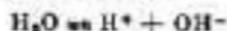


532. Calcular la fuerza iónica y la actividad de los iones en una disolución que contiene 0,01 mol/l de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y 0,01 mol/l de CaCl_2 .
533. Calcular la fuerza iónica y la actividad de los iones en una disolución al 0,1% (en masa) de BaCl_2 . La densidad de la disolución se toma igual a la unidad.
534. Calcular la actividad del ion hidrógeno en una disolución 0,005 N de HCl que contiene, además, 0,15 mol/l de NaCl .
535. Hallar los valores aproximados de los coeficientes de actividad de los iones Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en una disolución de fuerza iónica 0,0001.

3. Producto iónico del agua. Índice de hidrógeno pH

El agua, siendo un electrólito muy débil, se disocia en un grado insignificante dando lugar a la formación de iones hidrógeno* y iones hidróxido:



A este proceso corresponde la constante de ionización

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Por cuanto el grado de disociación del agua es muy pequeño, la concentración de equilibrio de las moléculas no disociadas de agua $[\text{H}_2\text{O}]$ es igual, con suficiente precisión, a la concentración total del agua, es decir, $1000/18 = 55,55$ mol/l. En las disoluciones acuosas diluidas la concentración del agua varía poco, de suerte que ésta puede considerarse como una magnitud constante. Entonces, la expresión para la constante de ionización del agua puede transformarse de la siguiente manera:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

La constante $K_{\text{H}_2\text{O}}$ igual al producto de las concentraciones de los iones H^+ y OH^- es una magnitud constante a la temperatura dada y lleva el nombre de *producto iónico del agua***.

* En disolución, los iones hidrógeno no existen en estado libre, sino forman iones hidroxonio (o hidronio) H_3O^+ . Por esta razón, es más estricta la siguiente notación del proceso de disociación del agua



** Estrictamente hablando, es magnitud constante no el producto de las concentraciones, sino el de las actividades de los iones H^+ y OH^- : $K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$. Sin embargo, en disoluciones diluidas, en las cuales los coeficientes de actividad son próximos a la unidad, esta diferencia, para los cálculos no muy exactos, puede despreciarse.

En agua pura las concentraciones de los iones hidrógeno y de los iones hidroxilo son iguales y a la temperatura de 25° C constituyen 10^{-7} mol/l. De aquí se desprende que a esta temperatura K_{H_2O} es igual a 10^{-14} . Ya que la disociación del agua es un proceso endotérmico, con el aumento de la temperatura la disociación se intensifica y el valor de K_{H_2O} incrementa. A continuación se insertan los valores de K_{H_2O} a diferentes temperaturas, así como los valores de pK_{H_2O} que se usan frecuentemente en los cálculos, o sea, los logaritmos negativos del producto iónico del agua:

$t, ^\circ\text{C}$	10	18	25	37	50	60	80	100
$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	0,29	0,57	1,00	2,47	5,47	9,61	25,1	55,0
pK_{H_2O}	14,54	14,24	14,00	13,61	13,26	13,02	12,60	12,26

Las disoluciones en las cuales las concentraciones de los iones hidrógeno y de los iones hidroxilo son iguales se denominan *neutras*. Así, pues, a 25° C, en una disolución neutra $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/l. En las disoluciones ácidas $[H^+] > [OH^-]$, y en las alcalinas $[H^+] < [OH^-]$.

En vez de las concentraciones de los iones H^+ y OH^- es más conveniente utilizar sus logaritmos decimales tomados con signo opuesto; estas magnitudes se designan con los símbolos pH y pOH y llevan el nombre de *índice de hidrógeno* e *índice de hidroxilo*, respectivamente:

$$pH = -\log [H^+]; \quad pOH = -\log [OH^-]$$

Realizando la logaritmación de la relación $[H^+] [OH^-] = K_{H_2O}$ y cambiando los signos por opuestos, obtendremos:

$$pH + pOH = pK_{H_2O}$$

En particular, a 25° C $pH + pOH = 14$. A esta temperatura en las disoluciones neutras $pH = 7$, en las ácidas $pH < 7$ y en las alcalinas $pH > 7$.

Ejemplo 1. La concentración de los iones hidrógeno en una disolución es igual a $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Determinar pH de la disolución.

Solución. Redondeando el valor del logaritmo a 0,01, obtendremos:

$$pH = -\log (4 \cdot 10^{-3}) = -\bar{3},60 = -(-3 + 0,60) = 2,40$$

Ejemplo 2. Determinar la concentración de los iones hidrógeno en una disolución cuyo pH es igual a 4,60.

Solución. De acuerdo con los datos del problema, $-\log [H^+] = 4,60$. Por consiguiente, $\log [H^+] = -4,60 = \bar{5},40$. De aquí, por la tabla de logaritmos hallamos: $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Ejemplo 3. ¿A qué es igual la concentración de los iones hidróxido en una disolución cuyo pH es igual a 10,80?

Solución. De la relación $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ hallamos:
 $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,80 = 3,20$

De aquí $-\log [\text{OH}^-] = 3,20$, o bien, $\log [\text{OH}^-] = -3,20 = \bar{4},80$.

A este valor del logaritmo corresponde el valor de $[\text{OH}^-] = 6,31 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Ejemplo 4. Determinar las concentraciones de HCO_3^- y CO_3^{2-} en una disolución 0,01 M de ácido carbónico, si el pH de esta disolución es igual a 4,18.

Solución. Hallemos la concentración de los iones hidrógeno en la disolución:

$$-\log [\text{H}^+] = 4,18; \quad \log [\text{H}^+] = -4,18 = \bar{5},82;$$

$$[\text{H}^+] = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Ahora, valiéndonos de los datos de la tabla 6 del Apéndice, escribamos la expresión para la constante de ionización del ácido carbónico en la primera etapa:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

Sustituyendo los valores de $[\text{H}^+]$ y $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, hallamos:

$$[\text{HCO}_3^-] = 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 6,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

De forma análoga, anotamos la expresión para la constante de ionización de H_2CO_3 en la segunda etapa y hallamos el valor de $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 6,73 \cdot 10^{-4} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol.}$$

Cuando hay necesidad de cálculos más exactos, para caracterizar el estado de los iones H^+ en la disolución no se debe calcular el valor de pH, sino $\text{p}a_{\text{H}^+}$, o sea, la magnitud igual al logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno en la disolución:

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log (f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+})$$

Ejemplo 5. Determinar la actividad de los iones hidrógeno y el valor de $\text{p}a_{\text{H}^+}$ en una disolución de HCl $2,5 \cdot 10^{-3}$ M que contiene, además, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l de KCl.

Solución. Para los electrólitos que constan de iones con una carga el valor de la fuerza iónica es numéricamente igual a la concentración total de la disolución; en el caso dado $I = 2,5 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}$. Para esta fuer-

za iónica el coeficiente de actividad del ion con una carga es igual a 0,95 (véase la tabla 7 del Apéndice). Por consiguiente

$$\alpha_{H^+} = 0,95 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = 2,38 \cdot 10^{-2}$$

Ahora hallamos el valor de $p_{a_{H^+}}$:

$$p_{a_{H^+}} = -\log \alpha_{H^+} = -\log (2,38 \cdot 10^{-2}) = -\bar{3},38 = 2,62$$

Problemas *

536. Hallar la concentración molar de los iones H^+ en disoluciones acuosas en las cuales la concentración de los iones hidróxido (en mol/l) constituye: a) 10^{-4} ; b) $3,2 \times 10^{-4}$; c) $7,4 \cdot 10^{-11}$.
537. Hallar la concentración molar de los iones OH^- en disoluciones acuosas en las cuales la concentración de los iones hidrógeno (en mol/l) constituye: a) 10^{-2} ; b) $6,5 \times 10^{-8}$; c) $1,4 \cdot 10^{-12}$.
538. Calcular el pH de las disoluciones en las cuales la concentración de los iones H^+ (en mol/l) es igual a a) 2×10^{-7} ; b) $8,1 \cdot 10^{-9}$; c) $2,7 \cdot 10^{-10}$.
539. Calcular el pH de las disoluciones en las cuales la concentración de los iones OH^- (en mol/l) es igual a a) $4,6 \cdot 10^{-4}$; b) $5 \cdot 10^{-6}$; c) $9,3 \cdot 10^{-6}$.
540. Calcular el pH de una disolución 0,01 N de ácido acético en que el grado de disociación del ácido es igual a 0,042.
541. Determinar el pH de una disolución 1 l de la cual contiene 0,1 g de NaOH. Considerar que la disociación del álcali es completa.
542. ¿Cuántas veces la concentración de los iones hidrógeno en la sangre (pH = 7,38) es mayor que en el líquido cerebrospinal (pH = 7,53)?
543. Determinar $[H^+]$ y $[OH^-]$ en una disolución cuyo pH es igual a 6,2.
544. Calcular el pH de las siguientes disoluciones de electrolitos débiles: a) 0,02 M de NH_4OH ; b) 0,1 M de HCN; c) 0,05 N de HCOOH; d) 0,01 M de CH_3COOH .
545. ¿A qué es igual la concentración de una disolución de ácido acético cuyo pH es igual a 5,2?

* Al resolver los problemas de este apartado en el caso de necesidad conviene utilizar las tablas 6 y 7 del Apéndice. Si no se dan indicaciones especiales, se supone que las disoluciones se encuentran a 20 ó 25°C, de modo que se puede considerar que $K_{H_2O} = 10^{-14}$.

546. Calcular los valores de α_{OH^-} y $p\alpha_{\text{OH}^-}$ en una disolución 0,2 N de NaOH, considerando que $f_{\text{OH}^-} = 0,8$.
547. Valiéndose de los datos de la tabla 7 del Apéndice, hallar el $p\alpha_{\text{H}^+}$ de una disolución 0,005 N de HCl que contiene, además, 0,015 mol/l de NaCl.
548. El grado de disociación de un ácido monobásico débil en la disolución 0,2 N es igual a 0,03. Calcular los valores de $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ y $p\text{OH}$ para esta disolución.
549. Calcular el pH de una disolución obtenida mezclando 25 ml de disolución 0,5 M de HCl, 10 ml de disolución 0,5 M de NaOH y 15 ml de agua. Los coeficientes de actividad de los iones se deben tomar iguales a la unidad.
550. Calcular el pH de una disolución 0,1 N de ácido acético que contiene, además, 0,1 mol/l de CH_3COONa . Los coeficientes de actividad de los iones se consideran iguales a la unidad.
551. ¿Cómo cambiará el pH si se diluye al doble con agua: a) una disolución 0,2 M de HCl; b) una disolución 0,2 M de CH_3COOH ; c) una disolución que contiene 0,1 mol/l de CH_3COOH y 0,1 mol/l de CH_3COONa ?

