los enlaces, H — O u O — E, se caracteriza en cada molécula por el mayor grado de ionización; b) cuál es el carácter de disociación de estas moléculas en la disolución acuosa.

Solución. Basándose en los datos de la tabla 1 calculamos la diferencia de las electronegatividades para los

enlaces O — E: $\Delta\chi_{Mn-O} = 3,5 - 1,2 = 2,3$; $\Delta\chi_{Ca-O} = 3,5 - 1,04 = 2,46$; $\Delta\chi_{Sr-O} = 3,5 - 0,99 = 2,51$. La diferencia de las electronegatividades para el enlace O — H constituye 1,4. De este modo: a) en todas las moléculas examinadas el enlace E — O es más polar, es decir, se caracteriza por el mayor grado iónico; b) la disociación en iones en las disoluciones acuosas se realizará por el enlace más iónico en correspondencia con el esquema: $E(OH)_2 = E^{2+} + 2OH^-$; por consiguiente, todos los compuestos analizados se disociarán por el tipo de bases.

Para la descripción mecánico-cuántica del enlace covalente y de la estructura de las moléculas pueden aplicarse dos enfoques: el método del enlace de valencia y el método de los orbitales moleculares.

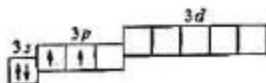
El fundamento del *método del enlace de valencia* lo constituyen las siguientes tesis:

1. El enlace químico covalente se forma por dos electrones que poseen espines orientados en sentidos opuestos y pertenecientes a dos átomos entre los cuales se realiza el enlace.

Semejante par electrónico compartido puede formarse tanto como resultado del apareado de dos electrones no apareados pertenecientes a diferentes átomos (mecanismo habitual de formación del enlace), como a costa del par de electrones de un solo átomo, el dador, y el orbital vacante del segundo átomo, el aceptor (mecanismo dativo de formación del enlace o mecanismo coordinado).

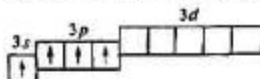
2. El enlace covalente es tanto más estable, cuanto mayor es el grado de superposición de las nubes electrónicas que están en interacción. Por esta causa, el enlace covalente se forma en la dirección en que esta superposición es máxima.

Ejemplo 2. Explicar el mecanismo de formación de la molécula de SiF_4 y del ion SiF_6^{2-} . ¿Puede existir el ion CF_6^- ?
Solución. La configuración electrónica del átomo de silicio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. La estructura electrónica de sus orbitales de valencia en estado no excitado puede representarse por el siguiente esquema gráfico:



Al excitarlo, el átomo de silicio pasa al estado $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, y la estructura electrónica de sus orbi-

tales de valencia corresponde al esquema:



Cuatro electrones no apareados del átomo excitado pueden participar en la formación de cuatro enlaces covalentes, realizados según el mecanismo habitual, con los átomos de flúor ($1s^2 2s^2 2p^6$) los cuales tienen un electrón no apareado, dando lugar a la formación de la molécula de SiF_4 .

Para formar el ion SiF_4^{2-} a la molécula de SiF_4 deben unirse dos iones F^- ($1s^2 2s^2 2p^6$) todos los electrones de valencia de los cuales están apareados. El enlace se realiza por el mecanismo dativo a costa de un par de electrones de cada uno de los iones fluoruro y dos orbitales $3d$ vacantes del átomo de silicio.

A semejanza de silicio, el carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) puede formar el compuesto CF_4 , pero las posibilidades de valencia del carbono serán en este caso agotadas (no hay electrones no apareados, ni pares de electrones no compartidos, ni orbitales vacantes en el nivel de valencia).

El ion CF_4^{2-} no puede formarse.

Ejemplo 3. ¿Cómo cambiará la estabilidad del enlace $\text{H}-\text{E}$ en la serie $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$?

Solución. En la serie indicada las dimensiones de las nubes electrónicas de valencia de los elementos (O, S, Se, Te) aumentan, lo que conduce a la disminución del grado de superposición de éstas con la nube electrónica del átomo de hidrógeno y al alejamiento cada vez mayor de la zona de superposición respecto al núcleo del elemento correspondiente. Dicha circunstancia provoca un debilitamiento de la atracción de los núcleos de los átomos que están en interacción hacia la zona de superposición de las nubes electrónicas, es decir, el debilitamiento del enlace. Conduce al mismo resultado el apantallamiento creciente de los núcleos de los elementos examinados en la serie $\text{O}-\text{S}-\text{Se}-\text{Te}$ debido al aumento del número de capas electrónicas intermedias. De este modo, al pasar del oxígeno al telurio, la estabilidad del enlace $\text{H}-\text{E}$ disminuye.

El método de los orbitales moleculares parte de la suposición de que el estado de los electrones en la molécula puede describirse como conjunto de orbitales electrónicos moleculares (nubes electrónicas moleculares), con la particularidad de

que a cada orbital molecular (OM) le corresponde un conjunto determinado de números cuánticos moleculares. Al igual que en cualquier otro sistema multielectrónico, en la molécula se mantiene la validez del principio de exclusión de Pauli, de modo que en cada orbital molecular pueden encontrarse no más de dos electrones los cuales deben poseer espines de orientación opuesta. También sigue en pie la regla de Hund de acuerdo con la cual a la energía mínima de la molécula le corresponde tal distribución de los electrones en los orbitales energéticamente idénticos para la cual el valor absoluto del espín total de la molécula es máximo. Si en un orbital molecular se encuentran los electrones no apareados la molécula es paramagnética; si todos los electrones resultan apareados, ésta es diamagnética.

En el caso particular, la nube electrónica molecular puede concentrarse cerca de uno de los núcleos atómicos que entran en la composición de la molécula: el electrón atómico de este tipo pertenece, prácticamente, a un átomo y no toma parte en la formación del enlace. Semejantes orbitales moleculares se llaman *no enlazantes* y por su energía éstos corresponden a los orbitales atómicos de los átomos solitarios.

Si una parte prevaliente de la nube electrónica pertenece a dos o varios núcleos, este hecho corresponde a la formación de los enlaces bi- o pluricéntricos, respectivamente. En semejantes casos, la función de onda molecular puede representarse en forma de una combinación lineal de las funciones de onda atómicas de los electrones que están en interacción (método de la *combinación lineal de los orbitales atómicos*).

Si se combinan dos orbitales atómicos (por ejemplo, OA 1s de dos átomos de hidrógeno) se forman dos orbitales moleculares (OM) que se distinguen por su energía de los orbitales atómicos iniciales; uno de los orbitales moleculares corresponde a la energía más baja de los electrones (OM *enlazante*), y el otro, a la energía más alta de los electrones (OM *antienlazante*) en comparación con su energía en el orbital atómico.

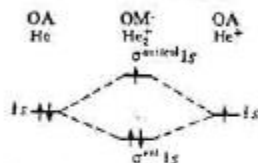
En el caso general, a partir de n orbitales atómicos iniciales se forman n orbitales moleculares. El enlace químico entre los átomos se realiza cuando el número de electrones en los orbitales moleculares enlazantes supera el número de éstos en los orbitales moleculares antienlazantes. Se entiende como multiplicidad (orden) de enlace en el método de los orbitales moleculares la semidiferencia entre el número de electrones enlazantes y el de electrones antienlazantes. El enlace ordinario corresponde a dos electrones enlazantes no compensados por los antienlazantes.

Cuanto más alta es la multiplicidad (el orden) del enla-

ce, tanto menor es su longitud y mayor la energía de su ruptura.

Ejemplo 4. Explicar desde las posiciones del método de los orbitales moleculares la posibilidad de existencia del ion molecular He_2^+ y la imposibilidad de existencia de la molécula de He_2 .

Solución. En el ion molecular He_2^+ hay tres electrones. A continuación se representa el esquema energético de formación de este ion teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli:



En el orbital enlazante están alojados dos electrones, y en el antienlazante, uno. Por consiguiente, la multiplicidad (el orden) del enlace en este ion es igual a 0,5 y el mismo debe ser estable desde el punto de vista energético.

Por el contrario, la molécula de He_2 debe ser energéticamente inestable por cuanto de los cuatro electrones susceptibles de alojarse en el orbital molecular, dos ocuparán el orbital molecular enlazante, y dos, el antienlazante. A raíz de ello, la formación de la molécula de He_2 no vendrá acompañada con el desprendimiento de energía. La multiplicidad (el orden) del enlace, en este caso, es igual a cero, y la molécula no se forma.

En la fig. 1 se representa el esquema de formación de orbitales moleculares con la participación de los orbitales $2p$ de dos átomos iguales. Como se advierte del esquema, a partir de seis orbitales p se forman seis orbitales moleculares: tres enlazantes y tres antienlazantes. En este caso, un orbital molecular enlazante y uno antienlazante pertenecen al tipo σ : éstos están formados por la interacción de los orbitales p cuyas nubes electrónicas están orientadas a lo largo del eje del enlace (a este mismo tipo pertenecen los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales atómicos s). Dos orbitales moleculares enlazantes y dos antienlazantes están formados por la interacción de los orbitales p cuyas nubes electrónicas están orientadas perpendicularmente al eje de enlace; dichos orbitales pertenecen al tipo π .

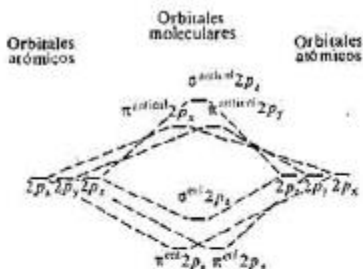


Figura 1. Esquema energético de formación de orbitales moleculares durante la interacción de los orbitales 2p de dos átomos idénticos.

Ejemplo 5. ¿Cuál de las moléculas: B_2 o C_2 , se caracteriza por la energía más alta de disociación en átomos? Comparar las propiedades magnéticas de estas moléculas.

Solución. Tracemos esquemas energéticos de la formación de las moléculas de B_2 y C_2 (fig. 2). Como se ve,

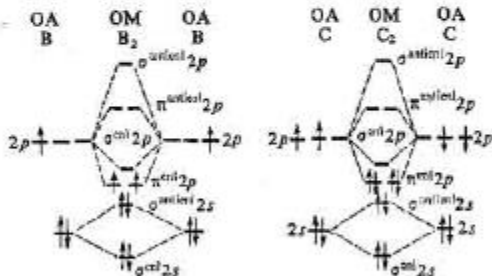


Figura 2. Esquema energético de formación de las moléculas de B_2 y C_2 .

en la molécula de B_2 la diferencia entre el número de los electrones enlazantes y el de los electrones antienlazantes es igual a dos, y en la molécula de C_2 es igual a cuatro; este hecho corresponde a la multiplicidad (el orden) del enlace igual a 1 y 2, respectivamente. Por consiguiente, la molécula de C_2 que se caracteriza por

una multiplicidad más alta del enlace entre los átomos debe ser más estable. Esta deducción corresponde a los valores, establecidos experimentalmente, de la energía de disociación en átomos de las moléculas de B_2 (276 kJ/mol) y C_2 (805 kJ/mol).

En la molécula de B_2 , de acuerdo con la regla de Hund, dos electrones están dispuestos en dos orbitales $1\pi^{*}2p$. La existencia de dos electrones no apareados confiere a esta molécula las propiedades paramagnéticas. En la molécula de C_2 , todos los electrones están apareados, por consiguiente, dicha molécula es diamagnética.

En las moléculas diatómicas heteronucleares (de elementos diferentes) los orbitales moleculares enlazantes, por su energía, son próximos a los orbitales del átomo más electronegativo, mientras que los orbitales moleculares antienlazantes están más cercanos a los orbitales atómicos del átomo menos electronegativo.

Ejemplo 6. ¿Cómo se distribuyen los electrones en los orbitales moleculares de la molécula de CN y del ion molecular CN^- que se forma conforme al esquema $C^- + N \rightarrow CN^-$? ¿En qué de estas partículas la longitud del enlace es mínima?

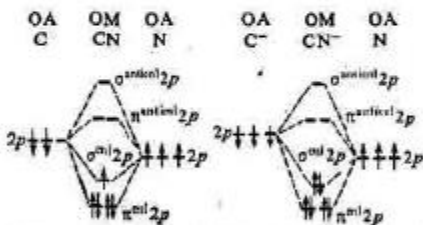


Figura 3. Esquemas energéticos de formación de la molécula de CN y del ion molecular CN^- .

Solución. Al trazar los esquemas energéticos de formación de las partículas examinadas (fig. 3) llegamos a la conclusión de que la multiplicidad (el orden) del enlace en CN y CN^- es igual a 2,5 y 3, respectivamente. El que se caracteriza por la longitud mínima del enlace es el ion CN^- en que el orden del enlace entre los átomos es máximo.

Problemas

228. La energía de ionización de los átomos de flúor y de cloro constituye 17,4 y 13,0 eV, respectivamente, y la energía de afinidad al electrón, 3,45 y 3,81 eV. ¿Para cuál de estos elementos es más característica la formación de compuestos iónicos? Señalar el signo de la carga de los iones halogenuros en estos compuestos.
229. Señalar el tipo del enlace químico en las moléculas de H_2 , Cl_2 y HCl . Insertar el esquema de recubrimiento de las nubes electrónicas.
230. Haciendo uso de la tabla de las electronegatividades relativas, calcular su diferencia para los enlaces $K-Cl$, $Ca-Cl$, $Fe-Cl$ y $Ge-Cl$. ¿Cuál de los enlaces tiene carácter más iónico?
231. ¿Qué carácter tienen los enlaces en las moléculas de NCl_3 , CS_2 , ICl_3 , NF_3 , OF_2 , ClF y CO_2 ? Señalar para cada uno de éstos la dirección del desplazamiento del par electrónico compartido.
232. Trazar el esquema de valencia de la molécula del cloroformo $CHCl_3$ y señalar: a) qué enlace es más polar; b) en qué dirección está desplazada la nube electrónica de este enlace.
233. Calcular la diferencia de las electronegatividades relativas de los átomos para los enlaces $H-O$ y $O-Hal$ (donde Hal es Cl , Br y I) en los compuestos $HOHal$ y determinar: a) cuál de los enlaces en cada molécula tiene carácter más iónico; b) cuál es el carácter de la disociación de las moléculas en la disolución acuosa.
234. Calcular la diferencia de las electronegatividades relativas de los átomos para los enlaces $H-O$ y $O-As$. ¿Cuál de los enlaces es más polar? ¿A qué clase de hidróxidos pertenece $As(OH)_3$?
235. ¿Cómo varía la estabilidad del enlace en la serie $HF-HCl-HBr-HI$? Indicar las causas de estas variaciones.
236. Describir desde las posiciones del método del enlace de valencia la estructura electrónica de la molécula de BF_3 y del ion BF_4^- .
237. Comparar los métodos de la formación de los enlaces covalentes en las moléculas de CH_4 , NH_3 y en el ion NH_4^+ . ¿Es posible que existan los iones CH_3^+ y NH_2^+ ?
238. ¿Qué átomo o ion sirva de dador del par electrónico durante la formación del ion BH_4^- ?
239. Explicar desde las posiciones del método del enlace de valencia la capacidad de los óxidos NO y NO_2 de formar moléculas dimeras.

240. Explicar desde las posiciones del método del enlace de valencia la posibilidad de formación de la molécula de C_2N_2 .
241. Describir la estructura electrónica de las moléculas de CO y CN desde las posiciones del método del enlace de valencia y el de los orbitales moleculares. ¿Cuál de las moléculas se caracteriza por el mayor orden de enlace?
242. Analizar desde las posiciones del método de los orbitales moleculares la posibilidad de formación de las moléculas de B_2 , F_2 y HF. ¿Cuál de estas moléculas es la más estable?
243. ¿Por qué no pueden existir moléculas estables de Be_2 y Ne_2 ?
244. ¿Cómo varían la longitud del enlace, la energía de disociación y las propiedades magnéticas en la serie $O_2^+ - O - O_2^- - O_2^+$. Argumentar la respuesta.
245. ¿Cuál de las partículas: NO^+ , NO o NO^- , se caracteriza por la longitud mínima del enlace?
246. Explicar desde las posiciones del método del enlace de valencia y el de los orbitales moleculares la variación de la energía de disociación (kJ/mol) de las moléculas en la serie F_2 (155) — O_2 (493) — N_2 (945).
247. La energía de disociación de las moléculas de N_2 y CO es igual a 945 y 1071 kJ/mol, respectivamente. Explicar la proximidad de estos valores desde las posiciones de los métodos del enlace de valencia y de los orbitales moleculares.

Preguntas para autocontrol

248. ¿A qué es igual la covalencia del carbono en la molécula de CO: a) es igual a dos; b) es igual a tres; c) es igual a cuatro?
Debido a que: 1) en el átomo de carbono no excitado se tienen dos electrones no apareados; 2) el átomo de carbono puede ser aceptor del par electrónico; 3) el átomo de carbono contiene cuatro electrones valencia.
249. ¿Puede tener lugar la reacción entre HF y SiF_4 : a) puede; b) no puede?
Debido a que: 1) la molécula de HF es polar y la molécula de SiF_4 no es polar; 2) ambas moléculas no poseen electrones no apareados; 3) el número de orbitales de valencia del silicio es mayor que cuatro y una parte de éstos no está poblada de electrones valencia; 4) el número de electrones valencia del silicio es igual a cuatro; 5) la molécula de HF puede intervenir como dador del par electrónico.

250. ¿Qué propiedades magnéticas acusa la molécula de O_2 : a) es diamagnética; b) es paramagnética?
Debido a que: 1) la molécula de O_2 contiene un número par de electrones; 2) el espín total de la molécula de O_2 es distinto de cero.
251. ¿Cuál es el orden del enlace en la molécula de NO: a) dos; b) dos y medio; c) tres?
Debido a que: 1) el número de los electrones enlazantes en los orbitales π es igual a cuatro; 2) el número de electrones enlazantes supera en cinco al de los antienlazantes; 3) el átomo de nitrógeno tiene tres electrones no apareados.
252. ¿Cuáles de las partículas enumeradas son paramagnéticas: a) N_2 ; b) O_2 ; c) NO; d) CO; e) CN?
253. ¿Cuáles de las partículas enumeradas no pueden existir en estado estable desde las posiciones de la teoría de los orbitales moleculares: a) H_3^+ ; b) H_2 ; c) H_3^- ; d) He_2 ; e) HHe ?

2. Polaridad de las moléculas.

Estructura geométrica de las moléculas

Cuando se forma un enlace covalente polar el desplazamiento de la nube electrónica compartida conduce a que la densidad de la carga eléctrica negativa resulta ser más alta cerca del átomo más electronegativo, y más baja, cerca del átomo menos electronegativo. Como resultado, el primer átomo adquiere una carga negativa en exceso, y el segundo, una carga positiva en exceso idéntica por su valor absoluto. Un sistema de este tipo formado por dos cargas iguales por su valor absoluto y opuestas por el signo que están dispuestas a una distancia determinada una de la otra lleva el nombre de *dipolo eléctrico*.

La intensidad del campo creada por el dipolo es proporcional al momento dipolar de la molécula el cual es el producto del valor absoluto de la carga del electrón q ($1,60 \cdot 10^{-19}$ C) por la distancia l entre los centros de las cargas positiva y negativa en el dipolo: $\mu = ql$.

El momento dipolar de la molécula sirve de medida cuantitativa de su polaridad. Los momentos dipolares de las moléculas se miden, habitualmente, en debyes (D). $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C·m.

Ejemplo 1. La longitud del dipolo de la molécula de HCl es igual a $0,22 \cdot 10^{-8}$ cm. Calcular el momento dipolar de la molécula.

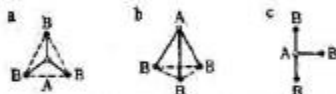
Solución. $q = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C; $l = 2,2 \cdot 10^{-11}$ m;
 $\mu = ql = 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 2,2 \cdot 10^{-11} = 3,52 \cdot 10^{-30}$ C·m =
 $= 3,52 \cdot 10^{-30} / (3,33 \cdot 10^{-30}) D = 1,06 D.$

El momento dipolar es una magnitud vectorial dirigida desde el extremo positivo del dipolo al extremo negativo. Por esta razón, el momento dipolar de una molécula poliatómica debe considerarse como suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces: éste depende no sólo de la polaridad de cada enlace, sino también de la disposición mutua de estos enlaces.

Así, por ejemplo, la molécula AB_2 puede tener una estructura lineal (a), o bien, angular (b):



La molécula AB_3 puede estar estructurada en forma de un triángulo regular (a), una pirámide trigonal (b) o en forma de T (c):



En las moléculas lineales AB_2 , las triangulares AB_3 y las tetraédricas y cuadradas AB_4 , los momentos dipolares de los enlaces $A - B$ se compensan recíprocamente, de modo que los momentos dipolares totales de las moléculas son iguales a cero. Semejantes moléculas son no polares, a pesar de la polaridad de los distintos enlaces.

En las moléculas angulares AB_2 , así como en las piramidales y las en forma de T AB_3 , no tiene lugar la compensación mutua de los momentos dipolares de los distintos enlaces; los momentos dipolares de tales moléculas no son iguales a cero.

Ejemplo 2. El momento dipolar de la molécula de amoníaco es igual a 1,48 D. Calcular la longitud del dipolo. ¿Se puede suponer que la molécula tiene forma de un triángulo regular?

$$\text{Solución.} \quad \mu = 1,48 \text{ D} = 1,48 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 4,93 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}; \quad q = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C. De aquí}$$

$$l = \mu/q = 4,93 \cdot 10^{-30} / (1,60 \cdot 10^{-19}) = 3,08 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,0308 \text{ nm}$$

La molécula de NH_3 no puede tener la forma de un triángulo regular puesto que en este caso su momento dipolar habría sido igual a cero. Ahora bien, en la realidad esta molécula está estructurada en forma de una pirámide trigonal en cuyo vértice está situado el átomo de nitrógeno y en los vértices de la base se encuentran los átomos de hidrógeno.

Para explicar la estructura geométrica de las moléculas, en otras palabras, para explicar la orientación de los enlaces covalentes se hace uso de la idea de hibridación de los orbitales atómicos del átomo central. Conforme a esta idea a la formación de los enlaces químicos puede preceder la variación de los orbitales de valencia de los átomos: los orbitales atómicos iniciales no equivalentes, procediendo como si se «mezclaran», forman orbitales energéticamente equivalentes. En este caso tiene lugar la redistribución de la densidad electrónica que requiere gasto de energía y no se realiza en átomos aislados. Sin embargo, como resultado de la hibridación, la nube electrónica se dilata en dirección hacia el átomo que está en interacción, debido a lo cual aumenta su recubrimiento con las nubes electrónicas de este último. Esta circunstancia da lugar a la formación de un enlace químico más estable y, en consecuencia, al desprendimiento de una energía suplementaria, la cual, precisamente, compensa el consumo de energía para la hibridación.

El número de orbitales atómicos híbridos es igual al número de orbitales atómicos iniciales del átomo que participan en la hibridación. Si en este proceso toman parte un orbital s y un orbital p (hibridación sp), se forman dos orbitales sp equivalentes; de un orbital s y dos orbitales p (hibridación sp^2) se forman tres orbitales sp^2 , etc.