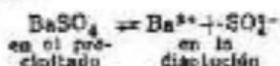
Preguntas para autocontrol

552. Señalar cuáles de las series de ácidos enumerados a continuación corresponden al incremento de pH en las disoluciones con una misma concentración molar: a) HCN, HF, HOCl, HCOOH, CH_3ClCOOH ; b) HNO_2 , HNO_3 , CH_3COOH , HCN; c) HCl, CH_3ClCOOH , HF, H_2BO_3 .
553. En una disolución 0,01 N de ácido monobásico $\text{pH} = 4$. ¿Qué afirmación sobre la fuerza de este ácido es correcta: a) el ácido es débil; b) el ácido es fuerte?
554. ¿Cómo cambiará la acidez de una disolución 0,2 N de HCN al introducir en ésta 0,5 mol/l de KCN: a) aumentará; b) disminuirá; c) quedará sin variar?
555. ¿Cómo se debe cambiar la concentración de los iones hidrógeno en la disolución para que el pH de la misma incremente en una unidad: a) aumentar la concentración 10 veces; b) aumentarla en 1 mol/l; c) disminuirla 10 veces; d) disminuirla en 1 mol/l?
556. ¿Cuántos iones hidrógeno contiene 1 ml de disolución cuyo pH es igual a 13: a) 10^{13} ; b) $60,2 \cdot 10^{13}$; c) $6,02 \cdot 10^{17}$; g) $6,02 \cdot 10^{20}$?
557. ¿Cómo cambiará el pH del agua si a 10 l de esta sustancia se añaden 10^{-2} moles de NaOH: a) aumentará en 2;

- b) aumentará en 3; c) aumentará en 4; d) disminuirá en 4?
558. ¿A qué es igual el pH de una disolución neutra a 50° C: a) 5,5; b) 6,0; c) 7,0?

4. Producto de solubilidad

En una disolución saturada de electrólito fuerte y poco soluble se establece el equilibrio entre el precipitado (fase sólida) del electrólito y los iones del electrólito en la disolución, por ejemplo:



Por cuanto en las disoluciones de electrólitos el estado de los iones viene determinado por sus actividades, resulta que la constante de equilibrio del último proceso se expresará por medio de la siguiente ecuación:

$$K = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_4}}$$

El denominador de este quebrado, es decir, la actividad del sulfato de bario sólido, es una magnitud constante, de modo que el producto $K a_{\text{BaSO}_4}$ a la temperatura dada también es una constante. De aquí se infiere que el producto de actividades de los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} también es una magnitud constante que lleva el nombre de *producto de solubilidad* y se designa como PS

$$a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{PS}_{\text{BaSO}_4}$$

El producto de actividades de los iones de un electrólito poco soluble los cuales se contienen en su disolución saturada (producto de solubilidad) es una magnitud constante a la temperatura dada.

Si el electrólito es muy poco soluble, la fuerza iónica de su disolución saturada es próxima a cero y los coeficientes de actividad de los iones se diferencian poco de la unidad. En estos casos, el producto de actividades de los iones en la expresión para el PS puede sustituirse por el producto de sus concentraciones. Por ejemplo, la fuerza iónica de una disolución saturada de BaSO_4 tiene el orden de 10^{-5} , y el producto de solubilidad de BaSO_4 puede escribirse en la siguiente forma:

$$\text{PS}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

En los ejemplos y problemas que se citan a continuación, salvo los casos especialmente estipulados, no se tomará en con-

sideración la posible divergencia de los coeficientes de actividad de los iones respecto a la unidad, y el producto de solubilidad se expresará por medio de las concentraciones de los iones correspondientes.

Si la molécula de electrólito forma durante la disociación dos o varios iones iguales, entonces, las concentraciones (las actividades) de estos iones, en la expresión para el producto de solubilidad, se deben elevar a las potencias correspondientes, por ejemplo:



Al aumentar la concentración de uno de los iones del electrólito en su disolución concentrada (por ejemplo, introduciendo otro electrólito que contiene el mismo ion) el producto de concentraciones de los iones del electrólito se hace mayor que el PS. En este caso, el equilibrio entre la fase sólida y la disolución se desplaza en el sentido de formación del precipitado. Así, pues, *la condición para la formación del precipitado es lo que el producto de concentraciones de los iones del electrólito poco soluble supere el producto de su solubilidad*. Como resultado de formación del precipitado la concentración de otro ion que entra en la composición del electrólito también varía. Se establece un nuevo equilibrio para el cual el producto de concentraciones de los iones del electrólito vuelve a hacerse igual al producto de solubilidad.

Por el contrario, si en una disolución saturada del electrólito se hace disminuir la concentración de uno de los iones (por ejemplo, combinándolo con algún otro ion) el producto de concentraciones de los iones será menor que el valor del producto de solubilidad, la disolución se convertirá en no saturada y el equilibrio entre la fase líquida y el precipitado se desplazará en el sentido de disolución del precipitado. Por consiguiente, *la disolución del precipitado de un electrólito poco soluble tiene lugar a condición de que el producto de concentración de sus iones sea menor que el valor del producto de solubilidad*.

Partiendo de los valores del producto de solubilidad se puede calcular la solubilidad de electrólitos poco solubles en agua y en disoluciones que contienen otros electrólitos. En la tabla 8 del Apéndice se insertan los valores de los productos de solubilidad para una serie de electrólitos.

Ejemplo 1. La solubilidad del hidróxido de magnesio $(Mg(OH)_2)$ a $18^\circ C$ es igual a $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Hallar el producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$ a esta temperatura. *Solución.* Durante la disolución de cada mol de $Mg(OH)_2$ se solubiliza 1 mol de iones Mg^{2+} y una cantidad doble

de iones OH^- . Por consiguiente, en una disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}; \quad [\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

De aquí:

$$PS_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-3}(3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}$$

Ejemplo 2. El producto de solubilidad del yoduro de plomo a 20°C es igual a $8 \cdot 10^{-9}$. Calcular la solubilidad de la sal (en mol/l y en g/l) a la temperatura señalada.

Solución. Designemos la solubilidad buscada con s (mol/l). En este caso, una disolución saturada de PbI_2 contiene s mol/l de iones Pb^{2+} y $2s$ mol/l de iones I^- . De aquí:

$$PS_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

y

$$s = \sqrt[3]{PS_{\text{PbI}_2}/4} = \sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9}/4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Por cuanto la masa molar de PbI_2 es igual a 461 g/mol, la solubilidad de este compuesto expresada en g/l constituirá $1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 461 = 0,6$ g/l.

Ejemplo 3. ¿Cuántas veces la solubilidad del oxalato de calcio CaC_2O_4 en una disolución 0,1 M de oxalato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ es menor que su solubilidad en agua? La disociación del oxalato de amonio en iones se considera completa.

Solución. Calculemos, primeramente, la solubilidad del oxalato de calcio en agua. Designando con s (mol/l) la concentración de la sal en la disolución saturada, podemos escribir:

$$PS_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2$$

De aquí, haciendo uso del valor de $PS_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ a partir de la tabla 8 del Apéndice

$$s = \sqrt{PS_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Ahora hallemos la solubilidad de la misma sal en una disolución 0,1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; designémosla por medio de s' . La concentración de los iones Ca^{2+} en la disolución saturada también será igual a s' , y la concentración de los iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ constituirá $(0,1 + s')$. Puesto que $s' \ll 0,1$, el valor de s' en comparación con 0,1 se puede despreciar, considerando que $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,1$ mol/l. Entonces podemos escribir:

$$PS_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-9} = s' \cdot 0,1 \quad \text{y}$$

$$s' = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

En consecuencia, en presencia del oxalato de amonio la solubilidad de CaC_2O_4 disminuyó $4,5 \cdot 10^{-6} / (2 \cdot 10^{-8})$ veces, es decir, 2200 veces, aproximadamente.

Ejemplo 4. Se mezclaron volúmenes iguales de disoluciones 0,02 N de cloruro de calcio y de sulfato de sodio. ¿Se forma o no el precipitado de sulfato cálcico?

Solución. Hallemos el producto de concentraciones de los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} y comparémoslo con el producto de solubilidad del sulfato de calcio. Las concentraciones molares iniciales de las disoluciones de CaCl_2 y de Na_2SO_4 son unas mismas y equivalen a 0,01 mol/l. Por cuanto al mezclar las disoluciones iniciales el volumen total de la disolución aumentará al doble, las concentraciones de los iones $[\text{Ca}^{2+}]$ y $[\text{SO}_4^{2-}]$ disminuirán dos veces en comparación con las iniciales. De este modo

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Hallamos el producto de concentraciones de los iones:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Por los datos de la tabla 8 del Apéndice $\text{PS}_{\text{CaSO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-4}$. El valor hallado del producto de concentraciones de los iones es menor que esta magnitud; por consiguiente, la disolución será no saturada con respecto al sulfato de calcio y el precipitado no se forma.

Si una disolución saturada de electrólito poco soluble contiene también otros electrólitos, la fuerza iónica de la disolución puede ser bastante considerable. En estos casos, en los cálculos en que se recurre al producto de solubilidad se deben tener en cuenta los coeficientes de actividad.

Ejemplo 5. El producto de solubilidad del oxalato de calcio CaC_2O_4 es igual a $2 \cdot 10^{-9}$. Determinar la solubilidad de esta sal en una disolución 0,1 M de oxalato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Solución. Expresemos el producto de solubilidad de CaC_2O_4 por medio de la actividad de sus iones:

$$\text{PS}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

Designando la solubilidad buscada de la sal mediante s , hallamos que $[\text{Ca}^{2+}] = s \text{ mol/l}$ y $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol/l}$.

De este modo

$$2 \cdot 10^{-8} = 0,1s / C_{Ca^{2+}} / C_{CO_3^{2-}}$$

$$s = 2 \cdot 10^{-8} / (C_{Ca^{2+}} / C_{CO_3^{2-}})$$

Para determinar los valores de los coeficientes de actividad es necesario calcular la fuerza iónica de la disolución 0,1 M de $(NH_4)_2CO_3$:

$$I = 0,5 (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3$$

De acuerdo con los datos de la tabla 7 del Apéndice, para esta fuerza iónica los coeficientes de actividad de los iones con dos cargas son iguales a 0,42. Entonces

$$s = 2 \cdot 10^{-8} / (0,42 \cdot 0,42) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Haciendo la comparación del valor hallado con los resultados del cálculo aproximado sin tener en cuenta los coeficientes de actividad (véase el ejemplo 3), advertimos que el desprecio de los coeficientes de actividad dio lugar a un considerable error.

Problemas *

559. La solubilidad de $CaCO_3$ a $35^\circ C$ es igual a $6,9 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Calcular el producto de solubilidad de esta sal.
560. Calcular el producto de solubilidad de $PbBr_2$ a $25^\circ C$ si la solubilidad de la sal a esta temperatura es igual a $1,32 \cdot 10^{-2}$ mol/l.
561. En 500 ml de agua a $18^\circ C$ se disuelven 0,0166 g de Ag_2CrO_4 . ¿A qué es igual el producto de solubilidad de esta sal?
562. Para disolver 1,16 g de PbI_2 se necesitaron 2 l de agua. Determinar el producto de solubilidad de la sal.
563. Partiendo del producto de solubilidad del carbonato de calcio hallar la masa de $CaCO_3$ contenida en 100 ml de su disolución saturada.
564. Hallar la masa de plata que se encuentra en forma de iones en 1 l de disolución saturada de $AgBr$.
565. Calcular el volumen de agua necesario para disolver 1 g de $BaSO_4$ a la temperatura de $25^\circ C$.
566. ¿Qué volumen de disolución saturada de Ag_2S contiene 1 mg de sal disuelta?
567. ¿Cuántas veces la solubilidad (en mol/l) de $Fe(OH)_3$ en agua es mayor que la de $Fe(OH)_2$ a la temperatura de $25^\circ C$?