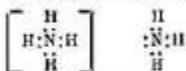
Las nubes híbridas correspondientes al tipo dado de hibridación se disponen en el átomo de tal manera que la interacción entre los electrones sea mínima, es decir, lo más lejos posible unas de otras. Ésta es la causa por la cual durante la hibridación sp las nubes electrónicas se orientan en direcciones opuestas; durante la hibridación sp^2 , en direcciones que se encuentran en un mismo plano y forman unas con otras ángulos de 120° (es decir, en direcciones hacia los vértices del triángulo regular); durante la hibridación sp^3 , hacia los vértices del tetraedro (el ángulo entre estas direcciones constituye $109^\circ 28'$); y durante la hibridación sp^3d^2 , hacia los vértices del octaedro (o sea, por las direcciones mutuamente perpendiculares). A continuación se muestra la disposición mutua de los ejes de las nubes electrónicas híbridas para ciertos tipos de hibridación (cada flecha representa la dirección del eje de una de las nubes):

Tipo de hibridación	sp	sp^2	sp^3	sp^3d^2
Número de nubes híbridas	2	3	4	6
Dirección de la orientación de las nubes híbridas				

La estructura espacial de la molécula se determina por el tipo de hibridación de los orbitales de valencia del átomo central y por el número de pares electrónicos no compartidos contenidos en su capa electrónica de valencia.

Ejemplo 3. ¿Con qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del nitrógeno se describe la formación del ion NH_4^+ y de la molécula de NH_3 ? ¿Cuál es la estructura espacial de estas partículas?

Solución. Tanto en el ion amonio, como en la molécula de amoníaco la capa electrónica de valencia del átomo de nitrógeno contiene cuatro pares electrónicos:



Debido a ello, en ambos casos, las nubes electrónicas del átomo de nitrógeno estarán máximamente alejadas unas de otras en el caso de la hibridación sp^3 , cuando sus ejes están dirigidos hacia los vértices del tetraedro. En esta ocasión, en el ion NH_4^+ todos los vértices del tetraedro están ocupados por los átomos de hidrógeno, de modo que este ion tiene una configuración tetraédrica con el átomo de nitrógeno en el centro del tetraedro.

Al formarse la molécula de amoníaco los átomos de hidrógeno ocupan tan sólo tres vértices del tetraedro, y hacia el cuarto vértice está dirigida la nube electrónica no compartida del átomo de nitrógeno. Este hecho puede representarse por el siguiente esquema:



La figura formada es una pirámide trigonal con el átomo de nitrógeno en su vértice y los átomos de hidrógeno en los vértices de la base.

Problemas

254. El momento dipolar de la molécula de HCN es igual a 2,9 D. Calcular la longitud del dipolo.
255. La longitud del dipolo de la molécula del fluoruro de hidrógeno es igual a $4 \cdot 10^{-31}$ m. Calcular su momento dipolar en debyes y culombios-metro.
256. Los momentos dipolares de las moléculas de H_2O y de H_2S son iguales a 1,84 y 0,94 D, respectivamente. Calcular las longitudes de los dipolos. ¿En qué molécula

- el enlace es más polar? Indicar las direcciones de los momentos dipolares de los enlaces en estas moléculas.
257. Describir la estructura espacial de la molécula no polar de BeCl_2 . ¿Qué orbitales atómicos del berilio participan en la formación de los enlaces $\text{Be}-\text{Cl}$?
258. El momento dipolar de la molécula de SO_2 es igual a 1,61 D, y el de la molécula de CO_2 es cero. ¿Son iguales o no los ángulos de valencia OSO y OCO ? Argumentar la respuesta.
259. El momento dipolar de la molécula de CS_2 es igual a cero. ¿Con qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del carbono se describe la formación de esta molécula?
260. Los momentos dipolares de las moléculas de BF_3 y NF_3 son iguales a 0 y 0,2 D, respectivamente. ¿Con qué tipos de hibridación de los orbitales atómicos del boro y del nitrógeno se describe la formación de estas moléculas?
261. ¿Qué tipos de hibridación de los orbitales atómicos del carbono corresponden a la formación de las moléculas de CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 y C_2H_6 ?
262. Señalar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del silicio en las moléculas de SiH_4 y SiF_4 . ¿Son polares o no estas moléculas?
263. En las moléculas de SO_2 y SO_3 el átomo de azufre se encuentra en el estado de hibridación sp^2 . ¿Son polares o no estas moléculas? ¿Cuál es su estructura espacial?
264. Al reaccionar SiF_4 con HF se forma el ácido fuerte H_2SiF_6 que se disocia en iones H^+ y SiF_6^{2-} . ¿Puede desarrollarse de una forma similar la reacción entre CF_4 y HF ? Señalar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del silicio en el ion SiF_6^{2-} .

Preguntas para autocontrol

265. ¿Es idéntica o no la configuración geométrica de las moléculas de BF_3 y NF_3 : a) es idéntica; b) es distinta? Debido a que: 1) la covalencia del átomo central en ambas moléculas es la misma; 2) una de las moléculas es polar y la otra no.
266. ¿En qué molécula, la de BF_3 o la de NH_3 , el valor del momento dipolar es más grande: a) en BF_3 ; b) en NH_3 ; c) los momentos dipolares son iguales? Debido a que: 1) la diferencia de las electronegatividades de los átomos en la molécula de BF_3 es mayor que en la de NH_3 ; b) la molécula de BF_3 tiene estructura plana, mientras que la de NH_3 la tiene piramidal; 3) el átomo

de nitrógeno posee un par no compartido de electrones, en tanto que el átomo de boro tiene un orbital de valencia libre (vacante).

207. Señalar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del carbono en la molécula de dióxido de carbono: a) sp ; b) sp^2 ; c) sp^3 ; d) no hay hibridación.

Debido a que: 1) todos los electrones valencia del átomo de carbono participan en la formación de los enlaces; 2) el átomo de carbono tiene dos electrones no apareados en los orbitales $2p$; 3) la molécula de CO_2 tiene estructura lineal.

3. Enlace iónico. Polarización de los iones

El enlace iónico no posee directividad ni capacidad de saturación. En relación con ello los compuestos iónicos reúnen la propensión a la asociación. Todos los compuestos iónicos, en estado sólido, forman redes cristalinas iónicas en las cuales cada ion viene rodeado de varios iones de signo contrario. En este caso, todos los enlaces del ion dado con los iones vecinos son equivalentes, de modo que el cristal en su conjunto puede considerarse como una molécula única.

Las propiedades de los compuestos iónicos vienen determinadas, en gran medida, por la polarización mutua de los iones que entran en su composición. La *polarización de un ion* se expresa en el desplazamiento relativo del núcleo y de los electrones de la envoltura electrónica externa que lo rodean bajo la acción del campo eléctrico del ion vecino; en este caso los electrones valencia se desplazan en el sentido de los cationes. Esta deformación de la envoltura electrónica conduce a la disminución del grado iónico del enlace y a su transformación en enlace covalente polar.

La *polarizabilidad de los iones* (es decir, su capacidad de deformarse por impacto del campo eléctrico externo) se caracteriza por las siguientes particularidades:

1. Para los valores absolutos iguales de la carga y los radios iguales de los iones, la polarizabilidad de los aniones es mayor que la de los cationes.

2. La polarizabilidad de los iones con la estructura electrónica análoga aumenta con el crecimiento del radio iónico (es decir, con el aumento del número de capas electrónicas). De este modo, los iones, de acuerdo con el crecimiento de la polarizabilidad, pueden disponerse en las series siguientes:



3. Para una misma carga y radios iguales de los iones la polarizabilidad de los iones con la envoltura de 18 electrones

(por ejemplo, Cu^+ , Cd^{2+}) es más alta que la de los iones con la estructura electrónica de gases nobles (Na^+ , Ca^{2+} , etc.).

La acción polarizadora del ion (es decir, su capacidad de deformar, de polarizar otro ion) crece con el aumento de la carga y la disminución del radio del ion, dependiendo fuertemente de su estructura electrónica. Los iones con la configuración electrónica de gases nobles (por ejemplo, Ca^{2+} , Ba^{2+}) ejercen una acción polarizadora más débil que los con la capa electrónica no completada (Ti^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , etc.). La más fuerte acción polarizadora (con una misma carga del ion) la manifiestan los iones con estructura de 18 electrones en la capa externa (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}).

Puesto que las dimensiones de los aniones son, por regla general, mayores que las de los cationes, resulta que los aniones poseen mayor polarizabilidad y menor capacidad polarizadora que los cationes. Debido a esta circunstancia, durante la interacción del catión con el anión, es el anión el que se somete, preferentemente, a la polarización; y en cuanto a la polarización del catión, ésta, en la mayoría de los casos, puede despreciarse.

Ejemplo 1. Los radios de los iones Na^+ y Cu^+ son iguales (0,098 nm). Explicar la diferencia entre las temperaturas de fusión del cloruro sódico (801°C) y del cloruro de cobre (I) (430°C).

Solución. Siendo iguales las cargas y los tamaños de los iones Na^+ y Cu^+ la diferencia en su acción polarizadora viene determinada por las particularidades de su estructura electrónica. El ion Cu^+ tiene la envoltura externa de 18 electrones y polariza más fuertemente el anión Cl^- que lo hace el ion Na^+ cuya estructura electrónica es de gas noble. Esta es la razón de que en el cloruro cuproso, como resultado de la polarización, desde el anión hacia el catión se transfiere una parte más considerable de la carga electrónica que en el cloruro sódico. Las cargas efectivas de los iones en el cristal de CuCl resultan menores que en el de NaCl , y la interacción electrostática entre éstos es más débil. Este hecho, precisamente, explica el punto de fusión más bajo de CuCl en comparación con NaCl cuya red cristalina se aproxima al tipo puramente iónico.

Ejemplo 2. El fluoruro de calcio no se disocia en átomos ni siquiera a la temperatura de 1000°C , mientras que el yoduro de cobre (II) es inestable ya a la temperatura ambiente. ¿Cómo se explica la distinta estabilidad de estos compuestos?

Solución. El ion Cu^{2+} que tiene la envoltura externa de

17 electrones y el radio relativamente pequeño (0,08 nm) acusa una fuerte acción polarizadora, mientras que el ion I^- , grande por su tamaño ($r = 0,22$ nm), se caracteriza por una alta polarizabilidad. Debido a ello, la polarización del anión I^- por el catión Cu^{2+} da lugar a la transición completa del electrón desde el anión hacia el catión: el ion Cu^{2+} se reduce a Cu^+ , y el ion I^- se oxida a yodo libre. El compuesto CuI_2 no existe.

El ion Ca^{2+} posee la estructura electrónica de gas noble y su radio constituye 0,104 nm; por esta causa el mismo ejerce una acción polarizadora más débil sobre el anión que el ion Cu^{2+} . Por otra parte, la polarizabilidad del ion F^- cuyas dimensiones son relativamente pequeñas ($r = 0,133$ nm) es mucho menor que la del ion I^- . Durante la interacción del catión Ca^{2+} cuya acción polarizadora es débil con el anión F^- que, en cambio, se polariza débilmente, las envolturas electrónicas de los iones casi no sufren deformación; el compuesto CaF_2 es muy estable.

Problemas

268. Partiendo de la concepción sobre la naturaleza del enlace iónico, explicar por qué en las condiciones normales los compuestos iónicos existen en forma de cristales iónicos y no en forma de moléculas aisladas.
269. La temperatura de fusión de $CaCl_2$ es de $780^\circ C$, y de $CdCl_2$, de $500^\circ C$; el radio del ion Ca^{2+} es igual a 0,104 nm, y del ion Cd^{2+} , 0,099 nm. Explicar la diferencia en las temperaturas de fusión.
270. Durante la transición desde CaF hacia CaI la temperatura de fusión de los cristales disminuye. Explicar el curso de variación de la temperatura de fusión que se observa.
271. Explicar la inestabilidad de los hidróxidos de cobre(I) y de plata(I).
272. Basándose en la concepción sobre la polarización de los iones, explicar la menor estabilidad de $AuCl_3$ en comparación con $AuCl$, y la de $PbCl_4$ en comparación con $PbCl_2$.
273. K_2CO_3 funde a $890^\circ C$ sin descomponerse, mientras que Ag_2CO_3 se descompone ya a $220^\circ C$. Explicar la diferencia señalada.
274. $BaCl_2$ se disocia por completo en disoluciones acuosas, en tanto que $HgCl_2$ casi no se disocia. Explicar esta diferencia en las propiedades de dichas sales.

Preguntas para autocontrol

275. ¿Cuál de los iones enumerados posee mayor acción polarizadora: a) Na^+ ; b) Ca^{2+} ; c) Mg^{2+} ; d) Al^{3+} ?
276. ¿Cuál de los compuestos $-\text{SrF}_2$ o PbF_2- tiene más alta la temperatura de fusión: a) SrF_2 ; b) PbF_2 ; c) son aproximadamente iguales?
Debido a que: 1) los radios de los iones Sr^{2+} y Pb^{2+} tienen valores próximos; 2) enlace $\text{Sr}-\text{F}$ tiene carácter más iónico que el del enlace $\text{Pb}-\text{F}$.
277. ¿Cuál de los compuestos $-\text{MgCO}_3$ o ZnCO_3- es más estable térmicamente: a) MgCO_3 ; b) ZnCO_3 ?
Debido a que: 1) el hidróxido de magnesio acusa tan sólo propiedades básicas, mientras que el hidróxido de zinc es anfótero; 2) el catión con la configuración electrónica de gas noble ejerce una acción polarizadora menor sobre el anión que el catión del mismo tamaño y carga, pero con la estructura de 18 electrones en la capa externa.
278. ¿Cuál de los iones $-\text{Ca}^{2+}$ o $\text{Cd}^{2+}-$ ejerce una acción polarizadora más fuerte sobre los aniones: a) Ca^{2+} ; b) Cd^{2+} ; c) la acción polarizadora de estos iones es la misma?
Debido a que: 1) las cargas de los iones son iguales y los radios son próximos ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,104 \text{ nm}$; $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,099 \text{ nm}$); 2) el calcio está situado en el cuarto período y el cadmio en el quinto del sistema periódico de los elementos; 3) el ion Ca^{2+} tiene la configuración electrónica de gases nobles, y el ion Cd^{2+} posee la configuración de 18 electrones de la capa externa.

4. Puentes de hidrógeno. Acción intermolecular

El átomo de hidrógeno combinado con el átomo de un elemento fuertemente electronegativo es capaz de formar un enlace químico más. Este enlace se denomina *punto de hidrógeno*. La presencia de los puentes de hidrógeno da lugar a la polimerización notable del agua, del fluoruro de hidrógeno y de muchos compuestos orgánicos. Por ejemplo, a temperaturas no altas el fluoruro de hidrógeno es un polímero $(\text{HF})_n$, donde n puede llegar a seis, y el ácido fórmico es un dímero incluso en la fase gaseosa.

La energía de los puentes de hidrógeno se encuentra, habitualmente, entre los límites de 8 a 40 kJ/mol. La existencia de estos enlaces sirve de causa de las temperaturas de ebullición y de fusión anómalamente altas de algunas sustancias,

puesto que la rotura de los puentes de hidrógeno requiere un gasto complementario de energía.

Ejemplo 1. A la temperatura ambiente el sulfuro de hidrógeno es un gas, mientras que el agua es un líquido. ¿Con qué se puede explicar esta diferencia en las propiedades?
Solución. El oxígeno es un elemento más electronegativo que el azufre. Debido a ello, entre las moléculas de agua se engendran enlaces —puentes de hidrógeno— más fuertes que entre las de sulfuro de hidrógeno*. La ruptura de estos enlaces indispensable para que el agua pase al estado gaseoso requiere un consumo considerable de energía lo que conduce, precisamente, a la elevación anómala de la temperatura de ebullición del agua.

Las fuerzas que retienen las partículas del líquido o del sólido unas cerca de otras tienen naturaleza eléctrica. Sin embargo, estas fuerzas difieren considerablemente en dependencia de qué representan estas partículas: de si son átomos—de un elemento metálico o no metálico, de si son iones o moléculas.

En las sustancias con estructura molecular se manifiesta la interacción intermolecular. Las fuerzas de esta interacción que llevan también el nombre de *fuerzas de Van der Waals*, son más débiles que las fuerzas que dan lugar a la formación del enlace covalente, pero se manifiestan a distancias mayores. Su base la constituye la interacción electrostática de los dipolos moleculares.

Se diferencian tres tipos de acción intermolecular: el de orientación, el de inducción y el de dispersión.

Ejemplo 2. A continuación se insertan las temperaturas de ebullición (en K) de los gases nobles:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
4,3	27,2	87,3	119,9	165,0	211,2

¿Cómo se explica el hecho de que la temperatura de ebullición se eleva con el aumento del número atómico del gas noble?

Solución. Con el aumento del número atómico de los gases nobles, crecen las dimensiones de sus átomos, manteniéndose análoga la estructura de la capa electrónica externa del átomo. A raíz de ello incrementa la

* La energía de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de H_2S es muy pequeña, ésta es menor que la energía media del movimiento térmico de las moléculas a temperatura ambiente. Ésta es la razón por la cual la formación de los puentes de hidrógeno prácticamente no influye en las propiedades del sulfuro de hidrógeno.

polarizabilidad de los átomos y, por lo tanto, incrementan también las fuerzas de la interacción de dispersión entre éstos; la separación de los átomos unos de otros que tiene lugar al pasar la sustancia del estado líquido al gaseoso, requiere cada vez mayor consumo de energía. Dicha circunstancia implica el aumento de la temperatura de ebullición.

Problemas

279. ¿Cuál es la naturaleza de las fuerzas de Van der Waals? ¿Qué tipo de interacción entre las partículas conduce a la transición en estado condensado de Ne, N₂, HI, Cl₂, BF₃ y H₂O?
280. Las temperaturas de ebullición de BF₃, BCl₃, BBr₃ y BI₃ son iguales a 172, 286, 364 y 483 K, respectivamente. Explicar la regularidad observada.
281. Las temperaturas de ebullición de NF₃, PF₃ y AsF₃ son iguales a 144, 178 y 336 K, respectivamente. Explicar la regularidad observada.
282. A continuación se insertan las temperaturas de ebullición T_{eb} , los calores de evaporación ΔH_{ev} y los momentos dipolares μ en algunas series de compuestos similares:

	T_{eb} , K	ΔH_{ev} , kJ/mol	μ , D
HF	292,7	32,6	1,01
HCl	188,1	18,2	1,03
HBr	206,4	17,6	0,79
HI	237,8	19,8	0,42
H ₂ O	373,0	49,7	1,84
H ₂ S	212,8	18,7	0,93
H ₂ Se	231,7	19,9	0,24
H ₂ Te	271	23,4	—
NH ₃	239,7	23,3	1,46
PH ₃	185,7	14,7	0,55
AsH ₃	210,7	16,7	0,03
SbH ₃	255	21,1	—

Explicar por qué en cada serie de compuestos, para la variación monótona de la polaridad de las moléculas, la variación de T_{eb} y ΔH_{ev} no es monótona.

5. Leyes principales de desarrollo de las reacciones químicas

1. Energética de las reacciones químicas. Cálculos químico-termodinámicos

A las magnitudes más importantes que caracterizan los sistemas químicos pertenecen la energía interna U , la entalpía H , la entropía S y la energía de Gibbs (potencial isobárico-isotérmico) G . Todas estas magnitudes son *funciones de estado*, es decir, dependen tan sólo del estado del sistema, pero no del método por medio del cual se ha alcanzado dicho estado.

El desarrollo de la reacción química viene acompañado de variación de la energía interna de los sistemas reaccionantes. Si la energía interna del sistema disminuye ($\Delta U < 0$), la reacción transcurre con el desprendimiento de energía (reacciones *exotérmicas*). En cambio, si la energía interna del sistema aumenta ($\Delta U > 0$), el proceso se acompaña con la absorción de energía a partir del medio ambiente (reacciones *endotérmicas*).

En el caso de que, como resultado del desarrollo de la reacción química, el sistema absorbió una cantidad de calor Q y realizó un trabajo A , la variación de la energía interna ΔU se determina por la ecuación

$$\Delta U = Q - A$$

De acuerdo con la ley de conservación de la energía, ΔU depende sólo de los estados inicial y final del sistema, pero no depende del método de realización del proceso (la reacción). Por el contrario, Q y A serán distintos para los diferentes métodos de realización del proceso: es función de estado tan sólo la diferencia de estas magnitudes, pero no cada una de éstas por separado. Las funciones U , Q y A suelen expresarse en julios o kilojulios.

Si la reacción se desarrolla a volumen constante ($\Delta V = 0$, proceso *isócoro*), el trabajo de-expansión del sistema ($A = P\Delta V$) es igual a cero. Si en este caso no se llevan a cabo, además, otros tipos de trabajo (por ejemplo, el eléctrico), entonces, $\Delta U = Q_0$, donde Q_0 es el *efecto térmico de la reacción* (es decir, la cantidad de calor absorbido por el sistema) que se desarrolla

a volumen constante. En el caso de la reacción exotérmica $Q_v < 0$, y para la reacción endotérmica $Q_v > 0$ *

Con mayor frecuencia, las reacciones químicas no se realizan a volumen constante, sino a presión constante P ($\Delta P = 0$, proceso isóbaro). En estos casos, para caracterizar el proceso, es más conveniente hacer uso no de la energía interna U , sino de la entalpía H la cual viene determinada por la relación:

$$H = U + P\Delta V$$

Como se advierte, la entalpía tiene la misma dimensión que la energía interna, por cuya razón se expresa, habitualmente, en julios o kilojulios.

Siendo constante la presión

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

o sea, la variación de la entalpía es igual a la suma de variaciones de la energía interna (ΔU) y del trabajo de expansión realizado por el sistema ($P\Delta V$). Si en este caso no se efectúan cualesquiera otros tipos de trabajo, resulta que $\Delta H = Q_p$, donde Q_p es el efecto térmico de la reacción que se desarrolla a presión constante. Para la reacción exotérmica $Q_p < 0$, y para la endotérmica $Q_p > 0$.

La variación de la energía interna o de la entalpía se suele referir al caso en que todas las sustancias iniciales y todos los productos de la reacción se encuentran en estados tipo (estados estándar). Se denomina estado tipo de una sustancia a la temperatura dada su estado en forma de sustancia pura a la presión igual a la atmosférica normal, o sea, 101,325 kPa, o bien, 760 mm de Hg (en el caso de los gases, a la presión parcial del gas dado). Las condiciones en que todas las sustancias participantes en la reacción se encuentran en estados tipo se denominan condiciones tipo (condiciones estándar) del desarrollo de la reacción. Las variaciones de las magnitudes correspondientes referidas a las condiciones tipo llevan el nombre de variaciones tipo (variaciones estándar), y sus designaciones vienen provistas de índice superior °: ΔU° , variación tipo de la energía interna durante la reacción química; ΔH° , variación

* Los signos señalados de los efectos térmicos están adoptados en la termodinámica química. En la termoquímica, con frecuencia, se utiliza un sistema de signos inverso, es decir, se considera como positivo el calor liberado por el sistema. Sin embargo, cualquiera que sea la condición sobre los signos de los efectos térmicos, se denominan exotérmicas las reacciones que se desarrollan con el desprendimiento del calor al medio exterior, y endotérmicas, las que transcurren con la absorción del calor por el sistema.

tipo de la entalpía durante la reacción química (o, en forma más breve, entalpía tipo de la reacción).

La entalpía tipo de la reacción de formación de 1 mol de una sustancia dada a partir de las sustancias simples se denomina *entalpía tipo de formación* de esta sustancia*. Esta magnitud se expresa, de ordinario, en kilojulios por mol.

De acuerdo con la definición insertada, la entalpía y la energía interna de formación de las sustancias simples son iguales a cero. Si un elemento forma varias sustancias simples (el grafito y el diamante, el fósforo blanco y el fósforo rojo, etc.), se considera como tipo el estado del elemento en la forma de la modificación más estable en condiciones dadas (por ejemplo, tratándose de condiciones normales, el grafito en el caso de carbono; O₂, en el caso de oxígeno, etc.); la entalpía y la energía interna de formación de esta modificación más estable se toman iguales a cero.

Las ecuaciones químicas en las cuales se indican las variaciones de la entalpía (efectos térmicos de las reacciones) se denominan *ecuaciones termoquímicas*. Por ejemplo, la ecuación



$$\Delta H^\circ = -64 \text{ kJ}$$

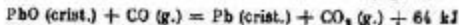
significa que al reducir 1 mol de PbO con el óxido de carbono se desprende una cantidad de calor igual a 64 kJ**. Las abreviaturas «crist.», «líq.», «g.» señalan, respectivamente, el estado cristalino, líquido o gaseoso de la sustancia.

Un corolario de la ley de conservación de la energía es el principio establecido experimentalmente en 1840 por Hess (ley de Hess) que sirve de base para los cálculos termoquímicos:

El efecto térmico de una reacción química (o sea, la variación de la entalpía o de la energía interna de un sistema como resultado de la reacción) depende únicamente de los estados inicial y final de las sustancias participantes en la reacción y no depende de las etapas intermedias del proceso.

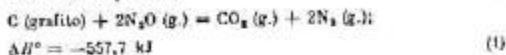
* Con frecuencia, se suelen emplear los términos abreviados «entalpía de formación», «calor de formación», etc.; en este caso, sin embargo, se sobreentienden las magnitudes tipo (magnitudes estándar). Si al hablar sobre el calor de formación no se indican las condiciones de realización de la reacción, entonces, habitualmente, se tiene en cuenta el calor de formación a presión constante (Q_p).

** En la termoquímica, las ecuaciones de este tipo se escriben, con frecuencia, en otra forma (véase la nota en la pág. 77):



De la ley de Hess, en particular, se desprende que las ecuaciones termoquímicas se pueden sumar, sustraer y multiplicar por factores numéricos.

Ejemplo 1. Partiendo del calor de formación del dióxido de carbono gaseoso ($\Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$) y de la ecuación termoquímica

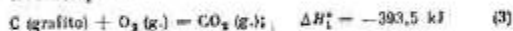


calcular el calor de formación de $\text{N}_2\text{O (g.)}$.

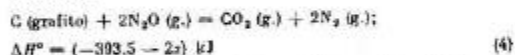
Solución. Designando con x la magnitud buscada, escribamos la ecuación termoquímica de formación de N_2O a partir de las sustancias simples:



Escribamos también la ecuación termoquímica de la reacción de formación de $\text{CO}_2 \text{ (g.)}$ a partir de las sustancias simples:

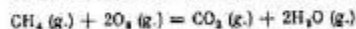


De las ecuaciones (2) y (3) puede obtenerse la ecuación (1). Con este fin multipliquemos la ecuación (2) por dos y restemos la ecuación hallada de la ecuación (3). Tenemos:



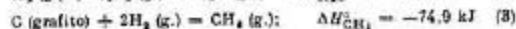
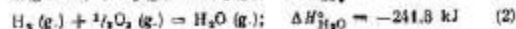
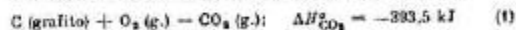
Al comparar las ecuaciones (1) y (4), hallamos: $-393,5 - 2x = -557,5$, de donde $x = 82,0 \text{ kJ/mol}$.

Ejemplo 2. Determinar la variación tipo de la entalpía ΔH° de la reacción de combustión del metano



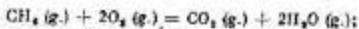
si se conoce que las entalpías de la formación de $\text{CO}_2 \text{ (g.)}$, $\text{H}_2\text{O (g.)}$ y $\text{CH}_4 \text{ (g.)}$ son iguales a $-393,5$, $-241,8$ y $-74,9 \text{ kJ/mol}$, respectivamente.

Solución. Escribamos las ecuaciones termoquímicas de las reacciones de formación de CO_2 , H_2O y CH_4 :



Al sumar la ecuación (1) con la ecuación duplicada (2) y restar de la suma hallada la ecuación (3), obtendremos

la ecuación termoquímica de la reacción que nos interesa:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{\text{CH}_4}^\circ$$

Valiéndonos de los datos del problema, hallaremos para la magnitud buscada:

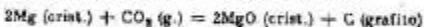
$$\Delta H^\circ = -393,5 - 241,8 \cdot 2 + 74,9 = -802,2 \text{ kJ}$$

El último ejemplo ilustra un importante corolario de la ley de Hess cuya aplicación simplifica muchos cálculos termoquímicos:

La variación tipo de la entalpía de la reacción química es igual a la suma de entalpía tipo de formación de los productos de la reacción menos la suma de entalpías tipo de formación de las sustancias iniciales.

Durante cada operación de adición es necesario tener en cuenta, en correspondencia con la ecuación de la reacción, el número de moles de las sustancias participantes en la reacción.

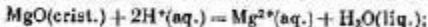
Ejemplo 3. Utilizando los datos insertados en la tabla 5 del Apéndice calcular ΔH° de la reacción:



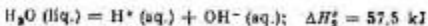
Solución. De acuerdo con los datos de la tabla 5, las entalpías tipo de formación de CO_2 y MgO son iguales a $-393,5$ y $-601,8$ kJ/mol, respectivamente (cabe recordar que las entalpías tipo de formación de las sustancias simples son iguales a cero). De aquí, para la entalpía tipo de la reacción, hallamos:

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_{\text{MgO}}^\circ - \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ = -601,8 \cdot 2 + 393,5 = -810,1 \text{ kJ}$$

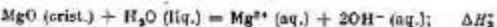
Ejemplo 4. Partiendo de los valores de ΔH° de las reacciones



$$\Delta H_1^\circ = -145,6 \text{ kJ}$$



calcular el valor de ΔH_3° para la reacción de disolución del óxido de magnesio en agua:



La abreviatura «aq.» significa disolución acuosa diluida.

Solución. De acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ$$

de donde

$$\Delta H_3^* = -145,6 + 57,5 \cdot 2 = 30,6 \text{ kJ}$$

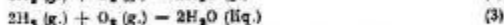
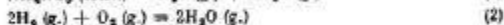
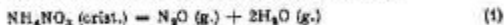
La dirección en que se desarrolla espontáneamente la reacción química se determina por la acción conjunta de dos factores: 1) por la tendencia al paso del sistema al estado con la energía interna mínima (tratándose de los procesos isóbaros, con la entalpía mínima); 2) por la tendencia a alcanzar el estado más probable, es decir, aquel que se puede realizar por el máximo número de métodos (microestados) equiprobables.

Para los procesos isóbaros de medida de la primera de estas tendencias sirve la variación de la entalpía en la reacción química: el signo negativo de ΔH indica la disminución de la entalpía del sistema, y el positivo, su incremento.

Como medida de la probabilidad del estado del sistema, en la termodinámica, suele considerarse la entropía S , o sea, la magnitud proporcional al logaritmo del número de microestados equiprobables con los cuales puede realizarse el macroestado dado*. La entropía tiene la dimensión de energía dividida por la temperatura; por regla general, ésta se refiere a 1 mol de sustancia (entropía molar) y se expresa en J/(mol·K).

De lo expuesto queda claro que la entropía incrementa al pasar la sustancia del estado cristalino al líquido, y del estado líquido al gaseoso, así como durante la disolución de los cristales, la expansión de los gases, y las interacciones químicas que dan lugar al aumento del número de partículas, en primer lugar, de partículas en estado gaseoso. Por el contrario, todos los procesos debido a los cuales crece la ordenación del sistema (condensación, polimerización, compresión, disminución del número de partículas) se acompañan con la disminución de la entropía.

Ejemplo 5. Sin hacer cálculos determinar el signo de variación de la entropía en las siguientes reacciones:



Solución. En la reacción (1) 1 mol de sustancia en estado cristalino forma 3 moles de gases, por consiguiente, $\Delta S_1 >$

* Cabe recordar que el macroestado viene caracterizado por unos valores determinados de las propiedades macroscópicas del sistema (temperatura, presión, volumen, etc.); el microestado se caracteriza por determinado estado de cada partícula que forma parte de la composición del sistema: un mismo macroestado del sistema puede corresponder al gran número de sus microestados diversos.

> 0 . En las reacciones (2) y (3) disminuye tanto el número total de los moles, como el de los moles de sustancias gaseosas, de modo que $\Delta S_2 < 0$ y $\Delta S_3 > 0$. En este caso ΔS_2 tiene un valor más negativo que ΔS_3 , puesto que $S_{H_2O(liq.)} < S_{H_2O(g.)}$.

Para la entropía es válida la tesis análoga a la examinada anteriormente en relación con ΔH : *la variación de la entropía del sistema como resultado de la reacción química (ΔS) es igual a la suma de entropías de los productos de reacción menos la suma de entropías de las sustancias iniciales*. Al igual que durante el cálculo de la entalpía la operación de sumar se efectúa teniendo en cuenta el número de moles de sustancias participantes en la reacción.

Conviene tener presente que, a diferencia de la entalpía de formación, la entropía de una sustancia simple que se encuentra, incluso, en estado cristalino no es igual a cero por cuanto a una temperatura distinta del cero absoluto el macroestado del cristal puede realizarse no por un microestado único, sino por un número grande de microestados equiprobables.

De función de estado que refleja, simultáneamente, la influencia de ambas tendencias, mencionadas con anterioridad, sobre la dirección del desarrollo de los procesos químicos sirve la *función (energía) de Gibbs* relacionada con la entalpía y la entropía por medio de la expresión

$$G = H - TS$$

donde T es la temperatura absoluta.

Como se ve, la función de Gibbs tiene la misma dimensión que la entalpía y, por lo tanto, se expresa habitualmente en julios o kilojulios.

Para los *procesos isóbaro-isotérmicos* (es decir, para aquellos que se desarrollan a temperatura y presión constantes) la variación de la función de Gibbs es igual a:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Al igual que en el caso de ΔH y ΔS , *la variación de la función de Gibbs ΔG como resultado de la reacción química (o, en forma más breve, la función de Gibbs de la reacción) es igual a la suma de las funciones de Gibbs de formación de los productos de reacción menos la suma de las funciones de Gibbs de formación de las sustancias iniciales*: la operación de sumar se lleva a cabo teniendo en cuenta el número de moles de sustancias participantes en la reacción.

La función de Gibbs de formación se refiere a 1 mol de sustancia y, de ordinario, se expresa en kJ/mol; en este caso

ΔG° de formación de la modificación más estable de una sustancia simple se toma igual a cero.

Siendo constantes la temperatura y la presión, las reacciones químicas pueden desarrollarse espontáneamente tan sólo en una dirección tal para la cual la función de Gibbs del sistema disminuye ($\Delta G < 0$).

En la tabla 2 se muestra la posibilidad (o la imposibilidad) del desarrollo espontáneo de la reacción para las diferentes combinaciones de los signos de ΔH y ΔS .

Tabla 2

Dirección del desarrollo de las reacciones para los diferentes signos de ΔH y ΔS

Signo de la variación de la función			Posibilidad (imposibilidad) del desarrollo espontáneo de la reacción	Ejemplo de la reacción
ΔH	ΔS	ΔG		
-	+	-	Es posible para cualesquiera temperaturas	$C_6H_6(l) + 7,5O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(g)$ *
+	-	+	Es imposible para cualesquiera temperaturas	$N_2(g) + 2O_2(g) = 2NO_2(g)$
-	-	\pm	Es posible a temperaturas bastante bajas	$3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$
+	+	\pm	Es posible a temperaturas bastante altas	$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$

Así, por ejemplo, en el caso de que para alguna reacción $\Delta H < 0$ (reacción exotérmica), mientras que $\Delta S > 0$, de la última ecuación resulta que para todas las temperaturas $\Delta G < 0$; esto significa que la reacción puede desarrollarse espontáneamente para cualesquiera temperaturas. Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, entonces, la reacción es posible a condición de que el término ΔH en la ecuación para la función de Gibbs sea mayor por su valor absoluto que el término $T\Delta S$; por cuanto el valor absoluto del término $T\Delta S$ aumenta con el incremento del factor T , la condición señalada se realizará a temperaturas lo suficientemente bajas. En otras palabras, a temperaturas bajas es más probable el desarrollo espontáneo de las reacciones exotérmicas, incluso si en este caso disminuye la entropía del sistema.

A altas temperaturas, como se ve de la tabla 2, es más probable el desarrollo de las reacciones que se acompañan con el crecimiento de la entropía, incluyendo las reacciones endotérmicas.

Ejemplo 6. A cierta temperatura T la reacción endotérmica $A \rightarrow B$ se desarrolla, prácticamente, hasta el final. Determinar: a) el signo de ΔS de la reacción; b) el signo de ΔG de la reacción $B \rightarrow A$ a la temperatura T ; c) la posibilidad del desarrollo de la reacción $B \rightarrow A$ a bajas temperaturas.

Solución. a) El desarrollo espontáneo de la reacción $A \rightarrow B$ indica que $\Delta G < 0$. Por cuanto $\Delta H > 0$, de la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ se deduce que $\Delta S > 0$; para la reacción inversa $B \rightarrow A$ $\Delta S < 0$.

b) Para la reacción $A \rightarrow B$ $\Delta G < 0$. Por consiguiente, para la reacción inversa, a la misma temperatura, $\Delta G > 0$.

c) La reacción $B \rightarrow A$ inversa a la reacción $A \rightarrow B$ es una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$). A bajas temperaturas el valor absoluto del término $T\Delta S$ es pequeño, de modo que el signo de ΔG se determina por el de ΔH . En consecuencia, a temperaturas lo suficientemente bajas el desarrollo de la reacción $B \rightarrow A$ es posible.

Ejemplo 7. Determinar los signos de ΔH , ΔS y ΔG para la reacción



que transcurre a la temperatura de 298 K en sentido directo. ¿Cómo cambiará el valor de ΔG con el crecimiento de la temperatura?

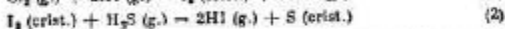
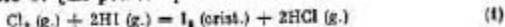
Solución. El desarrollo espontáneo de la reacción evidencia que para ésta $\Delta G < 0$. Como resultado de la reacción, el número total de partículas en el sistema disminuye, con la particularidad de que se consume el gas B_2 , formándose la sustancia cristalina AB_2 ; este hecho significa que el sistema pasa al estado con ordenación más alta, o sea, que para la reacción analizada $\Delta S < 0$. De este modo, en la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ la magnitud ΔG es negativa y el segundo término del segundo miembro de la ecuación ($-T\Delta S$) es positivo. Esto es posible solamente en el caso de que $\Delta H < 0$. Con el crecimiento de la temperatura el valor positivo del término $-T\Delta S$ en la ecuación aumenta, de modo que la magnitud ΔG se hará menos negativa.

Los valores de ΔH , ΔS y ΔG de la reacción dependen no sólo de la naturaleza de las sustancias reaccionantes, sino también de su estado físico y las concentraciones. Para obtener datos comparables que caracterizan las diferentes reacciones se confrontan las variaciones tipo de la entalpía ΔH_T° , de la entropía ΔS_T° y de la función de Gibbs ΔG_T° , es decir, aquellas

variaciones de estas magnitudes que tienen lugar cuando todas las sustancias participantes en la reacción (tanto las iniciales, como las que se forman) se encuentran en estados tipo; el subíndice en las designaciones insertadas señala la temperatura absoluta a la cual se realiza el proceso.

En la tabla 5 del Apéndice se dan los valores de S_{298}° , así como de ΔH_{298}° y ΔG_{298}° de formación de algunas sustancias a 298 K (25°C). Valiéndose de estos datos, pueden realizarse diferentes cálculos termodinámicos.

Ejemplo 8. ¿Es posible que las reacciones



en las condiciones tipo se desarrollen espontáneamente en el sentido directo a 298 K? ¿Cómo influirá el aumento de la temperatura en la dirección del desarrollo de estas reacciones?

Solución. Para contestar a la primera pregunta del problema es necesario hallar los valores de ΔG_{298}° para las reacciones examinadas. En la tabla 5 del Apéndice encontramos los valores de $\Delta G_{\text{form}}^{\circ}$ (en kJ/mol) para HI (1,8), HCl (-95,2) y H₂S (-33,8). Entonces, para las reacciones (1) y (2) tenemos, respectivamente:

$$\Delta G_1^{\circ} = -95,2 \cdot 2 - 1,8 \cdot 2 = -194,0 \text{ kJ}$$

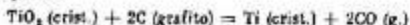
$$\Delta G_2^{\circ} = 1,8 \cdot 2 - (-33,8) = 37,4 \text{ kJ}$$

El signo negativo de ΔG_1° indica la posibilidad del desarrollo espontáneo de la reacción (1); el signo positivo de ΔG_2° quiere decir que la reacción (2) no puede transcurrir en las condiciones señaladas.

La respuesta a la segunda pregunta del problema viene determinada por el signo de ΔS° de las reacciones analizadas. En la reacción (1) el número de moles de sustancia en estado gaseoso disminuye, y en la reacción (2), aumenta. De aquí se infiere que $\Delta S_1^{\circ} < 0$ y $\Delta S_2^{\circ} > 0$, es decir, en la ecuación $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ el término $-T\Delta S^{\circ}$ para la reacción (1) es positivo, y para la reacción (2), negativo. Por consiguiente, con el aumento del factor T (elevación de la temperatura) el valor de ΔG_1° irá creciendo (es decir, se hará menos negativo), y el de ΔG_2° , disminuirá (se volverá menos positivo). Este hecho significa que el crecimiento de la temperatura impedirá el desarrollo de la reacción (1) y favorecerá el de la reacción (2) en sentido directo.

Ejemplo 9. Haciendo uso de los datos de referencia, establecer si a las temperaturas de 298 y 2500 K es posible la re-

ducción del dióxido de titanio a metal libre por el esquema



Prescindir de la dependencia de ΔH° y ΔS° respecto a la temperatura.

Solución. En la tabla 5 del Apéndice hallamos los valores de $\Delta G_{\text{form}}^\circ$ (en kJ/mol) a 298 K para TiO_2 (-888,6) y CO (-137,1). Entonces, para la reacción examinada:

$$\Delta G_{298}^\circ = -137,1 \cdot 2 - (-888,6) = 614,4 \text{ kJ}$$

Por cuanto $\Delta G_{298}^\circ > 0$, la reducción de TiO_2 a la temperatura de 298 K es imposible.

Para calcular ΔG_{298}° recurrimos a la ecuación $\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. En este caso, basándonos en la indicación en los datos del problema, utilizamos los valores de ΔH° y ΔS° a 298 K. Para calcular ΔH° y ΔS° de la reacción es necesario hallar en la tabla 5 los valores de $\Delta H_{\text{form}}^\circ$ (en kJ/mol) para TiO_2 (-943,9) y CO (-110,5), así como los de S° [en J/(mol·K)] para TiO_2 (50,3), C (5,7), Ti (30,6) y CO (197,5).

Entonces, para la reacción examinada:

$$\Delta H^\circ = -110,5 \cdot 2 - (-943,9) = 722,9 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 30,6 + 197,5 \cdot 2 - 50,3 - 5,7 \cdot 2 = \\ &= 425,6 - 61,7 = 363,9 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Ahora hallamos ΔG_{2500}° de la reacción, expresando ΔS° en kJ/K

$$\begin{aligned} \Delta G_{2500}^\circ &= \Delta H_{2500}^\circ - T\Delta S_{2500}^\circ = \\ &= 722,9 - 2500 \cdot 363,9/1000 = 722,9 - 909,8 = \\ &= -186,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

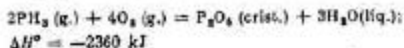
De este modo, $\Delta G_{2500}^\circ < 0$, por lo tanto, la reducción de TiO_2 , por medio de grafito a 2500 K es posible.

Problemas *

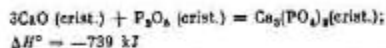
283. Al combinarse 2,1 g de hierro con azufre se liberaron 3,77 kJ. Calcular el calor de formación del sulfuro de hierro.
284. Hallar la cantidad de calor que se desprende durante la explosión de 8,4 l de gas detonante tomado en condiciones normales.

* Al resolver los problemas de este apartado, en los casos de necesidad, conviene utilizar los datos de la tabla 5 del Apéndice.

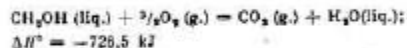
285. Determinar la entalpía tipo ($\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$) de formación del PH_3 partiendo de la ecuación:



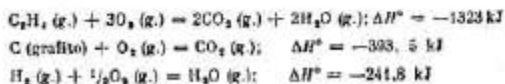
286. Basándose en el efecto térmico de la reacción



287. determinar $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ de formación del ortofosfato de calcio. Basándose en la ecuación de la reacción

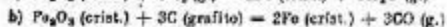


288. Al reducir 12,7 g de óxido de cobre(II) por medio de carbono (con la formación de CO) se absorben 8,24 kJ. Determinar $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ de formación de CuO.
289. Durante la combustión completa del etileno (con la formación de agua líquida) se liberaron 6226 kJ. Hallar el volumen del oxígeno que entró en reacción (las condiciones son normales).
290. El gas de agua es una mezcla de volúmenes iguales de hidrógeno y de monóxido de carbono. Hallar la cantidad de calor que se libera al quemar 112 l de gas de agua tomado en condiciones normales.
291. Se quemaron, con la formación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g.})$ volúmenes iguales de hidrógeno y de acetileno tomados en condiciones iguales. ¿En qué caso se desprenderá más calor? ¿Cuántas veces más?
292. Determinar $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ de la reacción $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g.}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{liq.})$, si $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ de la reacción de combustión del acetileno, formándose $\text{CO}_2(\text{g.})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{liq.})$ es igual a -1300 kJ/mol , y $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ de formación del benceno constituye $82,9 \text{ kJ/mol}$.
293. Determinar $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ de formación del etileno utilizando los siguientes datos:



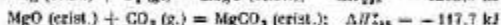
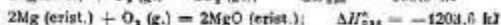
294. Comparar $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ de la reacción de reducción del óxido de hierro(III) por medio de diferentes reductores a

298 K:



295. Hallar la masa del metano durante cuya completa combustión (con la formación de agua líquida) se desprende el calor suficiente para calentar 100 g de agua desde 20 hasta 30°C. La capacidad calorífica molar del agua se toma igual a 75,3 J/(mol·K).

296. Calcular ΔH_{298}° de formación de $\text{MgCO}_3 (\text{crist.})$ a 298 K, valiéndose de los siguientes datos:



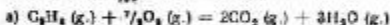
297. Basándose en ΔH_{298}° de formación de $\text{H}_2\text{O} (\text{g.})$ y en los datos que siguen:



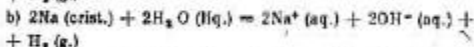
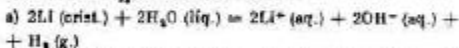
calcular ΔH_{298}° de la reacción:



298. Calcular ΔH_{298}° de las reacciones:

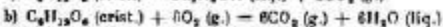
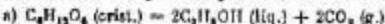


299. Calcular ΔH_{298}° de las reacciones:



Tomar las entalpías tipo de formación de $\text{Li}^+ (\text{aq.})$, de $\text{Na}^+ (\text{aq.})$ y de $\text{OH}^- (\text{aq.})$ iguales a -278,5; -239,7 y -228,9 kJ/mol, respectivamente.

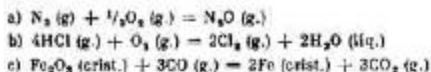
300. Calcular el valor de ΔH_{298}° para las reacciones de transformación de la glucosa que transcurren en el organismo:



¿Cuál de estas reacciones suministra mayor cantidad de energía al organismo?