* Al resolver los problemas de este apartado, en los casos necesarios se debe recurrir a las tablas 7 y 8 del Apéndice.

568. ¿Se formará o no el precipitado de sulfato de plata si se añade a una disolución 0,02 M de AgNO_3 un volumen igual de disolución 1 N de H_2SO_4 ?
569. Se añadieron a 50 ml de una disolución 0,001 N de HCl 450 ml de disolución 0,0001 N de AgNO_3 . ¿Se formará o no el precipitado de cloruro de plata?
570. ¿Se formará o no el precipitado de cloruro de plomo si se añade a una disolución 0,1 N de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ un volumen igual de solución 0,4 N de NaCl?
571. ¿Cuántas veces disminuirá la concentración de los iones plata en una disolución saturada de AgCl si añadimos a ésta tanta cantidad de ácido clorhídrico que la concentración de los iones Cl^- en la disolución se haga igual a 0,03 mol/l?
572. Calcular la solubilidad (en mol/l) de CaF_2 en agua y en una disolución 0,05 M de CaCl_2 . ¿Cuántas veces la solubilidad en el segundo caso es menor que en el primero?
573. ¿Cuántas veces la solubilidad de AgCl en una disolución 0,001 N de NaCl es menor que en agua? Realizar el cálculo teniendo en cuenta los coeficientes de actividad, valiéndose de los datos adjuntos en la tabla 7 del Apéndice.

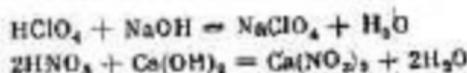
Preguntas para autocontrol

574. ¿En qué de los casos indicados la disolución del electrolito MX es no saturada: a) $[\text{M}^{+}][\text{X}^{-}] < \text{PS}$; b) $[\text{M}^{+}][\text{X}^{-}] = \text{PS}$; c) $[\text{M}^{+}][\text{X}^{-}] > \text{PS}$?
575. Designemos la solubilidad de AgCl en agua y en disoluciones 0,01 M de CaCl_2 , 0,01 M de NaCl y 0,05 M de AgNO_3 con s_0 , s_1 , s_2 y s_3 , respectivamente. ¿Qué relación entre estas magnitudes es correcta?: a) $s_0 > s_1 > s_2 > s_3$; b) $s_0 > s_2 > s_1 > s_3$; c) $s_0 > s_1 = s_2 > s_3$; d) $s_0 > s_2 > s_3 > s_1$?
576. Se añade lentamente a una disolución 0,01 N de H_2SO_4 otra que contiene 0,01 mol/l de CaCl_2 y 0,01 mol/l de SrCl_2 . ¿Qué precipitado se formará primero: a) de SrSO_4 ; b) de CaSO_4 ?
577. Los productos de solubilidad de NiC_2O_4 y de Na_3AlF_6 son iguales ($4 \cdot 10^{-10}$). ¿Qué relación entre las solubilidades (mol/l) de estas sales es correcta: a) $s_{\text{NiC}_2\text{O}_4} > s_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$; b) $s_{\text{NiC}_2\text{O}_4} = s_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$; c) $s_{\text{NiC}_2\text{O}_4} < s_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$?
578. Los productos de solubilidad de AgBrO_3 y de Ag_2SO_4 son iguales a $5,5 \cdot 10^{-8}$ y $2 \cdot 10^{-8}$, respectivamente. Señalar la relación correcta entre las solubilidades (s , mol/l)

- de estas sales: a) $s_{Ag_2CrO_4} < s_{Ag_2SO_4}$; b) $s_{Ag_2CrO_4} \approx s_{Ag_2SO_4}$; c) $s_{Ag_2CrO_4} > s_{Ag_2SO_4}$.
579. ¿Cómo cambiará la solubilidad de CaF_2 en una disolución 0,1 M de KNO_3 en comparación con su solubilidad en agua: a) aumentará; b) disminuirá; c) seguirá invariable?

5. Reacciones de intercambio en las disoluciones de electrólitos. Hidrólisis de las sales

En reacciones de intercambio que se desarrollan en las disoluciones de electrólitos, a la par de moléculas no disociadas de electrólitos débiles, sustancias sólidas y gases participan también los iones que se encuentran en la disolución. Esta es la razón de que la esencia de los procesos que transcurren se expresa con máxima plenitud cuando éstos se representan en forma de ecuaciones iónicas. En estas ecuaciones los electrólitos débiles, los compuestos poco solubles y los gases se escriben en forma molecular, y los electrólitos fuertes que se encuentran en la disolución, en forma de iones que los integran. Por ejemplo, las ecuaciones de las reacciones de neutralización de los ácidos fuertes con bases fuertes

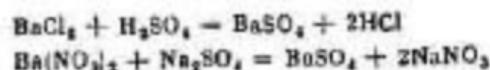


se expresan mediante una misma ecuación iónica

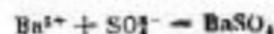


de la cual se infiere que la esencia de estos procesos se reduce a la formación, a partir de iones hidrógeno e iones hidroxilo, de un electrólito poco disociado: el agua.

Análogamente, las ecuaciones de las reacciones

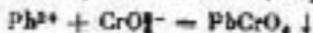
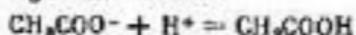


expresan un mismo proceso de formación, a partir de iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} , del precipitado de un electrólito poco soluble: del sulfato de bario:



Los ejemplos examinados demuestran que *las reacciones de intercambio en las disoluciones de electrólitos se desarrollan en la dirección de combinación de los iones que da lugar a la formación de sustancias poco solubles (precipitado o gases) o de moléculas de electrólitos débiles.*

Ejemplo 1. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones entre las siguientes sustancias: CH_3COONa y H_2SO_4 ; Na_2CO_3 y HNO_3 ; HCN y $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y K_2CrO_4 . *Solución.* Puesto que CH_3COOH , HCN y H_2O son electrolitos débiles, y CO_2 y PbCrO_4 , sustancias poco solubles en agua, las ecuaciones buscadas tendrán la siguiente forma:



En los casos en que sustancias poco solubles (o electrolitos débiles) están presentes tanto entre las sustancias iniciales, como entre los productos de la reacción, el equilibrio se desplaza en la dirección de formación de sustancias mínimamente solubles y mínimamente disociadas. Por ejemplo, al neutralizar un ácido débil con una base fuerte



o bien



en la reacción participan dos electrolitos débiles: el ácido débil (CH_3COOH) y el agua. En este caso el equilibrio resulta desplazado fuertemente hacia la formación del electrolito más débil, o sea, del agua cuya constante de ionización ($1.8 \cdot 10^{-16}$) es mucho menor que la constante de ionización del ácido acético ($1.8 \cdot 10^{-5}$). Sin embargo, esta reacción no transcurrirá hasta el final: en la disolución quedará una cantidad pequeña de moléculas no disociadas de CH_3COOH y de iones OH^- , de suerte que la disolución no será neutra (como sucede durante la neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte) sino débilmente alcalina.

De forma análoga, al neutralizar una base débil con un ácido fuerte



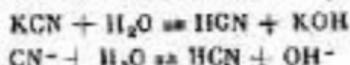
o bien



el equilibrio estará desplazado fuertemente a la derecha, o sea, al lado de formación de un electrolito más débil (agua), pero, al alcanzar el equilibrio, en la disolución quedará una cantidad pequeña de moléculas no disociadas de la base y de iones H^+ ; la disolución será débilmente ácida.

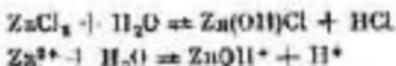
De este modo, las reacciones de neutralización en las cuales participan ácidos o bases débiles son reversibles, es decir, pueden desarrollarse no sólo en el sentido directo, sino también en el inverso. Esta circunstancia significa que durante la disolución en agua de una sal en cuya composición entra el anión de un ácido débil o el catión de una base débil tiene lugar el proceso de hidrólisis, o sea, de reacción de intercambio de la sal con agua como resultado de la cual se forma un ácido débil o una base débil.

Si la sal está formada por un ácido débil y una base fuerte, entonces, como resultado de la hidrólisis, en la disolución se forman iones hidroxilo y se hace alcalina, por ejemplo:

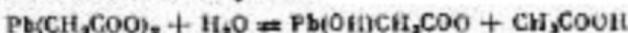


Como se ve, en tales casos se somete a la hidrólisis el anión de la sal.

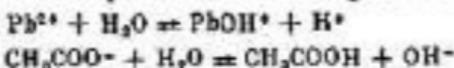
Durante la hidrólisis de una sal formada por un ácido fuerte y una base débil se somete a la hidrólisis el catión de la sal; en este caso en la disolución aumenta la concentración de los iones hidrógeno y dicha disolución se hace ácida, por ejemplo:



Cuando con agua reacciona una sal formada por un ácido débil y una base débil, se somete a la hidrólisis tanto el catión, como el anión de la sal; por ejemplo, durante la hidrólisis del acetato de plomo



se desarrollan paralelamente dos procesos:



En este caso el medio de la disolución depende de la fuerza relativa del ácido y de la base que forman la sal. Si $K_{\text{ácido}} \approx K_{\text{base}}$, el catión y el anión se hidrolizan en igual medida, y la disolución será neutra; si $K_{\text{ácido}} > K_{\text{base}}$, el catión de la sal se hidroliza en mayor grado que el anión, de modo que la concentración de los iones H^+ en la disolución será mayor que la de los iones hidroxilo, y la disolución será débilmente ácida; por fin, si $K_{\text{ácido}} < K_{\text{base}}$, entonces, a la hidrólisis se somete, preferentemente, el anión de la sal, y la disolución será débilmente alcalina.

Las sales formadas por un ácido fuerte y una base fuerte no se hidrolizan debido a que, en este caso, la reacción de

neutralización — inversa a la hidrólisis — es prácticamente irreversible, es decir, se desarrolla hasta el final.

La hidrólisis de la sal formada por un ácido débil HA y una base fuerte se caracteriza por la constante de hidrólisis K_h :

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ácido}}}$$

Aquí $K_{\text{H}_2\text{O}}$ es el producto iónico del agua.

La última relación muestra que cuanto más débil es el ácido, o sea, cuanto menor es la constante de su disociación, tanto mayor es la constante de hidrólisis de la sal formada por este ácido.

Análogamente, para la sal de una base débil MOH y un ácido fuerte

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{MOH}]}{[\text{M}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{base}}}$$

De aquí se desprende que K_h es tanto mayor cuanto menor es K_{base} , o sea, cuanto más débil es la base MOH.

Se denomina *grado de hidrólisis* h la fracción del electrolito sometida a la hidrólisis. Aquél está relacionado con la constante de hidrólisis K_h por medio de una ecuación análoga a la de la ley de dilución de Ostwald para la disociación de un electrolito débil:

$$K_h = h^2 C_M / (1 - h)$$

Con mayor frecuencia, la fracción hidrolizada de la sal es muy pequeña y la concentración de los productos de la hidrólisis es ínfima. En estos casos $h \ll 1$, y en el denominador de la última fórmula esta magnitud se puede despreciar. Entonces, la ligazón entre K_h y h se expresará mediante relaciones más simples:

$$K_h = h^2 C_M \quad \text{o bien} \quad h = \sqrt{K_h / C_M}$$

De la última ecuación se deduce que el grado de hidrólisis de la sal dada es tanto mayor cuanto menor es su concentración; en otras palabras, *al diluir la disolución de una sal que se hidroliza el grado de su hidrólisis aumenta.*

Ejemplo 2. Calcular el grado de hidrólisis del acetato de potasio en una disolución 0,1 M y el pH de la disolución.
Solución. La ecuación de la reacción de hidrólisis es:



Para calcular el grado de hidrólisis hallemos, ante todo, la constante de hidrólisis. Utilicemos con este fin el valor de la constante de ionización del ácido acético

($1,8 \cdot 10^{-3}$) dado en la tabla 6 del Apéndice:

$$K_h = K_{H_2O}/K_{ácido} = 10^{-14}/(1,8 \cdot 10^{-3}) = 5,56 \cdot 10^{-12}$$

Ahora hallemos el grado de hidrólisis:

$$h = \sqrt{K_h/C_M} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-12}/0,1} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

Para calcular el pH es necesario tener en cuenta el hecho de que debido a la hidrólisis de cada anión CH_3COO^- se forma un ion hidroxilo. Si la concentración inicial de los aniones que se hidrolizan es C_M mol/l, y se ha sometido a la hidrólisis la fracción h de estos aniones, en este caso se han formado hC_M mol/l de iones OH^- . De este modo

$$[OH^-] = hC_M = 7,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} pOH &= -\log [OH^-] = -\log (7,5 \cdot 10^{-7}) = -(6,88) = \\ &= -(-5,12) = 5,12 \end{aligned}$$

De aquí: $pH = 14 - pOH = 14 - 5,12 = 8,88$.

La hidrólisis de las sales formadas por ácidos polibásicos débiles se desarrolla en etapas, con la particularidad de que como productos de las primeras etapas de la hidrólisis intervienen sales ácidas. Así, por ejemplo, durante la hidrólisis del carbonato de potasio el ion CO_3^{2-} adiciona un ion hidrógeno, formándose el ion hidrocarbonato HCO_3^-



o bien, en forma molecular:



Esta es la primera etapa de la hidrólisis. La correspondiente constante de hidrólisis viene determinada por el valor de la constante de ionización del ácido (HCO_3^-) que se forma durante la hidrólisis, es decir, por la segunda constante de ionización del ácido carbónico H_2CO_3 ($4,7 \cdot 10^{-11}$). De este modo

$$K_{h1} = K_{H_2O}/K_{ácido 2} = 10^{-14}/(4,7 \cdot 10^{-11}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

La acumulación de los iones OH^- en la disolución impide el desarrollo ulterior de la hidrólisis. Sin embargo, si los iones hidroxilo que se forman se combinan (añadiendo, por ejemplo, un ácido a la disolución), el anión HCO_3^- , a su vez, se somete a la hidrólisis (segunda etapa de la hidrólisis)



o bien, en forma molecular:



La constante de hidrólisis en la segunda etapa se determina por el valor de la primera constante de ionización del ácido carbónico ($4,5 \cdot 10^{-7}$):

$$K_{h2} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{ácido 1}} = 10^{-14}/(4,5 \cdot 10^{-7}) = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

Como se ve, $K_{h2} \ll K_{h1}$. Esto está relacionado con el hecho de que la constante de ionización del ácido en la primera etapa, por regla general, es mucho mayor que dicha constante en la segunda etapa. Esta es la razón de que en los cálculos aproximados referentes a la hidrólisis de las sales de ácidos polibásicos débiles es posible tomar en consideración tan sólo la hidrólisis en la primera etapa.

También en etapas transcurre la hidrólisis de las sales formadas por bases débiles de metales polivalentes. Como resultado de la hidrólisis en la primera etapa se forma una sal básica, por ejemplo:



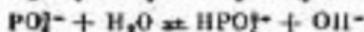
La segunda etapa de la hidrólisis representa la reacción con agua de la sal básica formada (o, más exactamente, del catión hidroxil formado):



En semejantes casos K_{h1} supera considerablemente K_{h2} , y si los iones H^+ que se forman no se combinan, la hidrólisis en la segunda etapa prácticamente no se desarrolla.

Ejemplo 3. Determinar el pH de una disolución 0,1 M de ortofosfato de potasio.

Solución. Consideremos que la hidrólisis, prácticamente, transcurre tan sólo en la primera etapa:



La constante de hidrólisis en esta etapa viene determinada por la constante de ionización de la sal débil formada HPO_4^{2-} , es decir, por la tercera constante de ionización del ácido ortofosfórico ($1,3 \cdot 10^{-12}$):

$$K_{h1} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_3 = 10^{-14}/(1,3 \cdot 10^{-12}) = 7,7 \cdot 10^{-3}$$

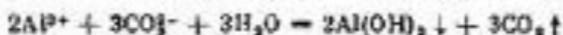
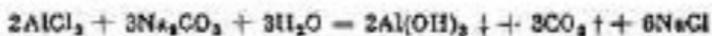
Hallamos el grado de hidrólisis:

$$h = \sqrt{K_{h1}/C_M} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-3}/0,1} = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

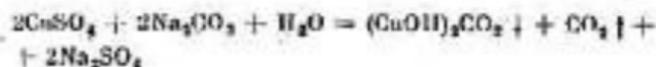
La concentración de los iones hidroxilo formados es igual a K_{CM} , o sea, $[OH^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3}$, de donde $pOH = -\log(2,8 \cdot 10^{-3}) = 2,55$.

Obtenemos definitivamente: $pH = 14 - pOH = 11,45$.

Si en la disolución de la sal que se hidroliza se introduce un reactivo que adiciona los iones H^+ u OH^- los cuales se forman durante la hidrólisis, entonces, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza en el sentido de reforzar la hidrólisis; como resultado, la hidrólisis puede transcurrir completamente, hasta la formación de los productos finales. En este caso los iones H^+ (o bien, OH^-) pueden combinarse en moléculas de agua, introduciendo en la disolución no sólo un álcali (o ácido), sino también otra sal cuya hidrólisis da lugar a la acumulación de iones OH^- (o de iones H^+) en la disolución; los iones H^+ y OH^- se neutralizarán recíprocamente lo que provocará el reforzamiento mutuo de la hidrólisis de ambas sales y, como resultado, la formación de los productos finales de la hidrólisis. Por ejemplo, al mezclar las disoluciones de Na_2CO_3 y $AlCl_3$ en las cuales se tiene, respectivamente, un exceso de iones OH^- y H^+ , el reforzamiento mutuo de la hidrólisis conduce al desprendimiento de CO_2 y a la formación del precipitado de $Al(OH)_3$:



En tales casos, el que forma el precipitado es el menos soluble entre los posibles productos de la hidrólisis. Así, por ejemplo, la solubilidad del hidroxicarbonato de cobre $(CuOH)_2CO_3$ es menor que la del hidróxido de cobre $Cu(OH)_2$. Debido a esta circunstancia, al mezclar las disoluciones de $CuSO_4$ y de Na_2CO_3 , el producto final de la hidrólisis es precisamente $(CuOH)_2CO_3$:



El equilibrio de la hidrólisis puede desplazarse también debido a la variación de la temperatura. Por cuanto la reacción de neutralización —que es un proceso inverso a la hidrólisis— se desarrolla con el desprendimiento de calor, resulta que la reacción de hidrólisis es un proceso endotérmico. Por esta causa, el aumento de la temperatura conduce a la intensificación de la hidrólisis, mientras que la disminución de aquélla provoca el debilitamiento de este proceso.

Problemas

580. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones que dan lugar a la formación de precipitados o gases poco solubles: a) $Pb(NO_3)_2 + KI$; b) $NiCl_2 + H_2S$; c) $K_2CO_3 + HCl$; d) $CuSO_4 + NaOH$; e) $CaCO_3 + HCl$; f) $Na_2SO_3 + H_2SO_4$; g) $AlBr_3 + AgNO_3$.
581. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones que dan lugar a la formación de compuestos poco disociados: a) $Na_2S + H_2SO_4$; b) $FeS + HCl$; c) $HCOOK + HNO_3$; d) $NH_4Cl + Ca(OH)_2$; e) $NaOCl + HNO_2$.
582. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones de neutralización: a) $HCl + Ba(OH)_2$; b) $HF + KOH$; c) $Fe(OH)_2 + HNO_3$; d) $CH_3COOH + NH_4OH$; e) $HNO_2 + NH_4OH$; f) $H_2S + NH_4OH$. Señalar cuáles de estas reacciones son reversibles y cuáles, irreversibles.
583. Escribir en forma molecular las ecuaciones de las reacciones que se expresan por medio de las siguientes ecuaciones iónicas:
- $$NO_2^- + H^+ = HNO_2$$
- $$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2$$
- $$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2 \downarrow$$
584. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones de interacción entre las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias: a) $NaHCO_3$ y HCl ; b) $FeCl_3$ y KOH ; c) $Pb(CH_3COO)_2$ y Na_2S ; d) KHS y H_2SO_4 ; e) $Zn(NO_3)_2 + KOH$ (exceso); f) $Ca(OH)_2 + CO_2$; g) $Ca(OH)_2 + CO_2$ (exceso). Señalar para cada caso la causa del desplazamiento del equilibrio en el sentido de la reacción directa.
585. ¿Cuáles entre las sales enumeradas a continuación se someten a la hidrólisis: $NaCN$, KNO_3 , $KOCl$, $NaNO_2$, NH_4CH_3COO , $CaCl_2$, $NaClO_4$, $KHCOO$, KBr ? Para cada sal que se hidroliza escribir la ecuación iónica de la hidrólisis y señalar la reacción de su disolución acuosa.
586. Señalar qué sales entre las enumeradas a continuación se someten a la hidrólisis: $ZnBr_2$, K_2S , $Fe_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $Cr(NO_2)_3$, K_2CO_3 , Na_2PO_4 , $CuCl_2$. Escribir para cada una de las sales que se hidrolizan las ecuaciones de

Al resolver los problemas de este apartado, para calcular la constante de hidrólisis en los casos necesarios conviene utilizar los datos de la tabla 6 del Apéndice.