301. ¿Depende o no el valor de ΔH° de la reacción de la presencia en el sistema de catalizadores? Argumentar la respuesta.
302. Explicar la razón de que los procesos de disolución de las sustancias en agua pueden transcurrir espontáneamente no sólo con el efecto exotérmico ($\Delta H < 0$), sino también con el endotérmico ($\Delta H > 0$).
303. Sin realizar cálculos, determinar el signo de ΔS° para los siguientes procesos:
- $2\text{NH}_3(\text{g.}) = \text{N}_2(\text{g.}) + 3\text{H}_2(\text{g.})$
 - $\text{CO}_2(\text{crist.}) = \text{CO}_2(\text{g.})$
 - $2\text{NO}(\text{g.}) + \text{O}_2(\text{g.}) = 2\text{NO}_2(\text{g.})$
 - $2\text{H}_2\text{S}(\text{g.}) + 3\text{O}_2(\text{g.}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{liq.}) + 2\text{SO}_2(\text{g.})$
 - $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g.}) + 3\text{O}_2(\text{g.}) = 4\text{H}_2\text{O}(\text{g.}) + 2\text{CO}_2(\text{g.})$
304. Determinar el signo de la variación de la entropía para la reacción $2\text{A}_2(\text{g.}) + \text{B}_2(\text{g.}) = 2\text{A}_2\text{B}(\text{liq.})$. ¿Es posible el desarrollo de esta reacción en las condiciones tipo? Argumentar la respuesta.
305. Señalar los signos de ΔH , ΔS y ΔG para los siguientes procesos: a) expansión de un gas perfecto al vacío; b) evaporación del agua a 100°C y a la presión parcial del vapor de agua igual a 101,325 kPa (760 mm de Hg); c) cristalización del agua sobrefundida.
306. Determinar los signos de ΔH° , ΔS° y ΔG° para la reacción $\text{AB}(\text{crist.}) + \text{B}_2(\text{g.}) = \text{AB}_2(\text{crist.})$ que se verifica a 298 K en sentido directo. ¿Crecerá o disminuirá ΔG° con el aumento de la temperatura?
307. ¿Por qué a temperaturas bajas el signo de ΔH puede servir de criterio que determina la dirección del desarrollo espontáneo de la reacción, mientras que a temperaturas lo suficientemente altas interviene como tal criterio el signo de ΔS ?
308. Calcular los valores de ΔG_{298}° para las siguientes reacciones y establecer en qué dirección éstas pueden desarrollarse espontáneamente en las condiciones tipo a 25°C :
- $\text{NiO}(\text{crist.}) + \text{Pb}(\text{crist.}) = \text{Ni}(\text{crist.}) + \text{PbO}(\text{crist.})$
 - $\text{Pb}(\text{crist.}) + \text{CuO}(\text{crist.}) = \text{PbO}(\text{crist.}) + \text{Cu}(\text{crist.})$
 - $3\text{Al}(\text{crist.}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{crist.}) = 9\text{Fe}(\text{crist.}) + 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{crist.})$
309. Utilizando los datos de referencia demostrar que, en condiciones tipo, a la temperatura de 25°C la reacción $\text{Cu}(\text{crist.}) + \text{ZnO}(\text{crist.}) = \text{CuO}(\text{crist.}) + \text{Zn}(\text{crist.})$ es imposible,

310. Establecer cuáles de las reacciones indicadas a continuación pueden verificarse en las condiciones tipo a 25°C:



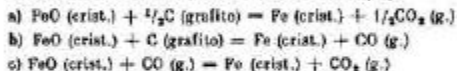
311. Calcular ΔG° de la reacción



para 25; 500 y 1500°C. Se prescinde de la dependencia de ΔH° y ΔS° respecto a la temperatura.

Construir el gráfico de la variación de ΔG° con la temperatura y hallar con ayuda de este gráfico la temperatura por encima de la cual dicha reacción, en las condiciones tipo, puede desarrollarse espontáneamente.

312. Calcular los valores de ΔG_{298}° para las siguientes reacciones de reducción del óxido de hierro (II):

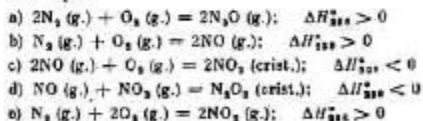


¿El desarrollo de cuál de estas reacciones es más probable?

313. ¿Cuáles de los óxidos enumerados pueden reducirse por el aluminio a 298 K: CaO, FeO, CuO, PbO, Fe₂O₃, Cr₂O₃?

314. ¿Cuáles de los óxidos enumerados pueden ser reducidos por el hidrógeno a metal libre a 298 K: CaO, ZnO, SnO₂, NiO, Al₂O₃?

315. Señalar cuáles de las reacciones de formación de los óxidos de nitrógeno y a qué temperaturas (altas o bajas) pueden desarrollarse espontáneamente en las condiciones tipo:



Preguntas para autocontrol

316. Señalar para las siguientes reacciones



- la relación correcta de las variaciones tipo de la entalpía: a) $\Delta H_2^* < \Delta H_1^* < \Delta H_3^*$; b) $\Delta H_2^* > \Delta H_1^* > \Delta H_3^*$.
317. Señalar cuáles de los enunciados citados a continuación son válidos para las reacciones que transcurren en las condiciones tipo: a) las reacciones endotérmicas no pueden desarrollarse espontáneamente; b) las reacciones endotérmicas pueden desarrollarse a temperaturas bastante bajas; c) las reacciones endotérmicas pueden desarrollarse a temperaturas lo suficientemente altas, si la variación de la entropía de la reacción es positiva.
318. Sin realizar cálculos indicar para cuáles de los procesos enumerados la variación de la entropía es positiva:

- a) $\text{MgO (crist.)} + \text{H}_2 \text{ (g.)} = \text{Mg (crist.)} + \text{H}_2\text{O (liq.)}$
 b) $\text{C (grafito)} + \text{CO}_2 \text{ (g.)} = 2\text{CO (g.)}$
 c) $\text{CH}_3\text{COOH (aq.)} = \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq.)} + \text{H}^+ \text{ (aq.)}$
 d) $4\text{HCl (g.)} + \text{O}_2 \text{ (g.)} = 2\text{Cl}_2 \text{ (g.)} + 2\text{H}_2\text{O (g.)}$
 e) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (crist.)} = \text{N}_2\text{O (g.)} + 2\text{H}_2\text{O (g.)}$

319. ¿En qué de los siguientes casos la reacción es posible a cualesquiera temperaturas: a) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$; b) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$; c) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$?
320. ¿En qué de los siguientes casos la reacción es irrealizable para cualesquiera temperaturas: a) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$; b) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$; c) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$?
321. Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, ¿en cuál de los casos la reacción puede desarrollarse espontáneamente: a) $|\Delta H| > |T\Delta S|$; b) $|\Delta H| < |T\Delta S|$?
322. Basándose en el signo de ΔG_{298}^* , de las siguientes reacciones



- sacar la conclusión de qué grados de oxidación son más característicos para el plomo y el estaño: a) para el plomo +2, para el estaño +2; b) para el plomo +2, para el estaño +4; c) para el plomo +4, para el estaño +4.
323. ¿Cuál es el signo de ΔG del proceso de derretimiento del hielo para 263 K: a) $\Delta G > 0$; b) $\Delta G = 0$; c) $\Delta G < 0$?
324. Teniendo en cuenta que $\text{NO}_2 \text{ (g.)}$ tiene un color y N_2O_4 es incoloro, así como partiendo del signo de la variación de la entropía en la reacción $2\text{NO}_2 \text{ (g.)} = \text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g.)}$, predecir cómo cambiará la coloración en el sistema $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ con el crecimiento de la temperatura: a) se intensificará; b) se debilitará.

2. Velocidad de la reacción química. Equilibrio químico

La velocidad de la reacción química se mide por la cantidad de sustancia que entra en reacción o que se forma como resultado de la reacción en una unidad de tiempo y en una unidad de volumen del sistema (para una reacción homogénea), o bien, por una unidad de área de la superficie de separación de las fases (para una reacción heterogénea)*.

En el caso de un proceso homogéneo que se desarrolla a volumen constante, la velocidad de una reacción química homogénea se mide por la variación de la concentración de alguna de las sustancias reaccionantes en una unidad de tiempo.

Esta definición puede expresarse por la ecuación $v = \pm \Delta C/\Delta t$, donde el signo «más» se refiere a la variación de la concentración de la sustancia que se forma como resultado de la reacción ($\Delta C > 0$), y el signo «menos», a la variación de la concentración de la sustancia que entra en reacción ($\Delta C < 0$).

La velocidad de la reacción depende de la naturaleza de las sustancias reaccionantes, de su concentración, temperatura y de la presencia de catalizadores en el sistema. En los casos en que para el desarrollo de la reacción es necesario el choque de dos partículas reaccionantes (moléculas, átomos), la dependencia de la velocidad de la reacción con las concentraciones se determina por la ley de acción de masas a la temperatura constante, la velocidad de la reacción química es directamente proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias reaccionantes.

Así, por ejemplo, para la reacción del tipo de $A + B_2 \rightarrow AB_2$, la ley de acción de masas se expresa de la siguiente forma:

$$v = k [A] \cdot [B_2]$$

En esta ecuación $[A]$ y $[B_2]$ son las concentraciones de las sustancias que entran en reacción, y el coeficiente de proporcionalidad k es la constante de velocidad de la reacción, y su valor depende de la naturaleza de las sustancias reaccionantes.

Son mucho menos frecuentes los casos en que la reacción se lleva a cabo mediante el impacto de tres partículas reaccionantes. Por ejemplo, la reacción del tipo de $A + 2B \rightarrow AB_2$

Debido a las dificultades que depara en muchos casos la determinación del área de la superficie de separación de las fases, la velocidad de la reacción heterogénea se refiere, con frecuencia, a una unidad de masa o de volumen de la fase sólida,

puede transcurrir según el mecanismo de choques triples:



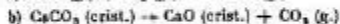
En este caso, de acuerdo con la ley de acción de masas, se puede escribir

$$v = k[A][B][B], \text{ es decir, } v = k[A][B]^2$$

La probabilidad del choque simultáneo de más de tres partículas es extremadamente pequeña. Ésta es la causa por la cual las reacciones en cuyas ecuaciones entre un número grande de partículas (por ejemplo: $4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$) se desarrollan en varias etapas cada una de las cuales se realiza como resultado del choque de dos (con menor frecuencia, de tres) partículas. En estos casos la ley de acción de masas es aplicable a las distintas etapas del proceso, pero no a la reacción en su conjunto.

En las reacciones heterogéneas, las concentraciones de las sustancias que se encuentran en fase sólida, de ordinario, no sufren cambios en el curso de la reacción y, por lo tanto no se incluyen en la ecuación de la ley de acción de masas.

Ejemplo 1. Escribir las expresiones de la ley de acción de masas para las reacciones



Solución. a) $v = k[NO]^2[Cl_2]$.

b) Por cuanto el carbonato cálcico es una sustancia sólida cuya concentración no varía en el curso de la reacción, la expresión buscada tendrá la forma: $v = k$, es decir, en el caso en cuestión, la velocidad de la reacción a una temperatura determinada es constante.

Ejemplo 2. ¿Cómo cambiará la velocidad de la reacción



si el volumen del recipiente en que se realiza la reacción disminuye tres veces?

Solución. Antes de cambiar el volumen la velocidad de la reacción se expresaba por la ecuación:

$$v = k[NO]^2[O_2]$$

Como consecuencia de la disminución del volumen, la concentración de cada una de las sustancias reaccionantes aumentará tres veces. Por consiguiente, ahora tendremos

$$v' = k(3[NO])^2(3[O_2]) = 27k[NO]^2[O_2]$$

Al comparar las expresiones para v y v' hallamos que la velocidad de la reacción crecerá 27 veces.

La velocidad de la reacción (o de la constante de velocidad de la reacción) en función de la temperatura puede expresarse por la ecuación:

$$v_{t+10}/v_t = k_{t+10}/k_t = \gamma$$

Aquí, v_t y k_t son la velocidad y la constante de velocidad de la reacción a la temperatura $t^\circ\text{C}$; v_{t+10} y k_{t+10} , las mismas magnitudes a la temperatura $(t + 10)^\circ\text{C}$, y γ , el coeficiente de temperatura de la velocidad de la reacción cuyo valor, para la mayoría de las reacciones, se encuentra dentro de los límites de 2 a 4 (regla de Van't Hoff). En el caso general, si la temperatura cambió en $\Delta t^\circ\text{C}$, la última ecuación se transforma tomando el aspecto:

$$v_{t+\Delta t}/v_t = k_{t+\Delta t}/k_t = \gamma^{\Delta t/10}$$

Ejemplo 3. El coeficiente de temperatura de la velocidad de la reacción es igual a 2,8. ¿Cuántas veces aumentará la velocidad de la reacción al elevarse la temperatura desde 20 hasta 75°C ?

Solución. Por cuanto $\Delta t = 55^\circ\text{C}$, resulta que designando la velocidad de la reacción a 20 y 75°C con v y v' , respectivamente, se puede escribir:

$$\frac{v'}{v} = 2,8^{55/10} = 2,8^{5,5};$$

$$\log \frac{v'}{v} = 5,5 \log 2,8 = 5,5 \cdot 0,447 = 2,458$$

De aquí, $v'/v = 287$. La velocidad de la reacción aumentará 287 veces.

Como demuestra el último ejemplo, la velocidad de la reacción química aumenta en un grado sumamente considerable al elevarse la temperatura. Este hecho se debe a que el acto elemental de la reacción química no se desarrolla para cualquier choque de las moléculas reaccionantes: reaccionan solamente aquellas moléculas (*moléculas activas*) que poseen bastante energía para romper o debilitar los enlaces en las partículas iniciales creando con ello la posibilidad para la formación de moléculas nuevas. Por esta causa, cada reacción se caracteriza por una barrera energética determinada y, para salvarla, es necesaria la *energía de activación*, o sea, cierta energía en exceso (en comparación con la energía media de las moléculas a la temperatura dada) que deben poseer las moléculas para que su colisión sea eficaz, es decir, para que conduzca a la formación de una sustancia nueva. Con el aumento de la temperatura crece rápidamente el número de moléculas activas, lo

que da lugar, precisamente, al incremento brusco de la velocidad de la reacción.

La relación entre la constante de velocidad de la reacción k y la energía de activación (E_a , J/mol) se expresa mediante la ecuación de Arrhenius:

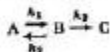
$$k = ZPe^{-E_a/RT}$$

Aquí, Z es el número de colisiones de las moléculas en un segundo en una unidad de volumen; e , la base de los logaritmos naturales ($e = 2,718\dots$); R , la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T , la temperatura, K, y P , el llamado *factor estérico* o *factor de probabilidad*.

La necesidad de introducir en la ecuación de Arrhenius el factor P se explica por el hecho de que las colisiones, incluso entre moléculas activas, no siempre conducen al desarrollo de la reacción, sino tan sólo en caso de una orientación recíproca determinada de las moléculas. El factor P es proporcional a la relación entre el número de orientaciones recíprocas de las moléculas favorables para el desarrollo de la reacción y el número total de las orientaciones posibles: cuanto mayor sea esta relación, con tanta mayor rapidez transcurrirá la reacción. Habitualmente, el factor estérico P es mucho menor que la unidad; este factor repercute con especial fuerza en las velocidades de las reacciones que se verifican con la participación de moléculas complejas (por ejemplo, de proteínas), cuando el número total de diferentes orientaciones posibles es muy grande, mientras que el de orientaciones favorables para el desarrollo de las reacciones es sumamente limitado.

Como se desprende de la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad de reacción es tanto mayor cuanto menor es la energía de activación.

Ejemplo 4. La transformación de la sustancia A en sustancia C se realiza de acuerdo con el esquema



con la particularidad de que la segunda etapa de la reacción viene acompañada de absorción de calor; en este caso, $k_1 < k_2$ y $k_3 > k_2$. Representar de forma esquemática el diagrama energético del proceso y determinar el signo de ΔH para el proceso total.

Solución. Analicemos, primeramente, la parte del diagrama energético referente a la primera etapa de la reacción, o sea, a la transformación de la sustancia inicial A en el producto intermedio B (el tramo AB en la

fig. 4). Por cuanto la constante de velocidad de la reacción inversa ($B \rightarrow A$), k_2 , es mayor que la constante de velocidad de la reacción directa k_1 , la energía de activación de la reacción inversa debe ser menor que la de la reacción directa ($E_2' < E_1'$). Este hecho significa que como resultado de transformación de la sustancia A en sustancia B la energía del sistema aumenta (véase la fig. 4).

En lo que atañe a la segunda etapa de la reacción —la transformación de la sustancia B en producto final C (el tramo BC en la fig. 4)—, en este caso, por motivos

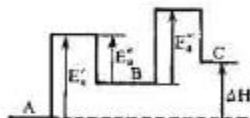


Figura 4. Diagrama energético de la reacción $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$.

análogos ($k_2 > k_3$), la barrera energética para el proceso $B \rightarrow C$ debe ser mayor que para el proceso $B \rightarrow A$ ($E_3' > E_2'$). En correspondencia con lo expuesto, el máximo en el tramo BC debe ser más alto que en el BA.

Por fin, puesto que de acuerdo con los datos del problema la segunda etapa de la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), al estado final del sistema (la sustancia C) le debe corresponder un nivel más alto de energía que al estado intermedio (la sustancia B), lo que está reflejado, precisamente, en el diagrama. Como se ve, el desarrollo completo de la reacción viene acompañado de absorción del calor, es decir, $\Delta H > 0$.

La velocidad de la reacción química aumenta en presencia del catalizador. La acción del catalizador se explica por el hecho de que, con su participación, se crean compuestos intermedios inestables (*complejos activados*) cuya descomposición conduce a la formación de los productos de la reacción. En este caso la energía de activación de la reacción disminuye, convirtiéndose en activas algunas moléculas cuya energía era insuficiente para llevar a cabo la reacción en ausencia del catalizador. Como resultado, el número total de moléculas activas se acrecienta y aumenta la velocidad de reacción.

Como se infiere de la ecuación de Arrhenius en la cual E_a figura en calidad de exponente, incluso una disminución

pequeña de la energía de activación da lugar al incremento considerable de la velocidad de reacción. Así, por ejemplo, por la acción de los catalizadores biológicos —las enzimas— disminuye bruscamente la energía de activación de las reacciones químicas que se desarrollan en los organismos vivos de suerte que estas reacciones transcurren con bastante rapidez a temperaturas relativamente bajas.

Ejemplo 5. La energía de activación de cierta reacción en ausencia de catalizador es igual a 75,24 kJ/mol, y en presencia de catalizador esta energía es de 50,14 kJ/mol. ¿Cuántas veces aumentará la velocidad de reacción en presencia del catalizador si la reacción se desarrolla a 25°C?

Solución. Designemos con E_a la energía de activación de la reacción sin catalizador, y con E'_a la misma con catalizador; las constantes de velocidad correspondientes, k y k' . Valiéndonos de la ecuación de Arrhenius hallamos:

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$

De aquí:

$$\ln \frac{k'}{k} = 2,30 \log \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}; \quad \log \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2,30RT}$$

Al sustituir en la última ecuación los datos del problema, expresar la energía de activación en julios y tener en cuenta que $T = 298$ K, obtendremos:

$$\log \frac{k'}{k} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{2,30 \cdot 8,314 \cdot 298} = \frac{25,1 \cdot 10^3}{2,30 \cdot 8,314 \cdot 298} = 4,40$$

Definitivamente, hallamos: $k'/k = 2,5 \cdot 10^4$.

De este modo, la reducción de la energía de activación en 25,1 kJ llevó a que la velocidad de reacción aumentase 25 mil veces.

En el transcurso de la reacción química las concentraciones de las sustancias iniciales disminuyen; de conformidad con la ley de acción de masas esta circunstancia da lugar a la disminución de la velocidad de reacción. Si la reacción es reversible, es decir, puede desarrollarse tanto en sentido directo, como inverso, tendremos que con el correr del tiempo la velocidad de la reacción inversa aumentará debido a que se elevan las concentraciones de los productos de la reacción. Cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa se hacen iguales, llega el estado de *equilibrio químico*, y cesa la variación ulterior de las concentraciones de las sustancias participantes en la reacción.

En el caso de una reacción química reversible



la dependencia de las velocidades de las reacciones directa (v_+) e inversa (v_-) respecto a las concentraciones de las sustancias reaccionantes se expresa por las relaciones:

$$v_+ = k_+ [A][B]; \quad v_- = k_- [C][D]$$

En estado de equilibrio químico $v_+ = v_-$, es decir $k_+ [A][B] = k_- [C][D]$. De aquí:

$$k_+/k_- = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

Aquí, K es la *constante de equilibrio* de la reacción.

Las concentraciones que entran en la expresión de la constante de equilibrio llevan el nombre de *concentraciones de equilibrio*. La constante de equilibrio es una magnitud constante a la temperatura dada que expresa la relación entre las concentraciones de equilibrio de los productos de reacción (el numerador) y las de las sustancias iniciales (el denominador). Cuanto mayor es la constante de equilibrio, tanto más en fondos se desarrolla la reacción, es decir, tanto mayor es el rendimiento de sus productos.

En la termodinámica química se demuestra que para el caso general de la reacción química



es válida la expresión análoga para la constante de equilibrio de la reacción:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

En la expresión para la constante de equilibrio de una reacción heterogénea, al igual que en la de la ley de acción de masas entran tan sólo las concentraciones de las sustancias que se encuentran en fase líquida o gaseosa, puesto que las concentraciones de las sustancias sólidas, por regla general, quedan constantes.

Catalizador no influye en el valor de la constante de equilibrio por cuanto éste rebaja de la misma manera la energía de activación de las reacciones directa e inversa y, debido a ello, hace variar en igual medida las velocidades de la reacción directa y de la inversa. El catalizador solamente acelera la consecución del equilibrio, pero no influye en el rendimiento cuantitativo de los productos de reacción.

Ejemplo 6. En el sistema $A(g.) + 2B(g.) = C(g.)$ las concentraciones de equilibrio son iguales a: $[A] = 0,05 \text{ mol/l}$;

$[B] = 0,12 \text{ mol/l}$, y $[C] = 0,216 \text{ mol/l}$. Hallar la constante de equilibrio de la reacción y las concentraciones iniciales de las sustancias A y B.

Solución. La constante de equilibrio de la reacción dada se expresa por la ecuación:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2}$$

Sustituyendo en ésta los datos del problema, obtenemos

$$K = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 2,5$$

Para determinar las concentraciones iniciales de las sustancias A y B debemos tener en cuenta que, de acuerdo con la ecuación de la reacción, a partir de 1 mol de A y 2 moles de B se forma 1 mol de C. Puesto que por los datos del problema en cada litro del sistema se formaron 0,216 moles de sustancia C, se entiende que en este caso se gastaron 0,216 moles de sustancia A y $0,216 \cdot 2 = 0,432$ moles de B. De este modo, las concentraciones iniciales buscadas son:

$$[A_0] = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ mol/l};$$

$$[B_0] = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ mol/l}$$

Ejemplo 7. En un recipiente cerrado se mezclaron 8 moles de SO_2 y 4 moles de O_2 . La reacción se desarrolla a temperatura constante. Para el momento de equilibrio en la reacción entra el 80% de la cantidad inicial de SO_2 . Determinar la presión de la mezcla gaseosa durante el equilibrio si la presión de partida constituía 300 kPa.

Solución. La ecuación de la reacción que se desarrolla es:



De acuerdo con los datos del problema, en la reacción entró el 80%, es decir, 6,4 moles de SO_2 , quedándose sin consumir 1,6 moles de SO_2 . Conforme a la ecuación de la reacción, por cada 2 moles de SO_2 se gasta 1 mol de O_2 , con la particularidad de que se forman 2 moles de SO_3 . En consecuencia, por 6,4 moles de SO_2 en la reacción entraron 3,2 moles de O_2 y se formaron 6,4 moles de SO_3 ; quedaron sin consumir $4 - 3,2 = 0,8$ moles de O_2 .