- hidrólisis en cada etapa en forma molecular e iónica e indicar la reacción de la disolución acuosa de la sal.
587. ¿Qué color adquirirá el tornasol en las disoluciones acuosas de KCN, NH_4Cl , K_2SO_3 , NaNO_2 , FeCl_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 ? Argumentar la respuesta.
588. Calcular la constante de hidrólisis del fluoruro de potasio, determinar el grado de hidrólisis de esta sal en una disolución 0,01 M y hallar el pH de la disolución.
589. Calcular la constante de hidrólisis del cloruro de amonio, determinar el grado de hidrólisis de esta sal en una disolución 0,01 M y hallar el pH de la disolución.
590. Determinar el pH de una disolución 0,02 N de Na_2CO_3 teniendo en cuenta solamente la primera etapa de la hidrólisis.
591. Comparar el grado de hidrólisis de la sal y el pH del medio en las disoluciones 0,1 M y 0,001 M de cianuro de potasio.
592. A la temperatura de 60°C el producto iónico del agua $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-12}$. Considerando que la constante de ionización del ácido hipocloroso no varía con la temperatura, determinar el pH de una disolución 0,001 N de KOCI a 25 y a 60°C.
593. El pH de una disolución 0,1 M de una sal sódica de cierto ácido orgánico monobásico es igual a 10. Calcular la constante de ionización de este ácido.
594. Partiendo de los valores de las constantes de ionización de los ácidos y bases correspondientes, señalar la reacción de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: NH_4CN , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.
595. Para el $\text{pH} < 3,1$ el indicador rojo de metilo tiene coloración roja, para el $\text{pH} > 5,3$ su coloración es amarilla y para los valores intermedios del pH su coloración es anaranjada. ¿Cuál será la coloración del indicador en una disolución 0,1 M de NH_4Br ?
596. La disolución de NaH_2PO_4 acusa una reacción débilmente ácida, y la de Na_2PO_4 , una fuertemente alcalina. Explicar estos hechos, fundamentándolos con ecuaciones iónicas correspondientes.
597. ¿Por qué la disolución de NaHCO_3 acusa una reacción débilmente alcalina y la de NaHSO_3 una débilmente ácida?
598. Al mezclar las disoluciones acuosas de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ y de Na_2S se forma un precipitado de hidróxido de cromo(III) y se desprende un gas. Escribir ecuaciones molecular e iónica de la reacción que se desarrolla.

Preguntas para autocontrol

599. ¿En qué dirección estará desplazado el equilibrio de la reacción $\text{AgI}(\text{crist.}) + \text{NaCl}(\text{aq.}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{crist.}) + \text{NaI}(\text{aq.})$: a) en el sentido de la reacción directa; b) en el sentido de la reacción inversa?
600. ¿En qué dirección, en una disolución acuosa, estará desplazado el equilibrio de la reacción $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_2\text{ClCOOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{ClCOONa}$: a) en el sentido de la reacción directa; b) en el sentido de la reacción inversa?
601. Señalar qué orden de disposición de disoluciones con igual concentración molar corresponde al crecimiento del pH: a) $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaNO}_3 - \text{CH}_2\text{ClCOONa} - \text{NaF} - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaCN}$; b) $\text{NaCN} - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaF} - \text{CH}_2\text{ClCOONa} - \text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$.
602. Se mezclan en relaciones equivalentes una disolución de ácido y una disolución de base. ¿Para cuáles de los pares (ácido + base) enumerados la reacción de la disolución será neutra: a) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$; b) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_2\text{COOH}$; c) $\text{NaOH} + \text{HCl}$; d) $\text{NaOH} + \text{CH}_2\text{COOH}$?
603. ¿Cuáles de las sales enumeradas a continuación, al someterlas a la hidrólisis parcial, forman sales básicas: a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; b) Na_2CO_3 ; c) AgNO_3 ; d) AlCl_3 ?
604. El tornasol varía su coloración en el intervalo de pH desde 5 hasta 8,3. ¿Cuál será la coloración de una disolución 0,001 M de acetato de sodio CH_3COONa ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-6}$) que contiene tornasol: a) roja; b) violeta; c) azul?
605. El indicador anaranjado de metilo varía su coloración de roja a amarilla en el intervalo de pH desde 3,2 hasta 4,4. ¿Cuál será la coloración de una disolución 0,1 M de acetato de amonio $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ que contiene anaranjado de metilo: a) roja; b) anaranjada; c) amarilla?
606. Las constantes de disociación del ácido nítrico HN_3 y del hidróxido de amonio NH_4OH son aproximadamente iguales. ¿Cuál será la relación de los valores de pH en las disoluciones de $\text{NaN}_3(\text{pH}_1)$ y de $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{pH}_2)$ con una misma concentración molar: a) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$; b) $\text{pH}_1 \approx \text{pH}_2$; c) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$?
Debido a que: 1) ambas sales se hidrolizan en igual medida; 2) en una sal se hidroliza el catión, y en la otra, el anión.
607. ¿Cuáles de las sustancias reaccionantes mencionadas a continuación, al añadirles a la disolución de FeCl_3 , intensificarán la hidrólisis de la sal: a) HCl ; b) NaOH ; c) ZnCl_2 ; d) Na_2CO_3 ; e) NH_4Cl ; f) Zn ; g) H_2O ?

8. Reacciones de oxidación-reducción. Fundamentos de electroquímica

1. Número de valencia o de oxidación. Oxidación y reducción

El número de valencia o de oxidación del elemento en un compuesto se define como número de electrones desplazados del átomo del elemento dado a otros átomos (cuando la oxidación es positiva) o de otros átomos al átomo del elemento dado (cuando la oxidación es negativa).

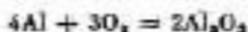
Para calcular el número de valencia o de oxidación del elemento en un compuesto conviene partir de las siguientes tesis: 1) los números de valencia o de oxidación de los elementos en las sustancias simples se toman iguales a cero; 2) la suma algebraica de los números de valencia o de oxidación de todos los átomos que entran en la composición de la molécula es igual a cero; 3) el número de valencia o de oxidación constante en los compuestos lo acusen los metales alcalinos (+1), los metales del subgrupo principal del grupo II, así como cinc y cadmio (+2); 4) el hidrógeno acusa el número de valencia o de oxidación +1 en todos los compuestos a excepción de los hidruros de metales (NaH, CaH₂, etc.) donde su número de valencia o de oxidación es igual a -1; 5) el número de valencia o de oxidación del oxígeno en los compuestos es igual a -2, excepto los peróxidos (-1) y el fluoruro de oxígeno OF₂ (+2).

Basándose en lo expuesto es fácil, por ejemplo, establecer que en los compuestos NH₃, N₂H₄, NH₂OH, N₂O, NO, HNO₂, NO₂ y HNO₃ el número de valencia o de oxidación del nitrógeno es igual a -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5, respectivamente.

Se denominan *reacciones de oxidación-reducción* (o, simplemente, redox) aquellas debido a las cuales varía el número de valencia o de oxidación de uno o de varios elementos que entran en la composición de las sustancias reaccionantes. La pérdida de electrones por el átomo que viene acompañada

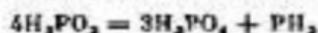
de aumento de su número de valencia o de oxidación lleva el nombre de *oxidación*; la ganancia de electrones por el átomo, lo que conduce a la disminución de su número de valencia o de oxidación se llama *reducción*.

La sustancia en cuya composición entra el elemento que se oxida se denomina *reductor*; la sustancia que contiene el elemento que se reduce se conoce como *oxidante*. Así, por ejemplo, en la reacción



el aluminio aumenta el número de valencia o de oxidación desde 0 hasta +3 y sirve de reductor; como resultado de la reacción la forma reducida del aluminio (aluminio libre) se oxida, transformándose en forma oxidada conjugada con la primera (aluminio tiene un número de valencia o de oxidación +3). En esta reacción el oxígeno disminuye el número de valencia o de oxidación desde cero hasta -2 y sirve de oxidante; debido a la reacción la forma oxidada del oxígeno (oxígeno libre) se reduce y se transforma en forma oxidada conjugada con la primera (el número de valencia o de oxidación del oxígeno es -2). Ambos procesos —la oxidación y la reducción— se desarrollan simultáneamente. En este caso, el número total de electrones perdidos por el reductor es igual al número total de electrones ganados por el oxidante.

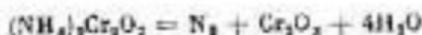
En la reacción examinada están en acción recíproca dos sustancias una de las cuales sirve de oxidante (oxígeno), y la otra, de reductor (aluminio). Las reacciones de este tipo pertenecen a las de *oxidación-reducción intermolecular*. La reacción



sirve de ejemplo de reacciones de *autooxidación-reducción (desproporciónación)* en las cuales se forman simultáneamente compuestos que contienen el elemento dado en el estado más oxidado y en el más reducido en comparación con el inicial; en este caso, la sustancia inicial tiene unas funciones tanto de oxidante, como de reductor. En la última reacción el ácido fosforoso H_3PO_3 (el número de valencia o de oxidación del fósforo es +3) hace las veces tanto de oxidante, con la particularidad de que el fósforo se reduce al número de valencia o de oxidación -3 (PH_3), como de reductor, siendo que en el último caso el fósforo se oxida al número de valencia o de oxidación +5 (H_3PO_4). Tales reacciones son posibles si el elemento correspondiente se encuentra en el compuesto inicial en estado intermedio de oxidación; así, por ejemplo, en el ejemplo examinado el número de valencia o de oxidación del fósforo en el compuesto inicial (+3) tiene valor intermedio entre los núme-

ros de valencia o de oxidación posibles máximo (+5) y mínimo (-3) de este elemento.

En la reacción

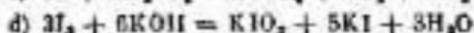
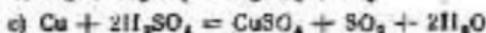
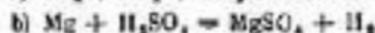
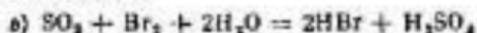


se reduce el cromo que disminuye el número de valencia o de oxidación desde +6 hasta +3, y se oxida el nitrógeno que eleva el número de valencia o de oxidación desde -3 hasta 0. Estos dos elementos juntos forman parte de una misma sustancia inicial. Reacciones de este tipo se denominan *reacciones de oxidación-reducción intramolecular*. A éstas pertenecen, en particular, muchas reacciones de descomposición térmica de sustancias complejas.

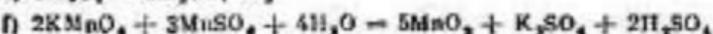
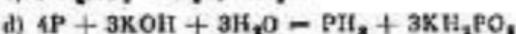
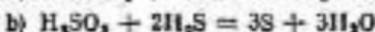
Problemas

608. Determinar el número de valencia o de oxidación del azufre en los siguientes compuestos: SO_2 , H_2S , Na_2SO_3 , CS_2 , H_2SO_4 , As_2S_3 .
609. Determinar el número de valencia o de oxidación del cromo en los siguientes compuestos: K_2CrO_4 , Cr_2O_3 , $Fe(CrO_2)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Na_2[Cr(OH)_4]$.
610. Señalar cuáles de los procesos mencionados a continuación representan la oxidación, y cuáles la reducción: $S \rightarrow SO_4^{2-}$; $S \rightarrow S^{2-}$; $Sn \rightarrow Sn^{4+}$; $K \rightarrow K^+$; $Br_2 \rightarrow 2Br^-$; $2H^+ \rightarrow H_2$; $H_2 \rightarrow 2H^-$; $V^{2+} \rightarrow VO_3^-$; $Cl^- \rightarrow ClO_3^-$; $IO_3^- \rightarrow I_2$; $MnO_2 \rightarrow MnO_4^{2-}$.
611. Señalar en cuáles de los procesos enumerados a continuación tiene lugar la oxidación del nitrógeno y en cuáles, su reducción; señalar también cómo varía en cada caso el número de valencia o de oxidación del nitrógeno: $NH_4^+ \rightarrow N_2$; $NO_2^- \rightarrow NO$; $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$; $NO_2 \rightarrow NO_3^-$.
612. ¿Cuáles de las siguientes reacciones pertenecen a las de oxidación-reducción?
- $H_2 + Br_2 = 2HBr$
 - $NH_4Cl = NH_3 + HCl$
 - $NH_4NO_2 = N_2O + 2H_2O$
 - $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$
 - $H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$
 - $Fe + S = FeS$
613. Señalar para las reacciones que siguen cuáles sustancias y a costa de qué elementos, precisamente, hacen las veces de oxidantes y cuáles desempeñan el papel de

reductores:

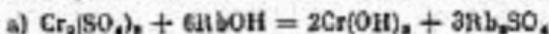


614. ¿Cuáles de las reacciones mencionadas a continuación pertenecen a las de oxidación-reducción intermolecular, a las de oxidación-reducción intramolecular y a las de desproporción?

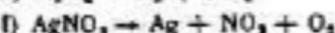
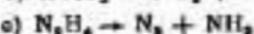
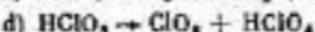
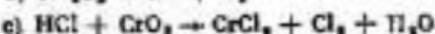
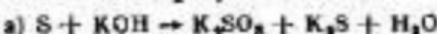


Preguntas para autocontrol

615. Señalar cuáles de las reacciones enumeradas a continuación pertenecen a las de oxidación-reducción:

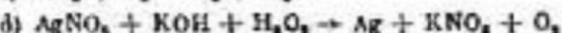
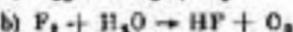


616. Entre las transformaciones citadas señalar las reacciones de desproporción:



617. ¿A qué productos puede oxidarse el agua: a) a O_2 y H^+ ; b) a OH^- y H_2 ; c) a 2OH^- ?

618. ¿En qué de las transformaciones indicadas el oxígeno cumple las funciones de reductor:



2. Oxidantes y reductores

Los elementos que tienen un número de valencia o de oxidación superior pueden tan sólo reducirse, puesto que sus átomos son capaces, únicamente, de aceptar electrones: el azufre que tiene un número de valencia o de oxidación +6 (H_2SO_4); el nitrógeno +5 (HNO_3 y nitratos); el manganeso +7 (permanganatos); el cromo +6 (cromatos y dicromatos); el plomo +4 (PbO_2), etc.

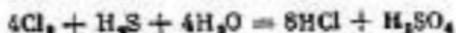
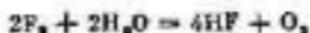
Por el contrario, los elementos que tienen un número de valencia o de oxidación inferior sólo pueden oxidarse por cuanto sus átomos únicamente son capaces de perder electrones: el azufre con el número de valencia o de oxidación -2 (H_2S y sulfuros); el nitrógeno -3 (NH_3 y sus derivados); el yodo -1 (HI y yoduros), etc.

Las sustancias que contienen elementos con los números de valencia o de oxidación intermedios poseen *dualidad oxidante-reductora*. Semejantes sustancias son capaces tanto de perder, como de ganar electrones, en dependencia del esorcio con el cual están en acción recíproca y de las condiciones en que se realiza la reacción.

Seguidamente, se caracterizan algunos oxidantes y reductores más importantes.

Oxidantes

1. Las propiedades oxidantes son características para los no metales típicos (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2) en estado elemental (libre). Los halógenos, cuando intervienen como oxidantes, adquieren un número de valencia o de oxidación -1, con la particularidad de que desde flúor hasta yodo las propiedades oxidantes se debilitan:

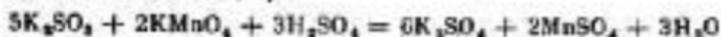


El oxígeno al reducirse, pasa al estado de oxidación -2 (H_2O o bien OH^-):



2. Entre los oxácidos y sus sales los que pertenecen a oxidantes más importantes son $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, el ácido sulfúrico concentrado, el ácido nítrico y los nitratos, así como los oxácidos de los halógenos y sus sales.

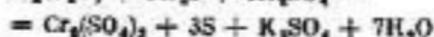
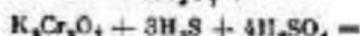
El permanganato de potasio, manifestando las propiedades oxidantes a costa de Mn(VII), se reduce a diferentes productos, en dependencia de la acidez del medio: en un medio ácido, a Mn^{2+} (el número de valencia o de oxidación del manganeso es +2); en medio neutro y débilmente alcalino, a MnO_2 (el número de valencia o de oxidación es +4); en medio fuertemente alcalino, a ion manganato MnO_4^{2-} (el número de valencia o de oxidación es +6):



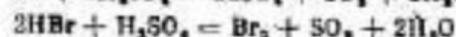
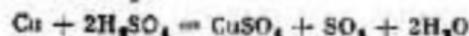
El cromato y el dicromato de potasio $KCrO_4$ y K_2CrO_7 intervienen como oxidantes en medio ácido, reduciéndose a ion Cr^{3+} . Por cuanto en medio ácido el equilibrio



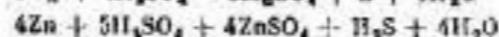
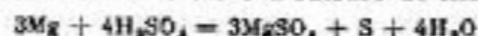
está desplazado a la derecha, resulta que el que sirve de oxidante es el ion $Cr_2O_7^{2-}$:



El ácido sulfúrico concentrado manifiesta sus propiedades oxidantes a costa del azufre que tiene un número de valencia o de oxidación +6 y puede reducirse a los números de valencia o de oxidación +4 (SO_2), 0 (azufre libre) ó -2 (H_2S). La composición de los productos de reducción viene determinada, principalmente, por la actividad del reductor, así como por la relación entre las cantidades del reductor y del ácido sulfúrico, por la concentración del ácido y por la temperatura del sistema. Cuanto más activo es el reductor y más alta la concentración del ácido, con tanta mayor profundidad transcurre la reducción. Así, por ejemplo, los metales poco activos (Cu, Sb y otros), como asimismo el bromuro de hidrógeno y algunos no metales reducen el ácido sulfúrico concentrado a SO_2 :

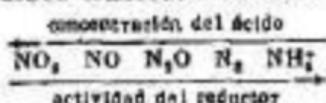


Los metales activos (Mg, Zn, etc.) reducen H_2SO_4 concentrado a azufre libre o a sulfuro de hidrógeno*:



* A veces, durante la reducción del ácido sulfúrico se forman simultáneamente en diferentes combinaciones H_2S , S y SO_2 .

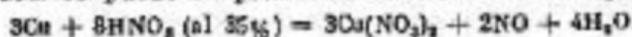
El ácido nítrico acusa propiedades oxidantes a costa del nitrógeno que tiene un número de valencia o de oxidación +5, con la particularidad de que la capacidad oxidante de HNO_3 se refuerza con el aumento de su concentración. El ácido nítrico concentrado oxida la mayoría de los elementos al número de valencia o de oxidación superior. La composición de los productos de la reducción de HNO_3 depende de la actividad del reductor y de la concentración del ácido; cuanto más activo es el reductor y más diluido el ácido, con tanta mayor profundidad transcurre la reducción del nitrógeno:



Por esta causa, durante la reacción de HNO_3 concentrado con no metales o con metales poco activos se forma el dióxido de nitrógeno:



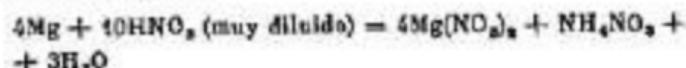
Cuando el ácido nítrico más diluido actúa sobre metales poco activos puede desprenderse el óxido de nitrógeno(II)



y, en el caso de metales activos, el óxido de nitrógeno(I) o nitrógeno libre *:



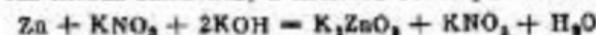
El ácido nítrico muy diluido, al tratar con éstos metales activos, puede reducirse a ion amonio que forma con el ácido el nitrato de amonio:



A diferencia del ion SO_4^{2-} el ion NO_3^- acusa las propiedades ácidas no sólo en medio ácido, sino también en medio alcalino. En este caso, en las disoluciones, el ion NO_3^- se reduce por los metales activos a NH_3 :



y en las masas fundidas, a nitritos correspondientes:



* Por regla general, en tales casos se forma una mezcla de productos de reducción de HNO_3 .

Los oxácidos de los halógenos (por ejemplo, HOCl, HClO₂, HBrO₃) y sus sales, al actuar como oxidantes, se reducen, habitualmente, al halógeno que tiene un número de valencia o de oxidación -1 (en el caso de cloro y bromo) ó 0 en el caso de yodo):



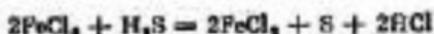
3. El hidrógeno cuyo número de valencia o de oxidación es igual a +1 interviene como oxidante preferentemente en las disoluciones de ácidos (por regla general, al reaccionar con los metales que preceden al hidrógeno en la serie electro-motriz de los metales):



Sin embargo, al reaccionar con reductores fuertes, puede manifestarse como oxidante también el hidrógeno que forma parte de la composición del agua:



4. Los iones de metales que tienen un número de valencia o de oxidación superior (por ejemplo, Fe³⁺, Cu²⁺, Hg²⁺), al cumplir la función de oxidantes, se transforman en iones con el número de valencia o de oxidación más bajo:



Reductores

f. Entre las sustancias elementales pertenecen a reductores típicos metales activos (alcalinos y alcalino-térreos, cinc, aluminio, hierro, etc.) así como algunos no metales, tales como hidrógeno, carbono (en forma de carbón o coque), fósforo y silicio. Se debe, además, tener en cuenta que en medio ácido los metales se oxidan a iones cargados positivamente, mientras que en medio alcalino aquellos metales que forman hidróxidos anfóteros (por ejemplo, cinc, aluminio, estaño) entran en la composición de aniones o de complejos hidroxil cargados negativamente. El carbono, las más de las veces, se oxida a CO o CO₂, y el fósforo, al actuar oxidantes fuertes, se oxida a H₃PO₄.

2. En los hidrácidos (HCl, HBr, HI, H₂S) y en sus sales los portadores de la función reductora son aniones los cuales, oxidándose, forman, de ordinario, sustancias elementales.