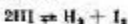
De este modo, antes de desarrollarse la reacción, el número total de moles de los gases constituía $8 + 4 = 12$ moles, y después de llegar al equilibrio $1,6 + 0,8 + 6,4 = 8,8$ moles. En un recipiente cerrado,

a temperatura constante, la presión de la mezcla gaseosa es proporcional a la cantidad total de los gases que la integran. Por consiguiente, la presión durante el equilibrio (P) se determinará a partir de la proporción $12 : 8,8 = 300 : P$, de donde

$$P = 8,8 \cdot 300 / 12 = 220 \text{ kPa}$$

Ejemplo 8. A cierta temperatura la constante de disociación del yoduro de hidrógeno en sustancias simples es igual a $0,25 \cdot 10^{-4}$. Hallar el tanto por ciento de HI que se disocia a esta temperatura.

Solución. La ecuación de la reacción de disociación de HI es:



Designemos la concentración inicial de HI por medio de C (mol/l). Si para el momento de establecerse el equilibrio entre cada C moles de yoduro de hidrógeno se han disociado x moles, en este caso, de acuerdo con la ecuación de la reacción, se han formado $0,5$ moles de H_2 y $0,5$ moles de I_2 . Así, pues, las concentraciones de equilibrio constituyen:

$$[\text{HI}] = (C - x) \text{ mol/l}; \quad [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,5x \text{ mol/l}$$

Sustituyamos estos valores en la expresión para la constante de equilibrio de la reacción:

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}; \quad 0,25 \cdot 10^{-4} = \frac{0,5x \cdot 0,5x}{(C - x)^2}$$

Extrayendo la raíz cuadrada de ambos miembros de la ecuación obtendremos:

$$0,25 = 0,5x / (C - x) \quad \text{de donde} \quad x = 0,333C$$

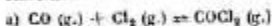
De este modo, para el momento de llegar el equilibrio se ha disociado el 33,3% de la cantidad inicial de yoduro de hidrógeno.

Cuando cambian las condiciones de desarrollo de la reacción (la temperatura, presión, concentración de cualquier sustancia participante en la reacción) las velocidades de los procesos directo e inverso varían de distinto modo, y el equilibrio químico se altera. Como resultado del desarrollo prevaleciente de la reacción en una de las direcciones posibles se establece un nuevo equilibrio químico distinto del inicial. El proceso de transición de un estado de equilibrio al equilibrio nuevo, se denomina *desplazamiento del equilibrio químico*. La dirección de este desplazamiento está sujeta al principio de Le Chatelier:

Si sobre un sistema que se encuentra en estado de equilibrio químico se ejerce cierta influencia, el equilibrio se desplazará en una dirección tal que la influencia ejercida resulte debilitada.

Así, por ejemplo, la elevación de la temperatura conduce al desplazamiento del equilibrio en la dirección de la reacción que viene acompañada de absorción de calor, es decir, de enfriamiento del sistema; el aumento de la presión provoca el desplazamiento del equilibrio en la dirección de la disminución del número total de moles de las sustancias gaseosas, es decir, en la dirección que lleva a la disminución de la presión; la eliminación del sistema de uno de los productos de la reacción conduce al desplazamiento del equilibrio en el sentido de la reacción directa; la disminución de la concentración de una de las sustancias iniciales da lugar al desplazamiento del equilibrio en el sentido de la reacción inversa.

Ejemplo 9. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio en los sistemas



si a temperatura invariable aumentamos la presión disminuyendo el volumen de la mezcla gaseosa?

Solución. a) El desarrollo de la reacción en el sentido directo conduce a la disminución del número total de moles de los gases, es decir, a la disminución de la presión en el sistema. Por esta causa, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el aumento de presión provoca el desplazamiento del equilibrio en el sentido de la reacción directa.

b) El desarrollo de la reacción no viene acompañado de variación del número de moles de los gases y, por consiguiente, no conduce al cambio de la presión. En este caso la variación de la presión no provoca el desplazamiento del equilibrio.

La constante de equilibrio K_T de la reacción química está relacionada con la variación tipo de la energía de Gibbs de esta reacción ΔG_T° por medio de la ecuación

$$\Delta G_T^\circ = -2,3 RT \log K_T$$

A la temperatura de 298 K (25°C) esta ecuación se transforma tomando el siguiente aspecto:

$$\Delta G_{298}^\circ = -5,69 \log K_{298}$$

donde ΔG_{298}° se expresa en kJ/mol.

Como demuestran las últimas ecuaciones, el signo negativo de ΔG° es posible solamente en el caso de que $\log K > 0$, es decir, $K > 1$, mientras que el positivo, si $\log K < 0$, o sea, $K < 1$. Esto significa que para los valores negativos de ΔG° el equilibrio está desplazado en el sentido de la dirección directa y el rendimiento de los productos de la reacción es relativamente grande; para el signo positivo de ΔG° el equilibrio resulta desplazado en la dirección de la reacción inversa y el rendimiento de los productos de la reacción directa es relativamente pequeño. En relación con ello conviene subrayar que el signo de ΔG° indica la posibilidad o imposibilidad de desarrollo de la reacción tan sólo en condiciones tipo cuando todas las sustancias reaccionantes se encuentran en estados tipo. Ahora bien, en el caso general la posibilidad (o imposibilidad) de desarrollo de la reacción viene determinada por el signo de ΔG , y no de ΔG° .

Ejemplo 10. Haciendo uso de los datos de referencia hallar el valor aproximado de la temperatura para la cual la constante de equilibrio de la reacción de formación del gas de agua C (grafito) + H_2O (g.) \rightleftharpoons CO (g.) + H_2 (g.) es igual a la unidad. Despreciar la dependencia de ΔH° y ΔS° respecto a la temperatura.

Solución. De la ecuación

$$\Delta G_T^\circ = -2,3 RT \log K_T$$

se infiere que para $K_T = 1$ la energía (función) tipo (energía estándar) de Gibbs de una reacción química es igual a cero. Entonces, de la relación

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

se desprende que para la temperatura correspondiente

$$\Delta H_T^\circ = T\Delta S_T^\circ, \text{ de donde}$$

$$T = \Delta H_T^\circ / \Delta S_T^\circ$$

De conformidad con los datos del problema, para el cálculo se pueden utilizar los valores de ΔH_{298}° y ΔS_{298}° de la reacción que encontramos en la tabla 5 del Apéndice:

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{form}^\circ CO - \Delta H_{form}^\circ H_2O = -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{298}^\circ CO + S_{298}^\circ H_2 - S_{298}^\circ C - S_{298}^\circ H_2O =$$

$$= 197,5 + 130,5 - 5,7 - 188,7 = 133,6 \text{ J/K} = 0,1336 \text{ kJ/K}$$

De aquí: $T = 131,3 / 0,1336 = 983 \text{ K}$.

Problemas

325. Hallar el valor de la constante de velocidad de la reacción $A + B \rightarrow AB$ si para las concentraciones de las sustancias A y B iguales a 0,05 y 0,01 mol/l, respectivamente, la velocidad de reacción es igual a $5 \cdot 10^{-5}$ mol/(l·min).
326. ¿Cuántas veces variará la velocidad de la reacción $2A + B \rightarrow A_2B$, si la concentración de la sustancia A aumenta dos veces y la de la sustancia B disminuye dos veces?
327. ¿Cuántas veces se debe aumentar la concentración de la sustancia B_2 en el sistema $2A_2(g.) + B_2(g.) = 2A_2B(g.)$ para que, al disminuir 4 veces la concentración de la sustancia A, la velocidad de la reacción directa no cambie?
328. En dos recipientes de igual capacidad se han introducido: en el primero, 1 mol de gas A y 2 moles de gas B; en el segundo, 2 moles de gas A y 1 mol de gas B. La temperatura en ambos recipientes es una misma. ¿Se diferenciará o no la velocidad de reacción entre los gases A y B en dichos recipientes si la misma se expresa: a) por la ecuación $v_1 = k_1 [A][B]$; b) por la ecuación $v_2 = k_2 [A]^2 [B]$?
329. Al pasar cierto tiempo después del comienzo de la reacción $3A + B \rightarrow 2C + D$ las concentraciones de las sustancias constituyen: $[A] = 0,03$ mol/l; $[B] = 0,01$ mol/l; $[C] = 0,008$ mol/l. ¿Cuáles son las concentraciones iniciales de las sustancias A y B?
330. En el sistema $CO + Cl_2 = COCl_2$ la concentración del CO aumentó desde 0,03 hasta 0,12 mol/l, y la del cloro, desde 0,02 hasta 0,06 mol/l. ¿Cuántas veces aumentó la velocidad de la reacción directa?
331. La reacción entre las sustancias A y B se expresa por la ecuación $A + 2B \rightarrow C$. Las concentraciones iniciales constituyen: $[A]_0 = 0,03$ mol/l, $[B]_0 = 0,05$ mol/l. La constante de velocidad es igual a 0,4. Hallar la velocidad inicial de reacción y la velocidad de reacción al transcurrir cierto tiempo cuando la concentración de la sustancia A disminuya en 0,01 mol/l.
332. ¿Cómo cambiará la velocidad de la reacción $2NO(g.) + O_2(g.) \rightarrow 2NO_2(g.)$ si: a) aumenta 3 veces la presión en el sistema; b) se disminuye 3 veces el volumen del sistema; c) aumenta 3 veces la concentración de NO?
333. Dos reacciones se verifican a $25^\circ C$ con igual velocidad. El coeficiente de temperatura de la velocidad de la primera reacción es igual a 2,0, y de la segunda, 2,5. Hallar

la relación entre las velocidades de estas reacciones a 95° C.

334. ¿A qué es igual el coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción, si al elevarse la temperatura en 30 grados la velocidad de reacción aumenta 15,8 veces?
335. El coeficiente de temperatura de la velocidad de cierta reacción es igual a 2,3. ¿Cuántas veces aumentará la velocidad de esta reacción si la temperatura se eleva en 25 grados?
336. A 150° C cierta reacción finaliza durante 16 min. Tomando igual a 2,5 el coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción calcular qué tiempo es necesario para terminar dicha reacción si la misma se realiza: a) a 200° C; b) a 80° C.
337. ¿Variará o no el valor de la constante de velocidad de la reacción: a) al sustituir un catalizador por otro; b) al cambiar las concentraciones de las sustancias reaccionantes?
338. ¿Depende o no el efecto térmico de la reacción de su energía de activación? Argumentar la respuesta.
339. ¿Para qué reacción —la directa o la inversa— la energía de activación es mayor, si la reacción directa se desarrolla con desprendimiento de calor?
340. ¿Cuántas veces aumentará la velocidad de la reacción que transcurre a 298 K, si su energía de activación disminuye en 4 kJ/mol?
341. ¿A qué es igual la energía de activación de una reacción, si al aumentar la temperatura desde 290 hasta 300 K su velocidad incrementa 2 veces?
342. ¿Cuál es valor de la energía de activación de la reacción cuya velocidad a 300 K es 10 veces mayor que a 280 K?
343. La energía de activación de la reacción $O_3(g.) + NO(g.) \rightarrow O_2(g.) + NO_2(g.)$ es igual a 10 kJ/mol. ¿Cuántas veces cambiará la velocidad de la reacción al aumentar la temperatura desde 27 hasta 37° C?
344. ¿Depende o no el coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción del valor de la energía de activación? Argumentar la respuesta.
345. ¿Depende o no el valor de la energía de activación de la reacción, en el caso de catálisis heterogénea, del área de la superficie del catalizador y de la estructura de ésta?
346. La reacción $2H_2(g.) + O_2(g.) \rightarrow 2H_2O(g.)$ se verifica con el desprendimiento de calor. Sin embargo, para que la reacción se inicie, es necesario calentar la mezcla inicial de gases. ¿Cómo explicar este hecho?

347. Representar esquemáticamente el diagrama energético de la reacción exotérmica $A + B \rightleftharpoons AB$. ¿Cuál de las reacciones —la directa o la inversa— se caracteriza por la mayor constante de velocidad?
348. Representar esquemáticamente el diagrama energético de la reacción $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} C$, si $k_1 > k_2 > k_3$ y para la reacción en su conjunto $\Delta H > 0$.
349. ¿Por qué en la reacción en cadena $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ la iniciación de la cadena comienza con el radical $Cl\cdot$, y no con el $H\cdot$?
350. La reacción $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ transcurre en un recipiente cerrado y a temperatura constante, las sustancias de partida se han tomado en cantidades equivalentes. Para el momento de llegar el equilibrio queda el 50% de la cantidad inicial de CO . Determinar la presión de la mezcla gaseosa en equilibrio, si la presión inicial era igual a 100 kPa (750 mm de Hg).
351. En un recipiente cerrado se ha establecido el equilibrio: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$; la constante de equilibrio es igual a la unidad. Determinar: a) el tanto por ciento de CO_2 que se someterá a la transformación en CO a la temperatura dada si se mezclan 1 mol de CO_2 y 5 moles de H_2 ? b) ¿en qué relaciones de volumen se han mezclado CO_2 y H_2 si para el momento de establecerse el equilibrio en la reacción ha entrado el 90% de la cantidad inicial de hidrógeno?
352. Para el estado de equilibrio en el sistema $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$; $\Delta H^\circ = -92,4 \text{ kJ}$ las concentraciones de las sustancias participantes son iguales a: $[N_2] = 3 \text{ mol/l}$; $[H_2] = 9 \text{ mol/l}$; $[NH_3] = 4 \text{ mol/l}$. Determinar: a) las concentraciones iniciales de H_2 y N_2 ; b) ¿en qué dirección se desplazará el equilibrio con el crecimiento de la temperatura? c) ¿en qué dirección se desplazará el equilibrio si se disminuye el volumen del vaso de reacción?
353. La constante de equilibrio de la reacción $FeO(\text{crist.}) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(\text{crist.}) + CO_2(g)$ para cierta temperatura es igual a 0,5. Hallar las concentraciones de equilibrio de CO y CO_2 si las concentraciones iniciales de estas sustancias constituyen: $[CO]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $[CO_2]_0 = 0,01 \text{ mol/l}$.
354. El equilibrio en el sistema $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ se ha establecido para las siguientes concentraciones: $[H_2] = 0,025 \text{ mol/l}$; $[I_2] = 0,005 \text{ mol/l}$; $[HI] =$

= 0,09 mol/l. Determinar las concentraciones iniciales del yodo e hidrógeno.

355. Para cierta temperatura el equilibrio en el sistema $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ se ha establecido con las siguientes concentraciones: $[\text{NO}_2] = 0,006 \text{ mol/l}$; $[\text{NO}] = 0,024 \text{ mol/l}$. Hallar la constante de equilibrio de la reacción y la concentración inicial de NO_2 .

356. Para la reacción $\text{H}_2 (\text{g.}) + \text{Br}_2 (\text{g.}) \rightleftharpoons 2\text{HBr} (\text{g.})$, a cierta temperatura $K = 1$. Determinar el tanto por ciento (en volumen) de cada componente de la mezcla reactiva en equilibrio si la mezcla inicial tenía 3 moles de H_2 y 2 moles de Br_2 .

357. La constante de equilibrio de la reacción $\text{A} (\text{g.}) + \text{B} (\text{g.}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{g.}) + \text{D} (\text{g.})$ es igual a la unidad. Hallar el tanto por ciento de sustancia A que se someterá a la transformación si se mezclan 3 moles de sustancia A y 5 moles de sustancia B?

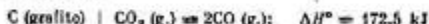
358. Después de mezclar los gases A y B en el sistema $\text{A} (\text{g.}) + \text{B} (\text{g.}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{g.}) + \text{D} (\text{g.})$ se establece el equilibrio para las siguientes concentraciones: $[\text{B}] = 0,05 \text{ mol/l}$; $[\text{C}] = 0,02 \text{ mol/l}$. La constante de equilibrio de la reacción es igual a $4 \cdot 10^{-2}$. Hallar las concentraciones iniciales de las sustancias A y B.

359. Hallar la constante de equilibrio de la reacción $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ si la concentración inicial de N_2O_4 era de 0,08 mol/l y para el momento de llegar el equilibrio se ha disociado el 50% de N_2O_4 .

360. En un recipiente cerrado se desarrolle la reacción $\text{AB} (\text{g.}) \rightleftharpoons \text{A} (\text{g.}) + \text{B} (\text{g.})$. La constante de equilibrio de la reacción es igual a 0,04, y la concentración de equilibrio de la sustancia B constituye 0,02 mol/l. Hallar la concentración inicial de la sustancia AB. Hallar el tanto por ciento de sustancia AB que se ha descompuesto.

361. La constante de equilibrio de la reacción $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ es igual a la unidad. La concentración inicial de $[\text{A}]_0 = 0,02 \text{ mol/l}$. Hallar el tanto por ciento de sustancia A que se somete a la transformación si las cantidades iniciales de $[\text{B}]_0$ son iguales a 0,02; 0,1 y 0,2 mol/l.

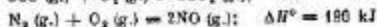
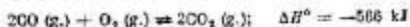
362. El sistema



se encuentra en estado de equilibrio. Señalar: a) ¿cómo cambiará el contenido de CO en la mezcla en equilibrio con la elevación de la temperatura, siendo invariable la presión? ¿con el crecimiento de la presión total siendo

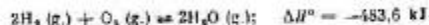
invariable la temperatura? b) ¿cambiará o no la constante de equilibrio al aumentar la presión total y con la temperatura invariable? ¿al aumentar la temperatura? ¿al introducir en el sistema un catalizador?

363. ¿En qué dirección se desplazarán los equilibrios:



a) al disminuir la temperatura? b) al aumentar la presión?

364. ¿Cómo influirá en el equilibrio de las siguientes reacciones

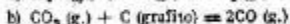
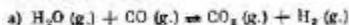


a) el aumento de la presión; b) el aumento de la temperatura?

365. Señalar por medio de qué variaciones de concentraciones de las sustancias reaccionantes se puede desplazar a la derecha el equilibrio de la reacción $\text{CO}_2 \text{(g.)} + \text{C (grafito)} \rightleftharpoons 2\text{CO (g.)}$.

366. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio de la reacción $\text{A}_2 \text{(g.)} + \text{B}_2 \text{(g.)} \rightleftharpoons 2\text{AB (g.)}$ si la presión aumenta 2 veces y, simultáneamente, la temperatura se eleva en 10 grados centígrados? Los coeficientes de temperatura de las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales a 2 y 3, respectivamente. ¿Cuál es el signo de ΔH° de esta reacción?

367. Valiéndose de los datos insertados en las tablas calcular las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones a 298 y 1000 K:



Despreciar las variaciones de ΔH° y ΔS° en función de la temperatura.

368. Calcular la temperatura para la cual la constante de equilibrio de la reacción $2\text{NO}_2 \text{(g.)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 \text{(g.)}$ es igual a la unidad. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio a la temperatura más baja que la hallada?

369. Considerando que ΔH° y ΔS° de la reacción $4\text{HCl (g.)} + \text{O}_2 \text{(g.)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O (g.)} + 2\text{Cl}_2 \text{(g.)}$ no dependen de la temperatura, hallar la temperatura para la cual la constante de equilibrio de esta reacción es igual a la unidad.

370. La variación tipo de la función de Gibbs para la reacción $A + B \rightleftharpoons AB$ a 298 K es igual a -8 kJ/mol . Las concentraciones iniciales son $[A]_0 = [B]_0 = 1 \text{ mol/l}$. Hallar la constante de equilibrio de la reacción y las concentraciones de equilibrio de las sustancias A, B y AB.
371. ¿Por qué razón la reacción, prácticamente, no transcurre a pesar de que ΔG° de la reacción es negativa? ¿Por medio de qué procedimientos, en semejantes casos, es posible conseguir el desarrollo de la reacción?
372. Para la reacción $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$ el valor de ΔG° en cierto intervalo de temperaturas es positivo. ¿Significa este hecho que la sustancia AB no puede obtenerse en este intervalo de temperaturas por interacción directa entre A_2 y B_2 ? Argumentar la respuesta.

Preguntas para autocontrol

373. ¿Cómo cambiará la velocidad de la reacción $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ si el volumen del vaso de reacción aumenta 2 veces: a) disminuirá 4 veces; b) disminuirá 8 veces; c) aumentará 4 veces; d) aumentará 8 veces?
374. ¿Cómo se explica el aumento de la velocidad de reacción al introducir en el sistema un catalizador: a) por la disminución de la energía de activación; b) por el aumento de la energía cinética media de las moléculas; c) por el crecimiento del número de choques; d) por el incremento del número de moléculas activas?
375. ¿Cuáles de las acciones enumeradas conducirán a la variación de la constante de velocidad de reacción: a) variación de la presión; b) variación de la temperatura; c) variación del volumen del vaso de reacción; d) introducción en el sistema de un catalizador; e) variación de la concentración de las sustancias reaccionantes?
376. ¿Qué influencia ejerce el mezclado sobre la velocidad de una reacción química heterogénea: a) aumenta en todos los casos la velocidad de la reacción; b) aumenta en algunos casos la velocidad de la reacción; c) no influye en la velocidad de la reacción?
377. ¿Es que el aumento de la velocidad de reacción con el aumento de la temperatura es provocado, principalmente por: a) el aumento de la energía cinética media de las moléculas; b) por el incremento del número de moléculas activas; c) el crecimiento del número de impactos?
378. A la temperatura de 20°C la constante de velocidad de cierta reacción es igual a 10^{-4} min^{-1} , y a 50°C , $8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. ¿A qué es igual el coeficiente de temperatura de la velocidad de la reacción: a) 2; b) 3; c) 4?

379. ¿La velocidad de qué reacciones aumenta con el crecimiento de la temperatura: a) cualesquiera que sean; b) aquellas que se desarrollan con el desprendimiento de energía; c) aquellas que se desarrollan con absorción de energía?
380. Si la constante de velocidad de una reacción (k') es mayor que la de otra (k''), ¿qué relación entre las energías de activación de estas reacciones es correcta: a) $E_a' > E_a''$; b) $E_a' < E_a''$; c) es imposible determinar?
381. ¿Cuáles de las acciones enumeradas conducirán a la variación del valor de la constante de equilibrio de las reacciones químicas: a) variación de la presión; b) variación de la temperatura; c) sustitución del catalizador; d) variación de las concentraciones de las sustancias reaccionantes?
382. Si se disminuye 2 veces el volumen del vaso de reacción cerrado en que se estableció el equilibrio $2SO_2(g.) + O_2(g.) \rightleftharpoons 2SO_3(g.)$, entonces, ¿será que: a) las velocidades de las reacciones directa e inversa se quedarán iguales; b) la velocidad de la reacción directa se hará 2 veces mayor que la de la inversa; c) el equilibrio no se desplazará; d) el equilibrio se desplazará a la derecha; e) el equilibrio se desplazará a la izquierda?
383. ¿Qué acciones sobre el sistema $4HCl(g.) + O_2(g.) \rightleftharpoons 2Cl_2(g.) + 2H_2O(g.)$ provocarán el desplazamiento del equilibrio a la izquierda: a) el aumento de la concentración de O_2 ; b) el aumento de la concentración de Cl_2 ; c) el aumento de la presión; d) el aumento del volumen del vaso de reacción?
384. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio en el sistema $4Fe(crist.) + 3O_2(g.) \rightleftharpoons 2Fe_2O_3(crist.)$ al aumentar la presión: a) en el sentido de la reacción directa; b) en el sentido de la reacción inversa; c) no se desplazará?
385. ¿Por medio de qué acciones sobre el sistema $A(g.) + B(g.) \rightleftharpoons AB(g.)$ se puede aumentar la concentración de equilibrio del producto de la reacción AB si la magnitud ΔH° de la reacción es negativa: a) introduciendo en el sistema un catalizador; b) elevando la temperatura; c) disminuyendo la temperatura; d) introduciendo en el vaso de reacción una cantidad suplementaria de sustancia B?
386. Para cierta reacción $\Delta G^\circ < 0$. ¿Cuáles de los enunciados citados a continuación son correctos: a) la constante de equilibrio de la reacción es mayor que la unidad; b) la constante de equilibrio de la reacción es menor que la

- unidad; c) en la mezcla de equilibrio prevalecen las sustancias iniciales; d) en la mezcla de equilibrio prevalecen los productos de reacción?
387. Para cierta reacción que transcurre espontáneamente $\Delta S^\circ < 0$. ¿Cómo cambiará la constante de equilibrio con el crecimiento de la temperatura: a) aumentará; b) disminuirá; c) no se puede determinar a partir de los datos del problema?
388. Con la elevación de la temperatura el valor de la constante de equilibrio de la reacción $\text{H}_2\text{O}(\text{g.}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g.}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g.})$ se acrecienta. ¿Cuál es el signo de $\Delta H^\circ_{\text{reac.}}$ de esta reacción: a) $\Delta H^\circ > 0$; b) $\Delta H^\circ < 0$; c) no se puede determinar a base de los datos del problema?
389. Para cierta reacción $\Delta G^\circ > 0$. ¿Cuáles de los enunciados citados a continuación son correctos: a) $K > 1$; b) $K < 1$; c) en la mezcla de equilibrio prevalecen los productos de reacción; d) en la mezcla de equilibrio prevalecen las sustancias iniciales?
390. La constante de equilibrio de cierta reacción a 293 K es igual a $5 \cdot 10^{-3}$, y a 1000 K, $2 \cdot 10^{-6}$. ¿Cuál es el signo de ΔH° de esta reacción: a) $\Delta H^\circ > 0$; b) $\Delta H^\circ < 0$?

6. Disoluciones

1. Modos de expresar la cantidad de soluto en la disolución. Solubilidad

La cantidad de soluto en la disolución puede expresarse ya sea por unidades adimensionales —tanto por uno o tanto por ciento—, o bien, por magnitudes dimensionales, las concentraciones. A continuación se dan a conocer los modos de expresar la cantidad de soluto en la disolución, los cuales se utilizan en la química con mayor frecuencia:

Modos de expresar la cantidad de soluto en la disolución

Definición

Tanto por ciento en masa (C)

Relación porcentual entre la masa del soluto y la masa total de la disolución: por ejemplo, $C=9.25\%$ (en masa)

Fración molar (N_1)

Relación de la cantidad de soluto (o del disolvente) a la suma de cantidades de todas las sustancias que se encuentran en la disolución. Por ejemplo, en el sistema que consta del disolvente y una

sola sustancia disuelta la fracción molar de la última (N_2) es igual a

$$N_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$$

y la parte molar del disolvente (N_1) es igual a

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$$

dónde n_1 y n_2 son, respectivamente, la cantidad de sustancia del disolvente y la cantidad de soluto

Concentración molar o molaridad (C_M o M)

Relación de la cantidad de soluto al volumen de la disolución; por ejemplo, la disolución 1,5 M o $C_M = 1,5$ mol/l

Concentración molar o molalidad (m)

Relación de la cantidad de soluto a la masa del disolvente; por ejemplo, $m = 1,5$ mol/kg (H_2O)

Concentración equivalente o normalidad (C_N o N)

Relación del número de equivalentes químicos de soluto al volumen de la disolución; por ejemplo, la disolución 0,75 N o $C_N = 0,75$ mol/l

Ejemplo 1. 50 g de hidrato cristalino $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ están disueltos en 250 g de agua. Calcular el tanto por ciento en masa del hidrato cristalino y del sulfato de hierro(II) anhidro en la disolución.

Solución. La masa de la disolución obtenida constituye 300 g. Hallamos el tanto por ciento en masa del hidrato cristalino a partir de la proporción:

$$\begin{array}{r} 300 \text{ g de disolución} \quad 100\% \\ 50 \text{ g de hidrato cristalino} \quad x\% \\ x = 50 \cdot 100 / 300 = 16,7\% \end{array}$$

Ahora calculemos la masa de la sal anhidra en 50 g de hidrato cristalino. La masa molar de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ es igual a 278 g/mol, y la masa molar de $FeSO_4$ constituye 152 g/mol. La cantidad de $FeSO_4$ en 50 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ se hallará a partir de la proporción:

$$278:152 = 50:x \quad x = 50 \cdot 152 / 278 = 27,4 \text{ g}$$

De aquí, el tanto por ciento en masa de la sal anhidra en 300 g de disolución es igual a:

$$C = 27,4 \cdot 100 / 300 = 9,1\%$$

Ejemplo 2. Hallar las masas de agua y de vitriolo azul $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ necesarias para preparar 1 litro de disolución que contiene 8% (en masa) de sal anhidra. La densidad de la disolución al 8% de $CuSO_4$ es igual a 1,084 g/ml.

Solución. La masa de 1 litro de disolución obtenida constituirá $1,084 \cdot 1000 = 1084$ g. Esta disolución debe con-

tener 8% de sal anhidra, es decir, $1084 \cdot 0,08 = 86,7$ g. La masa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (la masa molar es de 249,7 g/mol) que contiene 86,7 g de sal anhidra (la masa molar es de 159,6 g/mol) se hallará a partir de la proporción:

$$249,7:159,6 = x:86,7;$$

$$x = 249,7 \cdot 86,7 / 159,6 = 135,6 \text{ g}$$

La masa de agua necesaria para preparar la disolución constituirá $1084 - 135,6 = 948,4$ g.

Ejemplo 3. ¿Qué volumen de ácido sulfúrico al 96% (en masa) (densidad $\rho = 1,84$ g/ml) y qué masa de agua se deben tomar para la preparación de 100 ml de una disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ g/ml).

Solución. Hallamos la masa de 100 ml de disolución al 15% de H_2SO_4 . Esta constituye $100 \cdot 1,10 = 110$ g. La masa de H_2SO_4 contenida en 110 g de esta disolución es igual a $15 \cdot 110 / 100 = 16,5$ g.

Ahora hallemos el volumen de la disolución al 96% que contiene 16,5 g de H_2SO_4 . 1 ml de disolución de 1,84 g de masa contiene $1,84 \cdot 0,96 = 1,77$ g de H_2SO_4 . Por consiguiente, el volumen buscado de la disolución inicial de H_2SO_4 es igual a $16,5 / 1,77 = 9,32$ ml.

Así, pues, para preparar 100 ml de disolución al 15% de H_2SO_4 se requieren 9,32 ml de disolución al 96% de H_2SO_4 y $110 - 16,5 = 93,5$ g de H_2O .

Ejemplo 4. ¿Qué masa de agua hay que añadir a 200 ml de disolución al 30% (en masa) de NaOH ($\rho = 1,33$ g/ml) para obtener una disolución al 10% de álcali?

Solución. La masa de 200 ml de disolución inicial de NaOH es igual a $200 \cdot 1,33 = 266$ g. Esta disolución contiene 30% de NaOH, es decir, $266 \cdot 0,3 = 79,8$ g. Según los datos del problema esta masa constituirá un 10% de la masa total de la disolución diluida. Entonces, la masa de la disolución obtenida será igual a $(79,8 / 10) \cdot 100 = 798$ g. Por lo tanto, a la disolución inicial es necesario añadir $798 - 266 = 532$ g de agua.

Ejemplo 5. Hallar la molalidad y fracción molar del soluto en una disolución al 67% (en masa) de sacarosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Solución. La masa de sacarosa en 1000 g de agua la hallamos a partir de la proporción:

$$1000:33 = x:67; \quad x = 67 \cdot 1000 / 33 = 2030 \text{ g}$$

Por cuanto la masa molar de sacarosa es igual a 342 g/mol, la molalidad $m = 2030 / 342 = 5,96$ mol/kg.

La fracción molar del soluto $N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. 100 g de disolución contienen 67 g de sacarosa y 33 g de agua, de donde $n_1 = 33/18 = 1,83$ moles y $n_2 = 67/342 = 0,196$ moles. En consecuencia:

$$N_2 = 0,196/(1,83 + 0,196) = 0,097$$

Ejemplo 6. Hallar la molalidad, la normalidad y la molaridad de la disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ g/ml).

Solución. Para calcular la molalidad hállemos primeramente la masa del ácido sulfúrico en 100 g de agua: $1000:85 = x:15$; $x = 15 \cdot 1000/85 = 176,5$ g

La masa molar de H_2SO_4 es igual a 98 g/mol; por consiguiente, $m = 176,5/98 = 1,80$ mol/kg.

Para calcular la normalidad y la molaridad de la disolución hállemos la masa del ácido sulfúrico contenida en 1000 ml (es decir, $1000 \cdot 1,1 = 1100$ g) de disolución: $1100:100 = y:15$; $y = 1100 \cdot 15/100 = 165$ g

La masa equivalente del ácido sulfúrico es igual a 49 g/mol. Por consiguiente, $C_N = 165/49 = 3,37$ N y $C_M = 165/98 = 1,68$ mol/l.

Ejemplo 7. ¿Qué volúmenes de disoluciones 2M y 6 M de HCl deben mezclarse para preparar 500 ml de disolución 3 M? Se desprecia la variación del volumen debida al mezclado.

Solución. 500 ml de la disolución 3 M contienen $0,5 \cdot 3 = 1,5$ moles de HCl. Designemos con x el volumen requerido de la disolución 6 M, en este caso, el volumen necesario de la disolución 2 M es igual a $(0,5 - x)$ l. x l de la disolución 6 M contienen $6x$ moles de HCl, y $(0,5 - x)$ l de la disolución 2 M, $2(0,5 - x)$ moles de HCl. Por cuanto la cantidad total de HCl en la disolución debe ser igual a 1,5 moles, se puede escribir:

$$6x + 2(0,5 - x) = 1,5; \quad x = 0,125$$

Esto significa que para preparar la disolución requerida es necesario tomar 125 ml de disolución 6 M y 375 ml de disolución 2 M de HCl.

Ejemplo 8. Para neutralizar 42 ml de H_2SO_4 resultó necesario añadir 14 ml de álcali 0,3 N. Determinar la molaridad de la disolución de H_2SO_4 .

Solución. Por cuanto las sustancias reaccionan en cantidades equivalentes, se puede escribir:

$$C_N, 42V_{2a} = C_N, 14V_{2b}$$

donde $C_{N, ac}$ y $C_{N, al}$ son las normalidades del ácido y del álcali, y v_{ac} y v_{al} , los volúmenes correspondientes. Por lo tanto

$$C_{N, ac} \cdot 42 = 14 \cdot 0,3; \quad C_{N, ac} = 14 \cdot 0,3 / 42 = 0,1$$

es decir, la concentración del ácido es 0,1 N. El equivalente químico del ácido sulfúrico es igual a 0,5 moles. De aquí, la molaridad del ácido constituye $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ mol/l.

La solubilidad de una sustancia se mide por la cantidad de la sustancia en su disolución saturada. De ordinario, la solubilidad de los sólidos y los líquidos se expresa por medio del valor del *coeficiente de solubilidad*, o sea, por la masa de la sustancia que, en condiciones dadas, se disuelve en 100 g de disolvente dando lugar a la formación de una disolución saturada.

La solubilidad de los gases, con frecuencia, se caracteriza por el *coeficiente de absorción* el cual expresa el volumen del gas que se disuelve en un volumen del disolvente formando una disolución saturada. De acuerdo con la ley de Henry la masa del gas que se disuelve a temperatura constante en el volumen dado del líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas. De la ley de Henry se infiere que el volumen del gas que se disuelve (y, por consiguiente, también el coeficiente de absorción) no depende, a la temperatura dada, de la presión parcial del gas.

Ejemplo 9. A 60° C una disolución saturada de KNO_3 contiene 52,4% (en masa) de sal. Hallar el coeficiente de solubilidad de la sal a esta temperatura.

Solución. Hallamos el coeficiente de solubilidad a partir de la proporción:

a 47,6 g de H_2O corresponden 52,4 g de KNO_3 ,

a 100 g de H_2O corresponden x g de KNO_3 ,

$$x = 100 \cdot 52,4 / 47,6 = 110 \text{ g}$$

De este modo, la solubilidad de KNO_3 a 60° C es igual a 110 g en 100 g de H_2O .

Ejemplo 10. Durante el enfriamiento de 300 g de una disolución al 15% (en masa), una parte del soluto precipitó, de modo que la concentración de la disolución se hizo igual a 8%. A qué es igual la masa de la sustancia precipitada?

Solución. 300 g de disolución al 15% contienen 45 g de soluto y 255 g de disolvente. Durante el enfriamiento la cantidad de disolvente quedó invariable. El contenido

de soluto en 255 g de disolvente lo hallamos a partir de la proporción:

$$\begin{aligned} 92 \text{ g de disolvente contienen } 8 \text{ g de sustancia} \\ 255 \text{ g de disolvente contienen } x \text{ g de sustancia} \\ x = 8 \cdot 255 / 92 = 22,2 \text{ g} \end{aligned}$$

Así, pues, durante el enfriamiento de la disolución precipitaron $45 - 22,2 = 22,8$ g de soluto.

Ejemplo 11. A 0°C los coeficientes de absorción del oxígeno y nitrógeno son iguales a 0,049 y 0,23, respectivamente. Una mezcla gaseosa que contiene un 20% (en volumen) de O_2 y un 80% (en volumen) de N_2 la agitaron con agua a 0°C hasta obtener una disolución saturada. Hallar el tanto por ciento (en volumen) de cada gas disuelto en agua.

Solución. Según los datos del problema en 1 l de agua se disuelven 49 ml de O_2 y 23 ml de N_2 . Sin embargo, estos volúmenes no se pueden comparar directamente puesto que las presiones parciales de los gases disueltos son distintas, constituyendo, en correspondencia, 0,2 y 0,8 respecto a la presión total de la mezcla gaseosa. Si esta última se toma igual a la unidad, entonces, los volúmenes del oxígeno y nitrógeno disueltos, reducidos a esta presión, serán $49 \cdot 0,2 = 9,8$ ml de O_2 y $23 \cdot 0,8 = 18,4$ ml de N_2 ; el volumen total de los gases disueltos constituirá, en consecuencia, $9,8 + 18,4 = 28,2$ ml. Hallamos el tanto por ciento de cada gas:

$$9,8 \cdot 100 / 28,2 = 35\% \text{ (en volumen) de } \text{O}_2 \text{ y}$$

$$18,4 \cdot 100 / 28,2 = 65\% \text{ (en volumen) de } \text{N}_2$$

Problemas

391. Hallar el tanto por ciento en masa de glucosa en una disolución que contiene 280 g de agua y 40 g de glucosa.
392. ¿Cuántos gramos de Na_2SO_4 se necesitarán para preparar 5 l de disolución al 8% (en masa) ($\rho = 1,075$ g/ml)?
393. 1 ml de una disolución al 25% (en masa) contiene 0,458 g de soluto. ¿Cuál es la densidad de esta disolución?
394. A partir de 400 g de una disolución al 50% (en masa) de H_2SO_4 eliminaron, por evaporación, 100 g de agua. Hallar el tanto por ciento en masa de H_2SO_4 en la disolución restante.
395. A la temperatura de 25°C la solubilidad de NaCl es igual a 36,0 g en 100 g de agua. Hallar el tanto por ciento en masa de NaCl en una disolución saturada.

396. ¿Cuántos gramos de una disolución al 30% (en masa) de NaCl deben añadirse a 300 g de agua para obtener una disolución al 10% de la sal?
397. ¿En qué masa de agua hay que disolver 67,2 l de HCl (el volumen es medido en condiciones normales) para obtener una disolución al 9% (en masa) de HCl?
398. ¿Qué masa de una disolución al 20% (en masa) de KOH se debe añadir a 1 kg de disolución al 50% (en masa) para obtener una disolución al 25%?
399. Determinar el tanto por ciento en masa de sustancia en una disolución obtenida mezclando 300 g de una disolución al 25% (en masa) y 400 g de una disolución al 40% (en masa) de dicha sustancia.
400. A partir de 400 g de una disolución al 20% (en masa) durante el enfriamiento se separaron 50 g de soluto. Hallar el tanto por ciento en masa de esta sustancia en la disolución restante.
401. ¿Qué volumen de agua se debe añadir a 100 ml de disolución al 20% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1,14$ g/ml) para obtener una disolución al 5%?
402. A 500 ml de HNO_3 al 32% (en masa) ($\rho = 1,20$ g/ml) añadieron 1 l de agua. Hallar el tanto por ciento en masa de HNO_3 en la disolución obtenida?
403. ¿Hasta qué volumen deben diluirse 500 ml de una disolución al 20% (en masa) de NaCl ($\rho = 1,152$ g/ml) para obtener una disolución al 4,5% ($\rho = 1,029$ g/ml)?
404. Hallar el tanto por ciento en masa de ácido nítrico en una disolución, 1 l de la cual contiene 224 g de HNO_3 ($\rho = 1,12$ g/ml).
405. La densidad de una disolución al 26% (en masa) de KOH es igual a 1,24 g/ml. ¿Cuántos moles de KOH se encuentran en 5 l de disolución?
406. Para preparar una disolución al 5% (en masa) de $MgSO_4$ se tomaron 400 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Hallar la masa de la disolución obtenida.
407. ¿Cuántos moles de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ deben añadirse a 100 moles de agua para obtener una disolución al 10% (en masa) de $MgSO_4$?
408. Determinar el tanto por ciento en masa de $CuSO_4$ en una disolución obtenida disolviendo 50 g de vitriolo azul $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en 450 g de agua.
409. ¿En qué masa de agua se disuelven 25 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ para obtener una disolución al 8% (en masa) de $CuSO_4$?
410. ¿Cuántos gramos de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ se deben disolver en 800 g de agua para obtener una disolución al 10% (en masa) de Na_2SO_4 ?

411. ¿Cuántos gramos de una disolución al 2% (en masa) de AgNO_3 formarán, reaccionando con un exceso de NaCl , 14,35 g de precipitado de AgCl ?
412. ¿Cuántos litros de NH_3 (el volumen es medido en condiciones normales) se deben disolver en 200 g de una disolución al 10% (en masa) de NH_4OH para obtener una disolución al 15% de NH_4OH ?
413. ¿Cuántos gramos de SO_2 se deben disolver en 400 g de H_2O para obtener una disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 ?
414. Hallar la masa de NaNO_3 necesaria para preparar 300 ml de una disolución 0,2 M.
415. ¿Cuántos gramos de Na_2CO_3 contienen 500 ml de una disolución 0,25 N?
416. ¿Qué volumen de una disolución 0,1 N contiene 8 g de CuSO_4 ?
417. Para neutralizar 30 ml de una disolución 0,1 N de álcali se necesitaron 12 ml de disolución de ácido. Determinar la normalidad del ácido.
418. Hallar la molaridad de una disolución al 38,2% (en masa) de HCl cuya densidad es de 1,18 g/ml.
419. ¿Qué volumen de una disolución 1 M y qué volumen de una disolución 1 N contienen 114 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?
420. La solubilidad del cloruro de cadmio a 20°C es igual a 114,1 g en 100 g de agua. Calcular el tanto por ciento en masa y la molalidad de CdCl_2 en la disolución saturada.
421. ¿Cuántos mililitros de una disolución al 96% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ g/ml) se deben tomar para la preparación de 1 l de una disolución 0,25 N?
422. ¿Cuántos mililitros de una disolución 0,5 M de H_2SO_4 se pueden preparar a partir de 15 ml de una disolución 2,5 M?
423. ¿Qué volumen de una disolución 0,1 M de H_3PO_4 puede prepararse a partir de 75 ml de una disolución 0,75 N?
424. ¿Qué volumen de una disolución 0,0 M de HCl debe tomarse para preparar 25 ml de una disolución 2,5 M de HCl ?
425. La densidad de una disolución al 40% (en masa) de HNO_3 es igual a 1,25 g/ml. Calcular la molaridad y la molalidad de esta disolución.
426. Calcular el tanto por ciento en masa de hidróxido de sodio en una disolución 9,28 N de NaOH ($\rho = 1,310$ g/ml).
427. Calcular las fracciones molares de alcohol y agua en una disolución al 96% (en masa) de alcohol etílico.

428. En 1 kg de agua están disueltos 666 g de KOH; la densidad de la disolución es igual a 1,395 g/ml. Hallar: a) el tanto por ciento en masa de KOH; b) la molaridad; c) la molalidad; d) las partes molares de álcali y de agua.
429. La densidad de una disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 es igual a 1,405 g/ml. Calcular: a) la normalidad; b) la molaridad; c) la molalidad de la disolución.
430. La densidad de una disolución al 9% (en masa) de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ es igual a 1,035 g/ml. Calcular: a) la concentración de la sacarosa en g/l; b) la molaridad; c) la molalidad de la disolución.
431. Determinar la masa del agua necesaria para preparar una disolución de cloruro de sodio que contiene 1,50 moles de NaCl por 1000 g de H_2O si se tienen 10 g de NaCl?
432. ¿Qué volumen de una disolución 2 N de H_2SO_4 se necesitará para preparar 500 ml de una disolución 0,5 N?
433. ¿Qué volumen de una disolución 0,05 N puede obtenerse a partir de 100 ml de disolución 1 N?
434. ¿Qué volumen de una disolución 2 M de Na_2CO_3 debe tomarse para preparar 1 l de disolución 0,25 N?
435. ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico concentrado ($\rho = 1,19$ g/ml) que contiene 38% (en masa) de HCl se deben tomar para la preparación de 1 l de disolución 2 N?
436. A 100 ml de H_2SO_4 al 96% (en masa) (la densidad es igual a 1,84 g/ml) se añadieron 400 ml de agua. Como resultado se obtuvo una disolución de 1,220 g/ml de densidad. Calcular su concentración equivalente y el tanto por ciento en masa de H_2SO_4 .
437. Calcular la normalidad del ácido clorhídrico concentrado (la densidad es igual a 1,18 g/ml) que contiene 36,5% (en masa) de HCl.
438. ¿Qué volumen de ácido sulfúrico al 10% (en masa) ($\rho = 1,07$ g/ml) se necesitará para neutralizar una disolución que contiene 16,0 g de NaOH?
439. Se tiene una disolución, 1 l de la cual contiene 18,9 g de HNO_3 , así como otra disolución que contiene en 1 l 3,2 g de NaOH. ¿En qué relación de volumen se deben mezclar estas disoluciones para obtener una disolución neutra?
440. ¿Qué volumen de una disolución 0,2 N de álcali se necesitará para sedimentar, en forma de $Fe(OH)_2$, todo el hierro contenido en 100 ml de disolución 0,5 N de $FeCl_2$?

441. ¿Cuántos gramos de CaCO_3 precipitarán si a 400 ml de disolución 0,5 N de CaCl_2 se añade una disolución en exceso de sosa?
442. Para neutralizar 20 ml de una disolución 1 N de ácido se necesitaron 8 ml de disolución de NaOH . ¿Cuántos gramos de NaOH contiene 1 l de esta disolución?
443. Para neutralizar 40 ml de disolución de álcali se gastaron 25 ml de disolución 0,5 N de H_2SO_4 . ¿Cuál es la normalidad de la disolución de álcali? ¿Qué volumen de una disolución 0,5 N de HCl se necesitaría para la misma finalidad?
444. Para neutralizar una disolución que contiene 2,25 g de ácido se necesitaron 25 ml de disolución 2 N de álcali. Determinar la masa equivalente del ácido.
445. Para neutralizar 20 ml de disolución 1 l de la cual contiene 12 g de álcali se gastaron 24 ml de disolución 0,25 N de ácido. Calcular la masa equivalente del álcali.
446. ¿Qué volumen de una disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1,10 \text{ g/ml}$) se necesitará para disolver totalmente 24,3 g de Mg ? ¿27,0 g de Al ?
447. Para la completa sedimentación de BaSO_4 a partir de 100 g de una disolución al 15% (en masa) de BaCl_2 se necesitaron 14,4 ml de H_2SO_4 . Hallar la normalidad de la disolución de H_2SO_4 .
448. En 500 g de agua están disueltos, en caliente, 300 g de NH_4Cl . ¿Qué masa de NH_4Cl se depositará de la disolución al enfriarla hasta 50°C si la solubilidad de NH_4Cl a esta temperatura es igual a 50 g en 100 g de agua?
449. La solubilidad del perclorato de potasio a 70°C es igual a 30,2 g, y a 30°C es igual a 10,1 en 100 g de agua. ¿Cuántos gramos de perclorato de potasio se separarán a partir de 70 g de una disolución saturada a 70°C si ésta se enfría hasta 30°C ?
450. El coeficiente de solubilidad del sulfato de cobre a 30°C es igual a 25 g en 100 g de H_2O . ¿Será saturada a esta temperatura una disolución al 18% de la sal?
451. ¿Cuántos gramos de nitrato de potasio cristalizarán a partir de 105 g de disolución saturada a 60°C si ésta se enfría hasta 0°C ? Los coeficientes de solubilidad de la sal a las temperaturas indicadas son iguales a 110 y 13 g en 100 g de H_2O , respectivamente.
452. 1 l de agua está saturado con CO_2 a 0°C a la presión de 506,6 kPa (3800 mm de Hg). ¿Qué volumen ocupará el gas disuelto si éste se desprende del agua y se reduce a condiciones normales? La solubilidad de CO_2 a 0°C es igual a 171 ml en 100 ml de H_2O .