En la serie de los iones haluro las propiedades reductoras se intensifican desde Cl^- hasta I^- .

3. Los hidruros de metales alcalinos y alcalino-térreos que contienen el ion H^- manifiestan propiedades reductoras, oxidándose fácilmente a hidrógeno libre:



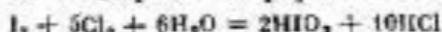
4. Los metales que tienen un número de valencia o de oxidación inferior (iones Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Hg_2^{2+} y otros), al reaccionar con los oxidantes, son capaces de elevar su número de valencia o de oxidación:



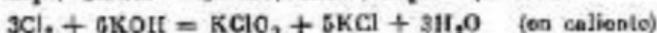
Dualidad oxidante-reductora

A continuación se insertan unos ejemplos típicos de compuestos capaces de manifestar tanto propiedades oxidantes, como reductoras.

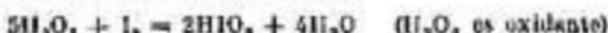
1. El yodo en estado libre, a pesar de la función oxidante más acusada, al reaccionar con oxidantes fuertes es capaz de desempeñar el papel de reductor, por ejemplo:



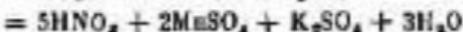
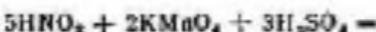
Además, en medio alcalino, para todos los halógenos, a excepción de flúor, son características las reacciones de desproporción:



2. El peróxido de hidrógeno H_2O_2 contiene oxígeno cuyo número de valencia o de oxidación es igual a -1 , el cual, en presencia de reductores, puede disminuir el número de valencia o de oxidación hasta -2 , y, al reaccionar con los oxidantes es capaz de elevar el número de valencia o de oxidación, transformándose en oxígeno libre:



3. El ácido nitroso y los nitritos, al funcionar como reductores a costa del ion NO_2^- , se oxidan a ácido nítrico o a sus sales:



Al actuar como oxidante el ion NO_2^- se reduce, habitualmente, a NO , y en las reacciones con reductores fuertes el número de valencia o de oxidación del nitrógeno es inferior



Problemas

619. Basándose en la estructura electrónica de los átomos, señalar si pueden ser oxidantes: los átomos de sodio, los cationes de sodio, el oxígeno que tiene un número de valencia o de oxidación -2 , el yodo con el número de valencia o de oxidación 0 , los iones fluoruro, los cationes de hidrógeno, los iones nitrito, los iones hidruro.
620. ¿Cuáles de los iones enumerados pueden servir de reductores y cuáles no lo pueden y por qué motivo: Cu^{2+} , Sn^{2+} , Cl^- , VO_2^- , S^{2-} , Fe^{3+} , WO_4^{2-} , IO_3^- , Al^{3+} , Hg_2^{2+} , Hg_2^{+2} ?
621. ¿Cuáles de las sustancias enumeradas y a costa de cuáles elementos manifiestan, de ordinario, propiedades oxidantes, y cuáles manifiestan propiedades reductoras? Señalar aquellas entre dichas sustancias que poseen dualidad oxidante-reductora: H_2S , SO_2 , CO , Zn , F_2 , NaNO_2 , KMnO_4 , HOCl , H_2SbO_3 .
622. Señalar en cuáles de las siguientes reacciones el peróxido de hidrógeno sirve de oxidante y en cuáles, de reductor:
- $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb(OH)}_2 + \text{O}_2$
 - $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
623. Señalar en qué de las reacciones insertadas la hidrazina N_2H_4 sirve de oxidante, y en qué, de reductor:
- $$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{AgNO}_3 + 4\text{KOH} = \text{N}_2 + 4\text{Ag} + 4\text{KNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{Zn} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{K}_2[\text{Zn(OH)}_4]$$
- ¿Cómo varía en cada caso el número de valencia o de oxidación del nitrógeno?

3. Ajuste de las ecuaciones de oxidación-reducción

Al ajustar las ecuaciones que definen las reacciones de oxidación-reducción se recomienda atenerse al siguiente orden:

1. Establecer el esquema de la reacción señalando las sustancias iniciales y las que se forman, marcar los elementos que, como resultado de la reacción varían el número de valencia o de oxidación, hallar el oxidante y el reductor.

2. Mostrar los esquemas de las semirreacciones de oxidación y de reducción, señalando los iones y moléculas iniciales y los que se forman y que existen realmente en las condiciones de la reacción.

3. Igualar el número de átomos de cada elemento en los miembros primero y segundo de las semirreacciones; en este caso conviene tener presente que en las disoluciones acuosas pueden participar en las reacciones las moléculas H_2O y los iones H^+ o bien OH^- .

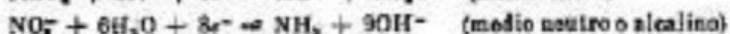
4. Igualar el número total de cargas en ambos miembros de cada semirreacción; con este fin, añadir a los miembros primero y segundo de la semirreacción el número necesario de electrones.

5. Elegir los factores (los coeficientes principales) para las semirreacciones, de modo que el número de electrones perdidos durante la oxidación sea igual al número de electrones ganados durante la reducción.

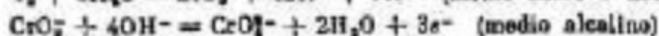
6. Sumar las ecuaciones parciales de los semirreacciones) teniendo en cuenta los coeficientes principales hallados.

7. Poner convenientemente los coeficientes en la ecuación de la reacción.

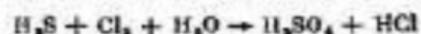
Es necesario tener en cuenta que en las disoluciones acuosas la combinación del oxígeno presente en exceso y la agregación del oxígeno por el reductor se realizan de diferente manera en medios ácido, neutro o alcalino. En disoluciones ácidas el exceso de oxígeno se combina por los iones hidrógeno formándose moléculas de agua, mientras que en disoluciones neutras y alcalinas este proceso se lleva a cabo por las moléculas de agua formándose iones hidroxilo, por ejemplo:



La agregación del oxígeno por el reductor en medios ácido y neutro se realiza a costa de moléculas de agua, formándose iones hidrógeno, y en medio alcalino, a costa de iones hidroxilo con la formación de moléculas de agua, por ejemplo:



Ejemplo 1. Concluir la ecuación de la reacción de oxidación del sulfuro de hidrógeno tratándolo con agua de cloro. La reacción se desarrolla de acuerdo con el esquema:



Solución. En el curso de la reacción el número de valencia o de oxidación del cloro disminuye desde 0 hasta -1 (el cloro se reduce), y el del azufre aumenta desde -2 hasta +6 (el azufre se oxida).

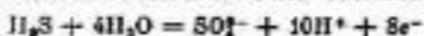
La ecuación parcial de reducción del cloro es:



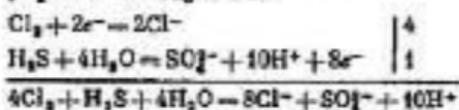
Al ajustar la ecuación parcial de oxidación del azufre se parte del esquema: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. En el curso de este proceso el átomo de azufre se combina con cuatro átomos de oxígeno, y de fuente de éstos sirven cuatro moléculas de agua. En este caso se forman ocho iones H^+ ; además, dos iones H^+ se liberan de la molécula H_2S . Por consiguiente, en total se forman diez iones hidrógeno:



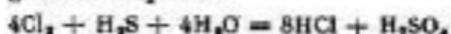
El primer miembro del esquema contiene tan sólo partículas no cargadas, mientras que la carga total de los iones en el segundo miembro del esquema es igual a +8. En consecuencia, como resultado de la oxidación se liberan ocho electrones:



Por cuanto la relación entre los números de electrones aceptados durante la reducción del cloro y cedidos durante la oxidación del azufre es igual a 1 : 4, al sumar las ecuaciones parciales de reducción y de oxidación, es necesario multiplicar por 4 la primera de éstas y por 1 la segunda:



En forma molecular la ecuación obtenida tiene el siguiente aspecto:



A veces, en la composición del reductor entran dos elementos que se oxidan. Analicemos este caso en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 2. La oxidación del sulfuro de arsénico(III) con ácido nítrico concentrado se realiza de acuerdo con el esquema:



Concluir la ecuación de la reacción.

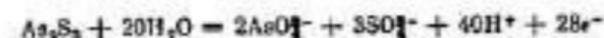
Solución. En el curso de la reacción se oxidan tanto el arsénico, como el azufre: el número de valencia o de oxidación del arsénico se eleva desde +3 hasta +5, y el del azufre, desde -2 hasta +6. En este caso una molécula de As_2S_3 se transforma en dos iones AsO_4^{3-} y tres iones SO_4^{2-} :



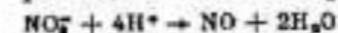
De fuente de oxígeno necesario para que este proceso se desarrolle sirven en medio ácido las moléculas de agua. Para la formación de dos iones AsO_4^{3-} se requieren ocho moléculas de agua, y para la formación de tres iones SO_4^{2-} se necesitan otras doce moléculas. Por consiguiente, en total, en la semirreacción de oxidación participarán veinte moléculas de agua, con la particularidad de que se liberan cuarenta iones hidrógeno:



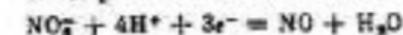
En el primer miembro del esquema faltan partículas cargadas, y la carga total de las partículas del segundo miembro es igual a +28; de este modo, durante la oxidación de una molécula de As_2S_3 se ceden 28 electrones. Definitivamente, obtenemos la ecuación parcial de oxidación en la siguiente forma:



Al ajustar la ecuación parcial de reducción del nitrógeno partimos del esquema: $NO_3^- \rightarrow NO$. En el curso de este proceso se liberan dos átomos de oxígeno los cuales, en medio ácido, se combinan en dos moléculas de agua por cuatro iones hidrógeno:

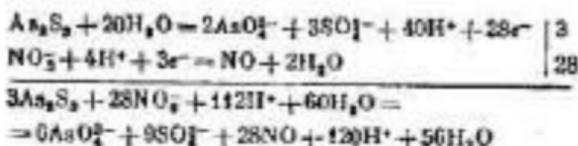


La carga total de los iones en el primer miembro del esquema es igual a +3, mientras que el segundo miembro no contiene partículas cargadas. Por lo tanto, en el proceso de reducción toman parte tres electrones:

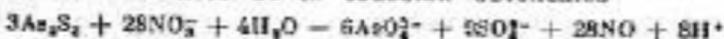


La relación entre el número de electrones que participan en los procesos de oxidación y de reducción es igual a 28 : 3. Por esta razón, al sumar las ecuaciones parciales, multiplicamos la primera de éstas por 3 y la segun-

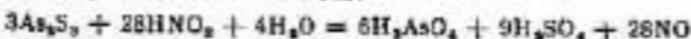
da por 28:



Después de reducir los términos semejantes en ambos miembros de la ecuación obtenemos



o bien, en forma molecular:

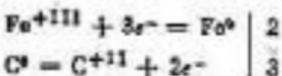


En los casos en que la reacción de oxidación-reducción no se desarrolla en medio acuoso se recomienda no ajustar las ecuaciones parciales, sino limitarse a calcular el número de electrones que toman parte en la oxidación y en la reducción.