453. La solubilidad del amoníaco a 20°C es igual a 702 ml en 1 ml de agua. Determinar el tanto por ciento en masa del amoníaco en una disolución saturada. La presión parcial de NH_3 se considera igual a la presión atmosférica normal.
454. A 0°C en 1 l de agua se disuelven 4,62 l de H_2S . ¿A qué presión se debe disolver H_2S para obtener una disolución al 5% (en masa)?
455. Admitiendo que el aire atmosférico contiene 21% (en volumen) de O_2 y 79% (en volumen) de N_2 , calcular la composición centesimal (en volumen) del aire separado del agua que tenía la temperatura de 20°C . A esta temperatura el coeficiente de absorción del oxígeno es igual a 0,031, y del nitrógeno, 0,0154.
456. Una mezcla gaseosa que contenía 40% (en volumen) de N_2O y 60% (en volumen) de NO se disolvía en agua hasta una plena saturación de la última a 17°C y presión constante. Calcular el tanto por ciento (en volumen) de cada componente de la mezcla gaseosa después de separarse ésta del agua, si para 17°C los coeficientes de absorción de N_2O y NO constituyen 0,690 y 0,050, respectivamente.
457. El coeficiente de absorción de CO_2 a 0°C es igual a 1,71. ¿A qué presión la solubilidad de CO_2 en agua a la misma temperatura será igual a 16 g/l?

2. Efectos energéticos durante la formación de las disoluciones

Se denomina *entalpía de disolución* de las sustancias la variación de la entalpía durante la disolución de 1 mol de esta sustancia en un disolvente dado.

Se debe tener en cuenta que la entalpía de disolución depende de la temperatura y de la cantidad de disolvente tomado. Los valores insertados en el presente apartado se refieren —si no se dan otras indicaciones— a la temperatura ambiente (de 15 a 20°C) y a disoluciones diluidas (de 400 a 800 moles de agua por 1 mol de soluto).

Ejemplo 1. Durante la disolución de 10 g de cloruro de amonio en 233 g de agua la temperatura disminuyó en 2,80 grados. Determinar la entalpía de disolución de NH_4Cl . *Solución.* Durante la disolución de la cantidad tomada de sal se forma una disolución bastante diluida cuyo calor específico (c) puede tomarse igual al del agua, es decir, igual a $4,18 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$. La masa total de la disolución (m) es de 243 g. Por la disminución de la tempera-

tura (Δt) hallamos la cantidad de calor absorbido:

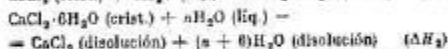
$$Q = cm \Delta t = 4,18 \cdot 243 (-2,80) = -2844 \text{ J} \approx \\ \approx -2,84 \text{ kJ}$$

Por consiguiente, la variación de la entalpía durante la disolución de 10 g de sal constituye 2,84 kJ. La masa molar de NH_4Cl es igual a 53,5 g/mol. De aquí, la entalpía de disolución de la sal es:

$$\Delta H = 2,84 \cdot 53,5/10 = 15,2 \text{ kJ/mol}$$

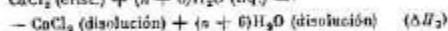
Ejemplo 2. Durante la disolución de 10 g de cloruro de calcio anhidro en agua se liberaron 6,82 kJ, y al disolverse en agua 10 g de hidrato cristalino $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se absorbieron 0,87 kJ. Calcular la entalpía de formación del hidrato cristalino a partir de la sal anhidra y agua.

Solución. El proceso de disolución de la sal anhidra puede representarse desarrollándose en dos etapas:



Aquí, ΔH_1 es la entalpía de formación del hidrato cristalino, y ΔH_2 , la entalpía de su disolución.

El proceso total se expresará por medio de la ecuación



donde ΔH_3 es la entalpía de disolución de la sal anhidra. De acuerdo con la ley de Hess, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, de donde $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$. Para hallar la magnitud buscada (ΔH_1) es necesario, por lo tanto, calcular la entalpía de disolución de la sal anhidra (ΔH_3) y del hidrato cristalino (ΔH_2).

La masa molar de CaCl_2 es igual a 111 g/mol. Por cuanto la variación de la entalpía durante la disolución de 10 g de CaCl_2 constituye 6,82 kJ, resulta que

$$\Delta H_3 = (-6,82) \cdot 111/10 = -75,7 \text{ kJ/mol}$$

La masa molar de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es igual a 219 g/mol, de aquí:

$$\Delta H_2 = 0,87 \cdot 219/10 = 19,1 \text{ kJ/mol}$$

Definitivamente, para la entalpía de formación del hidrato cristalino obtenemos:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -75,7 - 19,1 = \\ = -94,8 \text{ kJ/mol}$$

Problemas

458. Al disolverse 10 g de NaOH en 250 g de agua, la temperatura se elevó en $9,70^{\circ}\text{C}$. Determinar la entalpía de disolución de NaOH, tomando el calor específico de la disolución igual a $4,18\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$.
459. Durante la disolución de un mol de H_2SO_4 en 800 g de agua la temperatura se elevó en $22,4\text{ K}$. Determinar la entalpía de disolución de H_2SO_4 si el calor específico de la disolución se toma igual a $3,76\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$.
460. La entalpía de disolución de NH_4NO_3 en agua es igual a $26,7\text{ kJ/mol}$. ¿Cuántos grados bajará la temperatura al disolverse 20 g de NH_4NO_3 en 180 g de H_2O , si tomamos igual a $3,76\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ el calor específico de la disolución que se obtiene?
461. Al disolverse 8 g de CuSO_4 en 192 g de agua, la temperatura se elevó en 3,95 grados. Determinar la entalpía de formación de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a partir de la sal anhidra y agua si se conoce que la entalpía de disolución del hidrato cristalino es de $11,7\text{ kJ/mol}$ y el calor específico de la disolución es igual a $4,18\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$.
462. La entalpía de disolución de $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en agua es igual a $78,6\text{ kJ/mol}$. Calcular cuántos grados bajará la temperatura al disolverse 0,5 moles de esta sal en 1000 g de agua si el calor específico de la disolución se toma igual a $4,18\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$.

3. Propiedades fisico-químicas de las disoluciones diluidas de no electrólitos

Las disoluciones diluidas de no electrólitos poseen una serie de propiedades (*propiedades coligativas*) cuya expresión cuantitativa depende tan sólo del número de partículas del soluto que se encuentran en la disolución y de la cantidad del disolvente. Algunas propiedades coligativas de las disoluciones se utilizan para la determinación de la masa molecular del soluto.

La dependencia de estas propiedades respecto a la concentración viene expresada por las siguientes ecuaciones:

1. Disminución de la presión de vapor del disolvente por encima de la disolución, Δp (*ley de Raoult*)

$$p_1 = N_1 p_0; \quad \Delta p = p_0 - p_1 = N_2 p_0 = p_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Aquí p_1 es la presión parcial del vapor saturado del disolvente sobre la disolución; p_0 , la presión del vapor saturado sobre el disolvente puro; N_1 , la parte molar del disolvente;

N_2 , la parte molar del soluto; n_1 , la cantidad del disolvente y n_2 , la cantidad del soluto.

2. Disminución de la temperatura de cristalización de la disolución, Δt_{crist}

$$\Delta t_{\text{crist}} = Km$$

Aquí K es la constante crioscópica del disolvente, y m , la concentración molar del soluto.

3. Aumento de la temperatura de ebullición de la disolución, Δt_{eb}

$$\Delta t_{\text{eb}} = Em$$

Aquí E es la constante ebulloscópica del disolvente.

4. Presión osmótica, P , kPa

$$P = C_M RT$$

Aquí C_M es la concentración molar; R , la constante de los gases [8,31 J/(mol·K)], y T , la temperatura, K.

A continuación se insertan los valores de las constantes crioscópicas y ebulloscópicas de algunos disolventes:

	κ	ε
Agua	1,86	0,52
Benceno	5,1	2,57
Alcohol etílico	—	1,16
Eter dietílico	1,73	2,02

Examinemos unos ejemplos de solución de los problemas valiéndonos de las relaciones insertadas.

Ejemplo 1. A 25° C la presión del vapor saturado del agua constituye 3,166 kPa (23,75 mm de Hg). Hallar, a la misma temperatura, la presión del vapor saturado sobre la disolución acuosa al 5% de carbamida (urea) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Solución. Para realizar el cálculo basándose en la fórmula $p_2 = N_2 p_0$ es necesario calcular la fracción molar del disolvente N_1 . 100 g de disolución contienen 5 g de carbamida (la masa molar es de 60,05 g/mol) y 95 g de agua (la masa molar es de 18,02 g/mol). Las cantidades de agua y de carbamida son iguales, respectivamente, a:

$$n_1 = 95/18,02 = 5,272 \text{ mol}; \quad n_2 = 5/60,05 = 0,083 \text{ mol}$$

Determinamos la fracción molar del agua:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5,272}{5,272 + 0,083} = \frac{5,272}{5,355} = 0,985$$

Por consiguiente,

$$p_1 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119 \text{ kPa (o bien, 23,31 mm de Hg)}$$

Ejemplo 2. Calcular a qué temperatura debe cristalizarse la disolución que contiene 54 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$ en 250 g de agua.

Solución. Calculando respecto a 1000 g de H_2O la cantidad de glucosa en la disolución es igual a 216 g. Por cuanto la masa molar de la glucosa constituye 180 g/mol resulta que la molalidad de la disolución es $m = 216/180 = 1,20$ mol por 1000 g de H_2O .

Por la fórmula $\Delta t_{\text{cris}} = Km$ hallamos: $\Delta t_{\text{cris}} = 1,86 \cdot 1,20 = 2,23^\circ \text{C}$. Por lo tanto, la disolución se cristalizará a $-2,23^\circ \text{C}$.

Ejemplo 3. La disolución que contiene 8 g de cierta sustancia hierve en 100 g de éter dietílico a $36,86^\circ \text{C}$, en tanto que el éter puro hierve a $35,60^\circ \text{C}$. Determinar la masa molecular de la sustancia disuelta.

Solución. De los datos del problema hallamos: $\Delta t_{\text{eb}} = 36,86 - 35,60 = 1,26$ grados. A partir de la ecuación $\Delta t_{\text{eb}} = Em$ determinamos la molalidad de la disolución:

$$1,26 = 2,02 m; m = 1,26/2,02 = 0,624 \text{ moles por 1000 g de éter}$$

De los datos del problema se desprende que en 1000 g de disolvente se encuentran 80 g de soluto. Por cuanto esta masa corresponde a 0,624 moles, la masa molar de la sustancia se hallará de la relación:

$$M = 80/0,624 = 128,2 \text{ g/mol}$$

La masa molecular del soluto es igual a 128,2.

Ejemplo 4. A 20°C la presión osmótica de la disolución cuyas 100 ml contienen 6,33 g de hematina, sustancia colorante de la sangre, es igual a 243,4 kPa. Determinar la fórmula molecular si se conoce la composición elemental [en % (en masa)] de la hematina: 64,6% de C; 5,2% de H; 8,8% de N; 12,6% de O y 8,8% de Fe.

Solución. De la ecuación $P = C_M RT$ hallamos la molalidad de la disolución

$$243,4 = C_M \cdot 8,31 \cdot 293;$$

$$C_M = 243,4/(8,31 \cdot 293) = 0,1 \text{ mol/l}$$

Ahora calculamos la masa molecular de la hematina. De los datos del problema se deduce que 1 l de disolución contiene 63,3 g de hematina; esto constituye 0,1 mol. De este modo, la masa molar de la hematina es igual a $63,3/0,1 = 633$ g/mol, y la masa molecular es de 633. Determinamos la fórmula empírica de la hematina. Al designar el número de átomos de C, H, N, O y Fe en la molécula de hematina con x, y, z, m y n , respectivamente, podemos escribir:

$$x : y : z : m : n = \frac{64,6}{12} : \frac{5,2}{1} : \frac{8,8}{14} : \frac{12,6}{16} : \frac{8,8}{56} =$$

$$= 5,38 : 5,2 : 0,629 : 0,788 : 0,157 =$$

$$\approx 34,3 : 33,1 : 4,0 : 5,0 : 1 \approx 34 : 33 : 4 : 5 : 1$$

Por consiguiente, la fórmula empírica de la hematina es $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$. A esta fórmula corresponde la masa molecular igual a 633 (puesto que $34 \cdot 12 + 33 \cdot 1 + 4 \cdot 14 + 5 \cdot 16 + 56 \cdot 1 = 633$), lo que coincide con el valor hallado anteriormente. Así, pues, la fórmula molecular de la hematina es la misma que la empírica: $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$.

Problemas

463. ¿A qué es igual la presión osmótica de una disolución 0,5 M de glucosa $C_6H_{12}O_6$ a 25° C?
464. Calcular la presión osmótica de una disolución que contiene 10 g de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ en 350 g de H_2O a 293 K. Considerar que la densidad de la disolución es igual a la unidad.
465. ¿Cuántos gramos de glucosa $C_6H_{12}O_6$ deben encontrarse en 0,5 l de disolución para que su presión osmótica (a igual temperatura) sea la misma que la de una disolución, 1 l de la cual contiene 9,2 g de glicerina $C_3H_8(OH)_2$?
466. Se añadieron 300 ml de agua a 100 ml de una disolución acuosa 0,5 M de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$. ¿A qué es igual la presión osmótica de la disolución obtenida a 25° C?
467. A 25° C la presión osmótica de cierta disolución acuosa es igual a 1,24 MPa. Calcular la presión osmótica de la disolución a 0° C.
468. A 25° C la presión osmótica de la disolución cuyos 200 ml contienen 2,80 g de compuesto macromolecular es igual a 0,70 kPa. Hallar la masa molecular del soluto.
469. A la temperatura de 20° C 1 l de disolución de un no electrólito cuya presión osmótica es de 243,4 kPa se mezcla con 3 l de disolución de no electrólito cuya pre-

- sión osmótica es igual a 486,8 kPa. Determinar la presión osmótica de la disolución mezclada.
470. Una disolución en cuyos 100 ml se encuentran 2,30 g de cierta sustancia presenta, a 298 K, una presión osmótica igual a 618,5 kPa. Determinar la masa molecular de la sustancia.
471. ¿Cuántos moles de no electrolito debe contener 1 l de disolución para que su presión osmótica a 25° C sea igual a 2,47 kPa?
472. 1 ml de disolución contienen 10^{18} moléculas de no electrolito disueltas. Calcular la presión osmótica de la disolución a 298 K.
473. A la temperatura de 65° C hallar la presión de vapor sobre una disolución que contiene 13,68 g de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ en 90 g de H_2O , si la presión de vapor saturado sobre el agua a la misma temperatura es igual a 25,0 kPa (187,5 mm de Hg).
474. ¿A qué es igual la presión del vapor saturado sobre una disolución al 10% de carbamida $CO(NH_2)_2$ a 100° C?
475. A la temperatura de 315 K la presión del vapor saturado sobre el agua es igual a 8,2 kPa (61,5 mm de Hg) ¿Cuánto disminuirá la presión de vapor a la temperatura señalada, si en 540 g de agua se disuelven 36 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$?
476. A 293 K la presión del vapor saturado sobre el agua es igual a 2,34 kPa (17,53 mm de Hg). ¿Cuántos gramos de glicerina $C_3H_8(OH)_3$, se deben disolver en 180 g de agua para disminuir la presión de vapor en 133,3 Pa (1 mm de Hg)?
477. ¿Cuántos grados aumentará el punto de ebullición del agua si en 100 g de ésta se disuelvan 9 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$?
478. ¿A qué temperatura, aproximadamente, hervirá la disolución al 50% (en masa) de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$?
479. ¿A qué temperatura, aproximadamente, cristalizará la disolución al 40% (en masa) de alcohol etílico C_2H_5OH ?
480. ¿Cuántos gramos de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ se deben disolver en 100 g de agua para: a) disminuir la temperatura de cristalización en 1 grado; b) aumentar la temperatura de ebullición en 1 grado?
481. ¿En qué relación deben encontrarse las masas de agua y de alcohol etílico para que, al mezclarlos, se obtenga una disolución que se cristalice a $-20^\circ C$?
482. En el radiador de automóvil vertieron 9 l de agua y añadieron 2 l de alcohol metílico ($\rho = 0,8 \text{ g/ml}$). Hecho esto, ¿a qué temperatura mínima se puede dejar el

- coche al aire libre sin temer que el agua en el radiador se congele?
483. Al disolver 5,0 g de sustancia en 200 g de agua se obtiene una disolución no conductora de corriente la cual se cristaliza a $-1,45^{\circ}\text{C}$? Determinar la masa molecular del soluto.
484. Al disolver 13,0 g de no electrólito en 400 g de éter dietílico $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ la temperatura de ebullición se elevó en 0,453 K. Determinar la masa molecular del soluto.
485. Al disolver 3,24 g de azufre en 40 g de benceno la temperatura de ebullición de este último se elevó en 0,81 K. ¿De cuántos átomos está integrada la molécula de azufre en la disolución?
486. En 60 g de benceno están disueltos 2,09 g de cierta sustancia cuya composición elemental (en % (en masa)) es como sigue: 50,69% de C; 4,23% de H_2 y 45,08% de O_2 . La disolución se cristaliza a $4,25^{\circ}\text{C}$. Establecer la fórmula molecular de la sustancia. El benceno puro se cristaliza a $5,5^{\circ}\text{C}$.
487. Una disolución acuoso-alcohólica que contiene 15% de alcohol ($\rho = 0,97\text{ g/ml}$) se cristaliza a $-10,26^{\circ}\text{C}$. Hallar la masa molecular del alcohol y la presión osmótica de la disolución a 293 K.
488. 100 g de H_2O contienen 4,57 g de sacarosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Hallar: a) la presión osmótica a 293 K; b) la temperatura de cristalización de la disolución; c) la temperatura de ebullición de la disolución; d) presión del vapor saturado sobre la disolución a 293 K. La presión del vapor saturado sobre el agua a 293 K es igual a 2,337 kPa (17,53 mm de Hg). Tomar la densidad de la disolución igual a la densidad del agua.
489. La temperatura de ebullición de la disolución acuosa de sacarosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ es igual a $101,4^{\circ}\text{C}$. Calcular la concentración molar y el tanto por ciento en masa de la sacarosa en la disolución. ¿A que temperatura se congela esta disolución?

Preguntas para autocontrol

490. ¿A qué es igual la presión osmótica, a 0°C , de la disolución que contiene 1 mol de glicerina en 22,4 l de H_2O : a) a $1,01 \cdot 10^3\text{ kPa}$; b) a $1,01 \cdot 10^5\text{ kPa}$; c) 760 mm de Hg?
491. ¿A qué es igual la presión osmótica, a 273 K, de la disolución que contiene, simultáneamente, 0,25 moles de alcohol y 0,25 moles de glucosa en 2 l de H_2O : a) a 760 mm de Hg; b) a 380 mm de Hg; c) a 4256 mm de Hg?
492. ¿Qué relación existe entre las presiones osmóticas a

- 273 K si en 250 ml de agua están disueltos 5 g de alcohol C_2H_5OH (P_1), 5 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$ (P_2) y 5 g de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ (P_3): a) $P_2 > P_3 > P_1$; b) $P_1 > P_2 > P_3$?
493. ¿Cuál es la relación entre las masas de la formalina $HCHO$ y glucosa $C_6H_{12}O_6$ contenidas en los volúmenes iguales de las disoluciones que, a la temperatura dada, poseen la misma presión osmótica: a) 1:1; b) $M_{HCHO} : M_{C_6H_{12}O_6}$?
494. ¿Cuántos moles de no electrólito debe contener 1 l de disolución para que su presión osmótica a $0^\circ C$ sea igual a 2,27 kPa (17 mm de Hg): a) 0,001 mol; b) 0,01 mol; c) 0,1 mol?
495. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de un no electrólito si a $0^\circ C$ su presión osmótica es igual a 2,27 kPa: a) 0,1 mol/l; b) 0,01 mol/l; c) 0,001 mol/l?
496. ¿A qué temperatura se cristaliza la disolución acuosa que contiene $3 \cdot 10^{23}$ moléculas de no electrólito en 250 g de H_2O : a) 273 K; b) 269,28 K; c) 271,14 K?
497. ¿Cuál es la relación entre las temperaturas de cristalización de las disoluciones al 0,1% (en masa) de glucosa (t_1 ; $M = 180$) y de albumina (t_2 ; $M = 68\ 000$): a) $t_1 > t_2$; b) $t_1 = t_2$; c) $t_1 < t_2$?
498. ¿Cuál es la relación entre las temperaturas de ebullición de las disoluciones al 10% (en masa) de CH_3OH (t_1) y C_2H_5OH (t_2): a) $t_1 > t_2$; b) $t_1 < t_2$; c) $t_1 = t_2$?
499. En 200 g de agua están disueltos: 1) 31 g de carbamida $CO(NH_2)_2$; 2) 90 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$. ¿Serán o no serán iguales las temperaturas de ebullición de estas disoluciones: a) sí; b) no?
500. 250 g de un disolvente orgánico contienen g g de no electrólito disuelto cuya masa molecular es M . La constante crioscópica del disolvente es igual a K . ¿Qué expresión para Δt_{crist} es correcta: a) Kg/M ; b) $4Kg/M$; c) $Kg/4M$?
501. Cierta disolución acuosa de un no electrólito hierve a 373,52 K. ¿Cuál es la concentración molal de esta disolución: a) $m = 1$; b) $m = 0,1$; c) $m = 0,01$ mol por 1000 g de H_2O ?

7. Disoluciones de electrólitos

1. Electrólitos débiles. Constante de ionización y grado de disociación

Al disolverse en agua o en otros disolventes que constan de moléculas polares los electrólitos están sujetos a la *disociación electrolítica*, es decir, en mayor o menor grado se desintegran en iones cargados positiva o negativamente: cationes y aniones. Los electrólitos cuya disociación en las disoluciones no es completa se denominan *electrólitos débiles*. En las disoluciones de éstos se establece un equilibrio entre las moléculas no disociadas y los productos de su disociación, los iones. Por ejemplo, en la disolución acuosa del ácido acético se establece el equilibrio



cuya constante (*constante de ionización*) está ligada con las concentraciones de las partículas correspondientes mediante la relación:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Se denomina *grado de disociación* α del electrólito la fracción de sus moléculas que experimentó la disociación, o sea, la relación entre el número de moléculas que se disociaron en iones en la disolución dada y el número total de moléculas del electrólito en la disolución.

En el caso del electrólito AX que se disocia en iones A^+ y X^- la constante de ionización y el grado de disociación están ligados por la relación (ley de dilución de Ostwald):

$$K = \alpha^2 C_M / (1 - \alpha)$$

Aquí C_M es la concentración molar del electrólito, mol/l.

Si el grado de disociación es mucho menor que la unidad, entonces, para los cálculos aproximados, se puede admitir que $1 - \alpha \approx 1$. En este caso la expresión de la ley de dilución se simplifica:

$$K = \alpha^2 C_M, \text{ de donde } \alpha = \sqrt{K/C_M}$$

La última relación demuestra que, al diluir la disolución (es decir, al disminuir la concentración del electrolito C_M) el grado de disociación del electrolito aumenta.

Si en una disolución del electrolito AX su grado de disociación es igual a α , las concentraciones de los iones A^+ y X^- en la disolución son idénticas, constituyendo:

$$[A^+] = [X^-] = \alpha C_M$$

Sustituyendo en esta expresión el valor de α tomado de la relación anterior, hallamos:

$$[A^+] = [X^-] = C_M \sqrt{K/C_M} = \sqrt{KC_M}$$

Para los cálculos relacionados con la disociación de los ácidos es conveniente utilizar, en muchas ocasiones, no la constante K , sino el llamado *índice de la constante de ionización* pK que se determina por la relación

$$pK = -\log K$$

Es evidente que con el crecimiento de K , es decir, con el aumento de la fuerza del ácido, el valor de pK disminuye; por consiguiente, cuanto mayor es pK , tanto más débiles son los ácidos.

Ejemplo 1. El grado de disociación del ácido acético en la disolución 0,1 M es igual a $1,32 \cdot 10^{-2}$. Hallar la constante de ionización del ácido y el valor de pK .

Solución. Sustituimos los datos del problema en la ecuación de la ley de dilución

$$K = \alpha^2 C_M / (1 - \alpha) = \\ = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 / (1 - 0,0132) = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{de donde } pK = -\log (1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1,77 = \\ = 5 - 0,25 = 4,75.$$

El cálculo verificado por medio de la fórmula aproximada $K = \alpha^2 C_M$ conduce al valor cercano de K

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{de donde } pK = 4,76.$$

Ejemplo 2. La constante de ionización del cianuro de hidrógeno (del ácido cianhídrico) es igual a $7,9 \cdot 10^{-10}$. Hallar el grado de disociación de HCN en la disolución 0,001 M.

Solución. Por cuanto la constante de ionización de HCN es muy pequeña, para el cálculo puede utilizarse la fórmula aproximada:

$$\alpha = \sqrt{K/C_M} = \sqrt{7,9 \cdot 10^{-10} / 10^{-3}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$

Ejemplo 3. Calcular la concentración de los iones de hidrógeno en una disolución 0,1 M del ácido hipocloroso HOCl ($K = 5 \cdot 10^{-6}$).

Solución. Hallamos el grado de disociación de HOCl:

$$\alpha = \sqrt{K/C_M} = \sqrt{5 \cdot 10^{-6}/0,1} = 7 \cdot 10^{-4}$$

De aquí: $[H^+] = \alpha C_M = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 7 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

El problema puede resolverse también por otro método, valiéndose de la relación $[H^+] = \sqrt{K C_M}$. Entonces

$$[H^+] = \sqrt{5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l.}$$

Cuando en la disolución de un electrólito débil se introducen iones homónimos (es decir, iones idénticos a uno de aquellos que se forman durante la disociación del electrólito) el equilibrio de la disociación se altera y se desplaza en la dirección de la formación de moléculas no disociadas, de modo que el grado de disociación del electrólito disminuye. Así, por ejemplo, la adición a la disolución de ácido acético de alguna de sus sales (digamos, de acetato sódico) dará lugar al aumento de la concentración de los iones CH_3COO^- y, en correspondencia con el principio de Le Chatelier, el equilibrio de la disociación $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ se desplazará a la izquierda.

Ejemplo 4. ¿Cuántas veces disminuirá la concentración de los iones hidrógeno en una disolución 0,2 M de ácido fórmico HCOOH ($K = 0,8 \cdot 10^{-4}$) si se añade a l de esta disolución 0,1 mol de sal HCOONa? Considerar que la sal está completamente disociada.

Solución. La concentración inicial de los iones H^+ en la disolución (antes de añadir la sal) se determina por la ecuación:

$$[H^+] = \sqrt{K C_M} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Designemos con x la concentración de los iones hidrógeno en la disolución después de añadir la sal. Entonces, la concentración de las moléculas no disociadas del ácido será igual a $0,2 - x$. Ahora bien, la concentración de los iones $HCOO^-$ se compone por dos magnitudes: por la concentración creada como resultado de la disociación de las moléculas del ácido y por la concentración debida a la presencia de la sal en la disolución. La primera de estas magnitudes es igual a x , y la segunda es 0,1 mol/l; por lo tanto, la concentración total de los iones $HCOO^-$ es igual a $0,1 + x$. Sustituyendo los valores de las concentraciones en la expresión para la constante de ionización del ácido fórmico, obtenemos:

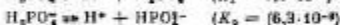
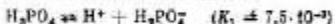
$$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{x(0,1+x)}{0,2-x} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Puesto que en presencia de los iones homónimos HCOO^- la disociación del ácido fórmico se inhibe, su grado de disociación será pequeño y el valor de x , en comparación con 0,1 y 0,2, se puede despreciar. En este caso la última expresión se simplifica

$$K = 0,1x/0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

de donde $x = 3,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Al comparar la concentración inicial de los iones hidrógeno con la hallada, vemos que la adición de la sal HCOONa provocó la disminución de la concentración de los iones hidrógeno en $6 \cdot 10^{-3}/3,6 \cdot 10^{-4}$, es decir, en 16,6 veces.

En las disoluciones de ácidos polibásicos, así como de bases que contienen varios grupos hidroxilo se establecen equilibrios por etapas correspondientes a las etapas consecutivas de la disociación. Así, por ejemplo, la disociación del ácido ortofosfórico se desarrolla en tres etapas



a cada una de las cuales le corresponde un valor determinado de la constante de ionización en etapas. Por cuanto $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, resulta que, en máximo grado, la disociación se desarrolla en la primera etapa, y al pasar a cada etapa subsiguiente el grado de disociación, por regla general, disminuye bruscamente.

Ejemplo 5. Las constantes de ionización en etapas K_1 y K_2 del sulfuro de hidrógeno son iguales a $6 \cdot 10^{-8}$ y a $1 \cdot 10^{-14}$, respectivamente. Calcular la concentración de los iones H^+ , HS^- y S^{2-} en una disolución 0,1 M de H_2S .

Solución. Por cuanto la disociación de H_2S se desarrolla, preferentemente, en la primera etapa, puede despreciarse la concentración de los iones H^+ formados durante la disociación en la segunda etapa, considerando, de este modo, que $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$. En este caso

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-] \approx \sqrt{K_1 C_M} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

El valor de $[\text{S}^{2-}]$ lo hallamos a partir de la expresión para la segunda constante de disociación:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

Puesto que $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$, $K_2 \approx [\text{S}^{2-}]$, es decir, $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-14}$ mol/l.

La disociación del electrólito conduce a que el número total de partículas del soluto (de moléculas y de iones) en la disolución incrementa en comparación con la disolución de no electrólito de la misma concentración molar. Debido a esta circunstancia, en las disoluciones de electrólitos las propiedades que dependen del número total de partículas del soluto encontradas en la disolución (propiedades coligativas), tales como la presión osmótica, disminución de la presión de vapor, aumento de la temperatura de ebullición y disminución de la temperatura de congelación, se manifiestan en mayor grado que en las disoluciones de no electrólitos idénticas por su concentración. Si como resultado de la disociación el número total de partículas en la disolución de un electrólito aumentó i veces en comparación con el número de sus moléculas, este hecho debe tomarse en consideración al calcular la presión osmótica y otras propiedades coligativas. En este caso, la expresión para calcular la disminución de la presión Δp de vapor del disolvente toma la siguiente forma:

$$\Delta p = p_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

Aquí p_0 es la presión del vapor saturado sobre el disolvente puro; n_2 , la cantidad de soluto; n_1 , la cantidad de sustancia del disolvente, e i , el coeficiente isotónico o el coeficiente de Van't Hoff.

Análogamente, la disminución de la temperatura de cristalización $\Delta t_{\text{críst}}$ y el aumento de la temperatura de ebullición Δt_{eb} de la disolución de un electrólito se hallan por las fórmulas:

$$\Delta t_{\text{críst}} = iKm; \quad \Delta t_{\text{eb}} = iEm$$

Aquí m es la concentración molar del electrólito; K y E , las constantes crioscópica y ebulloscópica, respectivamente, del disolvente.

Finalmente, para calcular la presión osmótica (P , kPa) de la disolución de electrólito se hace uso de la fórmula

$$P = iC_M RT$$

Aquí C_M es la concentración molar del electrólito, mol/l; R , la constante de los gases ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), y T , la temperatura absoluta, K.

No es difícil ver que el coeficiente isotónico i puede calcularse como la relación de Δp , $\Delta t_{\text{críst}}$, Δt_{eb} y P hallados en el experimento a las mismas magnitudes calculadas sin tener en cuenta la disociación del electrólito (Δp_{calc} , $\Delta t_{\text{críst, calc}}$, $\Delta t_{\text{eb, calc}}$

y P_{caic}):

$$i = \frac{\Delta p}{\Delta P_{\text{caic}}} = \frac{\Delta t_{\text{cris. caic}}}{\Delta t_{\text{cris. caic}}} = \frac{\Delta t_{\text{eb. caic}}}{\Delta t_{\text{eb. caic}}} = \frac{P}{P_{\text{caic}}}$$

El coeficiente isotónico i está ligado con el grado de disociación del electrolito α por medio de la relación:

$$i = 1 + \alpha(k - 1) \quad \text{o bien} \quad \alpha = (i - 1)/(k - 1)$$

Aquí k es el número de iones en que se disgrega la molécula del electrolito durante la disociación (para KCl $k = 2$, para BaCl_2 y Na_2SO_4 $k = 3$, etc.).

Así, pues, al determinar, basándose en los valores experimentales de Δp , $\Delta t_{\text{cris. caic}}$, etc. el valor de i , se puede calcular el grado de disociación del electrolito en la disolución dada. En este caso se debe tener en cuenta que cuando se trata de electrolitos fuertes, el valor de α hallado por este procedimiento expresa tan sólo el grado de disociación aparente, por cuanto dichos electrolitos están completamente disociados en las disoluciones. La observada diferencia del grado de disociación aparente respecto a la unidad está relacionada con las interacciones interiónicas en la disolución (véase el siguiente párrafo).

Ejemplo 6. Una disolución que contiene 0,85 g de cloruro de zinc y 125 g de agua cristaliza a $-0,23^\circ \text{C}$. Determinar el grado de disociación aparente de ZnCl_2 .

Solución. Ante todo, hallamos la concentración molar (m) de la sal en la disolución. Puesto que la masa molar de ZnCl_2 es igual a 136,3 g/mol, resulta que

$$m = 0,85 \cdot 1000 / (136,3 \cdot 125) = 0,050 \text{ mol/kg}$$

Ahora determinamos la disminución de la temperatura de cristalización sin tener en cuenta la disociación del electrolito (la constante crioscópica del agua es igual a 1,86):

$$\Delta t_{\text{cris. caic}} = 1,86 \cdot 0,050 = 0,093^\circ \text{C}$$

Comparando el valor hallado con la disminución de la temperatura de cristalización determinada experimentalmente calculamos el coeficiente isotónico i :

$$i = \Delta t_{\text{cris. caic}} / \Delta t_{\text{cris. caic}} = 0,23 / 0,093 = 2,47$$

Ahora hallamos el grado de disociación aparente de la sal:

$$\alpha = (i - 1)/(k - 1) = (2,47 - 1)/(3 - 1) = 0,735$$

Ejemplo 7. Calcular la presión del vapor saturado de agua sobre la disolución que contiene 5 g de hidróxido sódico

en 180 g de agua a 100° C. El grado de disociación aparente de NaOH es igual a 0,8.

Solución. Hallamos el coeficiente isotónico i :

$$i = 1 + \alpha (k - 1) = 1 + 0,8 (2 - 1) = 1,8$$

La disminución de la presión de vapor sobre la disolución se halla por la ecuación:

$$\Delta p = p_0 \frac{i n_2}{n_1 + i n_2}$$

La presión del vapor saturado sobre el agua a 100° C es igual a 101,33 kPa (760 mm de Hg). La masa molar del hidróxido de sodio es de 40 g/mol. y la del agua, 18 g/mol. Por consiguiente, $n_1 = 180/18 = 10$ moles y $n_2 = 5/40 = 0,125$ mol. De aquí:

$$\Delta p = 101,33 \frac{1,8 \cdot 0,125}{10 + 1,8 \cdot 0,125} = 101,33 \frac{0,225}{10,2} = 2,23 \text{ kPa (o bien, 16,7 mm de Hg)}$$

Hallamos la presión buscada del vapor saturado sobre la disolución:

$$p = p_0 - \Delta p = 101,33 - 2,23 = 99,1 \text{ kPa}$$

o bien, 743,3 mm de Hg)

Ejemplo 8. Hallar el coeficiente isotónico para una disolución 0,2 M de electrólito, si se conoce que 1 l de esta disolución contiene $2,18 \cdot 10^{23}$ partículas (moléculas e iones) de soluto.

Solución. El número de moléculas de electrólito tomadas para preparar 1 l de disolución es igual a $6,02 \cdot 10^{23} \times 0,2 = 1,20 \cdot 10^{23}$; en este caso en la disolución se forman $2,18 \cdot 10^{23}$ partículas de soluto. El coeficiente isotónico indica cuántas veces el último número es mayor que la cantidad de moléculas tomadas, es decir:

$$i = 2,18 \cdot 10^{23} / (1,20 \cdot 10^{23}) = 1,82$$

Problemas *

502. Es necesario preparar una disolución que contiene 0,5 moles de NaCl; 0,16 moles de KCl y 0,24 moles de K_2SO_4 en 1 l. ¿De qué modo es posible realizar esta tarea si tenemos a nuestra disposición tan sólo NaCl, KCl y Na_2SO_4 ?

Al resolver los problemas de este apartado en los casos necesarios conviene hacer uso de la tabla de constantes de ionización de los electrólitos (tabla 6 del Apéndice).

503. La constante de ionización del ácido butírico C_4H_9COOH es $1,5 \cdot 10^{-5}$. Calcular su grado de disociación en una disolución $0,005 M$.
504. Calcular el grado de disociación del ácido hipocloroso $HOCl$ en una disolución $0,2 N$.
505. El grado de disociación del ácido fórmico $HCOOH$ en una disolución $0,2 N$ es igual a $0,03$. Determinar la constante de ionización del ácido y el valor de pK .
506. El grado de disociación del ácido carbónico H_2CO_3 en la primera etapa en una disolución $0,1 N$ es igual a $2,41 \cdot 10^{-3}$. Calcular K_1 .
507. ¿Para qué concentración de la disolución el grado de disociación del ácido nitroso HNO_2 será igual a $0,2$?
508. El grado de disociación del ácido acético en una disolución $0,1 N$ es igual a $1,32 \cdot 10^{-2}$. ¿A qué concentración del ácido nitroso HNO_2 su grado de disociación será el mismo?
509. ¿Qué cantidad de agua se debe añadir a $300 ml$ de una disolución $0,2 M$ de ácido acético para que el grado de disociación del ácido se duplique?
510. ¿A qué es igual la concentración de los iones hidrógeno H^+ en una disolución acuosa de ácido fórmico si $\alpha = 0,03$?
511. Calcular H^+ en una disolución $0,02 M$ de ácido sulfuroso. La disociación del ácido en la segunda etapa se desprecia.
512. Calcular $[H^+]$, $[HSO_3^-]$ y $[SO_3^{2-}]$ en una disolución $0,05 M$ de H_2Se .
513. ¿Cuántas veces disminuirá la concentración de los iones hidrógeno si se añaden a $1 l$ de disolución $0,005 M$ de ácido acético $0,05$ moles de acetato sódico?
514. Calcular la concentración de los iones CH_3COO^- en la disolución, $1 l$ de la cual contiene $1 mol$ de CH_3COOH y $0,1$ moles de HCl , considerando que la disociación del último compuesto es completa.
515. Partiendo de los valores de las constantes de ionización consecutivas del ácido ortofosfórico, determinar el signo de la variación de la función de Gibbs para cada una de las tres etapas de disociación. ¿Para cuál de éstas ΔG° tiene valor absoluto máximo?
516. Una disolución que contiene $2,1 g$ de KOH en $250 g$ de agua se congela a $-0,519^\circ C$. Hallar para esta disolución el coeficiente isotónico.
517. A $0^\circ C$ la presión osmótica de una disolución $0,1 N$ de carbonato potásico es igual a $272,6 kPa$. Determinar el grado de disociación aparente de K_2CO_3 en la disolución.

518. Una disolución que contiene 0,53 g de carbonato de sodio en 200 g de agua se cristaliza a $-0,13^{\circ}\text{C}$. Calcular el grado de disociación aparente de la sal.
519. En cantidades iguales de agua en un caso están disueltos 0,5 moles de azúcar, y en el otro, 0,2 moles de CaCl_2 . Las temperaturas de cristalización de ambas disoluciones son iguales. Determinar el grado de disociación aparente de CaCl_2 .
520. A la temperatura de 100°C la presión de vapor de la disolución que contiene 0,05 moles de sulfato de sodio en 450 g de agua es igual a 100,8 kPa (756,2 mm de Hg). Determinar el grado de disociación aparente de Na_2SO_4 .
521. 1 l de disolución 0,01 M de ácido acético contiene $6,26 \cdot 10^{21}$ sus moléculas e iones. Determinar el grado de disociación del ácido acético.
522. El grado de disociación aparente del cloruro de potasio en una disolución 0,1 N es igual a 0,80. ¿A qué es igual la presión osmótica de esta disolución a 17°C ?

Preguntas para autocontrol

523. ¿Cómo se relacionarían los valores de la presión osmótica en las disoluciones 0,1 M de KNO_3 (P_1) y CH_3COOH (P_2): a) $P_1 > P_2$; b) $P_1 = P_2$; c) $P_1 < P_2$?
524. Las temperaturas de cristalización de las disoluciones unimolales de cianuro de hidrógeno HCN y de glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ son próximas. ¿Qué deducción se puede hacer respecto al grado de disociación del HCN: a) el grado de disociación del HCN es próximo a la unidad; b) el grado de disociación es próximo a cero?
525. Señalar la relación correcta entre las temperaturas de ebullición de las disoluciones fuertemente diluidas de AlCl_3 (t_1) y de CaCl_2 (t_2) de igual concentración molar: a) $t_1 = t_2$; b) $t_1 < t_2$; c) $t_1 > t_2$.
526. ¿Qué disposición de las disoluciones 0,01 M de sustancias mencionadas a continuación corresponde a la disminución de la presión osmótica?
 a) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{NaCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{CaCl}_2$
 b) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$
 c) $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
 d) $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{NaCl}$
527. Señalar la relación correcta entre las temperaturas de congelación de las disoluciones de cianuro de amonio NH_4CN (t_1) y de aldehído acético CH_3CHO (t_2) cada uno de las cuales contiene 5 g de soluto en 100 g de agua: a) $t_1 = t_2$; b) $t_1 > t_2$; c) $t_1 < t_2$.

528. Señalar la relación correcta entre los valores de la variación tipo de la función de Gibbs para los procesos de disociación de agua (ΔG_1°) y de ácido acético (ΔG_2°):
 a) $\Delta G_1^\circ > \Delta G_2^\circ$; b) $\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ$; c) $\Delta G_1^\circ < \Delta G_2^\circ$.

2. Electrólitos fuertes. Actividad de los iones

Los electrólitos que, prácticamente, se disocian por completo en las disoluciones acuosas se denominan *electrólitos fuertes*. A éstos pertenecen: la mayoría de las sales que ya en estado cristalino están constituidas de iones, hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, y algunos ácidos (HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃).

En las disoluciones de electrólitos fuertes la concentración de los iones es bastante grande, de modo que las fuerzas de acción interiónica se manifiestan notoriamente incluso siendo pequeña la concentración del electrólito. A raíz de ello, los iones resultan ser no del todo libres en su movimiento, y todas las propiedades del electrólito que dependen del número de iones se manifiestan de una forma más débil que sería de esperar para una disociación completa del electrólito en iones que no reaccionan entre sí. Por esta razón, para la descripción del estado de los iones en la disolución, a la par de la concentración de los iones se valen de su *actividad*, es decir, de su concentración convencional (efectiva en correspondencia con la cual éstos actúan en los procesos químicos. La actividad del ion α (mol/l) está relacionada con su concentración molecular en la disolución C_M por medio de la expresión:

$$\alpha = f C_M$$

Aquí f es el *coeficiente de actividad* del ion (una magnitud adimensional).

Los coeficientes de actividad de los iones dependen de la composición y la concentración de la disolución, de la carga y la naturaleza del ion, así como de otras condiciones. Sin embargo, en las disoluciones diluidas ($C_M \leq 0,5$ mol/l) la naturaleza del ion influye poco en el valor de su coeficiente de actividad. En forma aproximada, se puede considerar que en las disoluciones diluidas el coeficiente de actividad del ion en el disolvente dado depende tan sólo de la carga del ion y de la *fuerza iónica* de la disolución I que es igual a la semisuma de los productos de la concentración C_M de cada ion por el cuadrado de su carga z :

$$I = 0,5 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

En la tabla 7 del Apéndice se insertan los valores de los coeficientes de actividad de los iones en disoluciones diluidas en dependencia de su carga y la fuerza iónica de la disolución. En forma aproximada, el coeficiente de actividad del ion en una disolución diluida puede calcularse también por la fórmula $\log f = -0,5z^2\sqrt{I}$.

Ejemplo 1. Calcular la fuerza iónica y la actividad de los iones en una disolución que contiene 0,01 mol/l de $MgSO_4$ y 0,01 mol/l de $MgCl_2$.

Solución. La fuerza iónica de la disolución es:

$$I = 0,5(C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2) = \\ = 0,5(0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07$$

El coeficiente de actividad del ion Mg^{2+} (y el coeficiente de actividad del ion SO_4^{2-} igual a éste) se halla por la fórmula

$$\log f = -0,5z^2\sqrt{I} = -0,5 \cdot 4\sqrt{0,07} = -0,53 = \bar{1},47; \\ f = 0,30$$

Análogamente, hallamos el coeficiente de actividad del ion Cl^- :

$$\log f = -0,5 \cdot 1\sqrt{0,07} = -0,13 = \bar{1},87; \quad f = 0,74$$

Ahora, utilizando la relación $a = fC_N$, hallamos la actividad de cada ion:

$$a_{Mg^{2+}} = 0,02 \cdot 0,30 = 0,006 \text{ mol/l};$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,30 = 0,003 \text{ mol/l};$$

$$a_{Cl^-} = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ mol/l}$$

Problemas *

529. Calcular el valor aproximado de la actividad de los iones K^+ y SO_4^{2-} en una disolución 0,01 M de K_2SO_4 .
530. Calcular el valor aproximado de la actividad de los iones Ba^{2+} y Cl^- en una disolución 0,002 N de $BaCl_2$.
531. Hallar el valor aproximado del coeficiente de actividad del ion hidrógeno en una disolución 0,0005 M de H_2SO_4 que contiene, además, 0,0005 mol/l de HCl. Se considera que el ácido sulfúrico se disocia completamente en ambas etapas.

Al resolver los problemas de este apartado, en el caso de necesidad, conviene utilizar los valores de los coeficientes de actividad de los iones insertados en la tabla 7 del Apéndice.