Ejemplo 3. Ajustar la ecuación de la reducción del óxido de hierro(III) con carbón. La reacción se desarrolla de acuerdo con el esquema:



Solución. El hierro se reduce disminuyendo el número de valencia o de oxidación desde +3 hasta 0; el carbono se oxida, y su número de oxidación aumenta desde 0 hasta +2. Compongamos los esquemas de estos procesos indicando el número de oxidación de los elementos con cifras romanas (a diferencia de las cargas de los iones)



La relación entre los números de electrones que participan en la reducción y en la oxidación es igual a 3 : 2. Por consiguiente, en la reacción, cada dos átomos de hierro se reducen empleando tres átomos de carbono. Definitivamente, obtenemos:



Problemas

- 624 Ajustar las ecuaciones parciales de oxidación y de reducción para las siguientes reacciones y determinar en qué casos el hidrógeno sirve de oxidante y en qué,

de reductor:

- a) $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$
- b) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$
- c) $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$
- d) $BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2$

625. Ajustar las ecuaciones parciales para el oxidante o para el reductor teniendo en cuenta la acidez del medio:

- | | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| a) medio ácido | b) medio neutro | c) medio alcalino |
| $NO_2 \rightarrow NO_3^-$ | $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$ | $CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$ |
| $MnO_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ | $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2$ | $Al \rightarrow AlO_2^-$ |
| $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$ | $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ | $NO_2^- \rightarrow NH_3$ |

626. Concluir las ecuaciones de las reacciones

- a) $Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH = MnO_2 +$
- b) $MnO_2 + O_2 + KOH = K_2MnO_4 +$
- c) $FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 =$
- d) $NaAsO_2 + I_2 + NaOH = Na_3AsO_4 +$

627. Concluir las ecuaciones de las reacciones en las cuales sirve de oxidante el ácido nítrico concentrado:

- a) $C + HNO_3 \rightarrow CO_2 +$
- b) $Sb + HNO_3 \rightarrow HSbO_3 +$
- c) $Bi + HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 +$
- d) $PbS + HNO_3 \rightarrow PbSO_4 + NO_2 +$

628. Concluir las ecuaciones de las reacciones en las cuales sirve de oxidante el ácido sulfúrico concentrado:

- a) $HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 +$
- b) $S + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 +$
- c) $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 +$

629. Concluir las ecuaciones de las reacciones:

- a) $KI + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow I_2 +$
- b) $KI + CuCl_2 \rightarrow CuCl +$
- c) $SaCl_2 + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 +$

630. Concluir las ecuaciones de las reacciones en las cuales el oxidante (o el reductor) se consume complementariamente para combinar los productos de la reacción:

- a) $HBr + KMnO_4 \rightarrow MnBr_2 +$
- b) $HCl + CrO_3 \rightarrow Cl_2 +$
- c) NH_3 (exceso) $+ Br_2 \rightarrow N_2 +$
- d) $Cu_2O + HNO_3 \rightarrow NO +$

631. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribir las ecuaciones iónicas:

- a) $K_2S + K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow S +$
- b) $NO_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow KNO_3 +$
- c) $KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 +$
- d) $Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 +$
- e) $Zn + H_3AsO_3 + H_2SO_4 \rightarrow AsH_3 +$

632. Concluir las ecuaciones de las reacciones y señalar qué papel desempeña, en cada caso concreto, el peróxido de hidrógeno:

- a) $PbS + H_2O_2 \rightarrow$
- b) $HOCl + H_2O_2 \rightarrow HCl +$
- c) $KI + H_2O_2 \rightarrow$
- d) $KMnO_4 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 +$
- e) $I_2 + H_2O_2 \rightarrow HIO_3 +$
- f) $PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 +$

633. Concluir las ecuaciones de las reacciones. Prestar atención a la dualidad oxidante-reductora de los elementos que se tienen un número de oxidación intermedio:

- a) $KI + KNO_2 + CH_3COOH \rightarrow NO +$
 $KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow KNO_3 +$
- b) $H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 +$
 $H_2SO_3 + H_2S \rightarrow S +$
- c) $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 +$
 $Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 +$

634. Concluir las ecuaciones de autooxidación-reducción (desproporción):

- a) $I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(IO_3)_2 +$
- b) $K_2SO_3 \rightarrow K_2S +$
- c) $HClO_2 \rightarrow ClO_2 +$
- d) $P_2O_3 + H_2O \rightarrow PH_3 +$
- e) $P + KOH + H_2O \rightarrow KH_2PO_2 + PH_3$
- f) $Te + KOH \rightarrow K_2TeO_3 +$

635. Concluir las ecuaciones de oxidación-reducción intramolecular. ¿Cuál de los átomos o iones desempeña, en cada caso, el papel de oxidante, y cuál, el de reductor?

- a) $CsI_2 \rightarrow CsI + I_2$
- b) $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + NO_2 +$

- c) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} +$
- d) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 +$
- e) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 +$

636. Concluir las ecuaciones de las reacciones teniendo en cuenta que el reductor contiene dos elementos oxidantes:

- a) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \text{ (concentrado)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 +$
- b) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$
- c) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 +$
- d) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 +$

637. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribirlas en forma molecular:

- a) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{CO}_2 +$
- b) $\text{BiO}_2^+ + \text{Cr}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} +$
- c) $\text{SeO}_4^{2-} + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} +$
- d) $\text{IO}_3^- + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

638. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribirlas en forma molecular:

- a) $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- b) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg} +$
- c) $\text{P} + \text{IO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow$
- d) $\text{PCl}_2 + \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- e) $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} +$
- f) $\text{Bi}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{BiO}_2^+ +$
- g) $\text{Sb}^{3+} + \text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SbH}_3 +$

639. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribir las ecuaciones iónicas:

- a) $\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- b) $\text{P} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 +$
- c) $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 +$
- d) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \text{ (concentrado)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 +$
- e) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 +$

640. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribir las ecuaciones iónicas:

- a) $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Bi} +$
- b) $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 +$
- c) $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- d) $\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 +$

4. Equivalentes químicos de los oxidantes y de los reductores

Como ya se ha señalado (véase el capítulo I) se denomina equivalente químico de una sustancia una cantidad tal de ésta que reacciona con un mol de átomos de hidrógeno. Si el hidrógeno actúa como reductor (o como oxidante), entonces, 1 mol de sus átomos libera (o acepta) 1 mol de electrones:



Por esta razón, se denomina *equivalente químico del oxidante (del reductor)* una cantidad tal de ésta que, al reducirse (al oxidarse) acepta (libera) 1 mol de electrones.

En correspondencia con lo expuesto, la masa equivalente del oxidante (del reductor) E_q es igual a su masa molar M dividida por el número de electrones n que acepta (libera) una molécula de oxidante (de reductor) en la reacción dada:

$$E_q = M/n \text{ [g/mol]}$$

Por cuanto una misma sustancia en diferentes reacciones puede ceder o aceptar un número distinto de electrones, resulta que su masa equivalente también puede tener diferentes valores. Así, por ejemplo, el permanganato de potasio KMnO_4 ($M = 158,0 \text{ g/mol}$), en dependencia de la acidez del medio se reduce de distinto modo. En medio ácido la reducción transcurre de acuerdo con la ecuación:



Aquí $n = 5$, el equivalente químico de KMnO_4 es igual a $1/5$ moles y su masa equivalente $E_q = 158,0/5 = 31,6 \text{ g/mol}$.

En medios neutro y débilmente alcalino la ecuación parcial de reducción tiene la forma



de donde se infiere que $n = 3$, el equivalente químico de KMnO_4 es igual a $1/3$ moles y $E_q = 158,0/3 = 52,7 \text{ g/mol}$.

Finalmente, durante la reducción del KMnO_4 en medio fuertemente alcalino

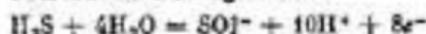


$n = 1$, el equivalente químico de KMnO_4 es igual a 1 mol y $E_q = 158,0/1 = 158,0 \text{ g/mol}$.

Ejemplo 1. Calcular el equivalente químico y la masa equivalente del sulfuro de hidrógeno si éste se oxida a ácido sulfúrico.

Solución. La ecuación del proceso de oxidación del

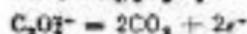
sulfuro de hidrógeno es:



Puesto que una molécula de H_2S , al oxidarse, cede 8 electrones, el equivalente químico del sulfuro de hidrógeno es igual a $1/8$ moles y $Eg = 34,08/8 = 4,26$ g/mol.

Ejemplo 2. ¿Qué masa de oxalato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ se puede oxidar tratándolo con 50 ml de una disolución 0,2 N de permanganato de potasio en medio ácido?

Solución. 1 l de disolución de permanganato de potasio contiene 0,2 equivalente químico de KMnO_4 , y 50 ml de disolución, $0,2 \cdot 0,05 = 0,01$ equivalente químico. De conformidad con la ley de los equivalentes químicos, al reducirse esta cantidad de KMnO_4 se oxidará la misma cantidad del reductor. Hallamos la masa equivalente de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. De la ecuación parcial de oxidación



se desprende que $Eg = M/n = 124,1/2 = 62,05$ g/mol. Por consiguiente, con la cantidad que se tiene de KMnO_4 pueden oxidarse $62,05 \cdot 0,01 = 0,62$ g de oxalato de amonio.

Problemas

641. Calcular la masa equivalente de H_2SO_4 en las siguientes reacciones:
- $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (diluido) = $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
 - $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (concentrado) = $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (concentrado) = $2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
642. Calcular las masas equivalentes de los siguientes reductores: el cloruro de estaño(II); el fósforo, si éste se oxida a H_3PO_4 ; el peróxido de hidrógeno que se oxida a oxígeno molecular.
643. ¿A qué son iguales el equivalente químico y la masa equivalente del perclorato de potasio KClO_4 si éste se reduce: a) a dióxido de cloro; b) a cloro libre; c) a ion cloruro?
644. ¿Cuántos equivalentes de KI son necesarios para la reducción, en medio ácido, de 1 mol: a) de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; b) de KMnO_4 ?
645. ¿Qué masa de sulfuro de hidrógeno se puede oxidar a azufre libre empleando un gramo de yodo?
646. ¿Qué masa de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se puede oxidar, en medio ácido, tratándolo con 200 ml de una disolución 0,05 N de permanganato potásico?

647. Calcular la masa de yodo y el volumen del monóxido de nitrógeno medido en condiciones normales que se liberaron al añadir 30 ml de disolución 0,2 N de KNO_3 al exceso de la disolución acidulada de KI .
648. Hallar el volumen de una disolución 1 N de KIO_3 mediante el cual, en la reacción de oxidación-reducción, pueden sustituirse 100 ml de disolución al 10% (en masa) de la misma sal ($\rho = 1,052 \text{ g/ml}$), si ésta se reduce a yodo libre.
649. Una placa de hierro está sumergida en la disolución de CuSO_4 . Después de haber terminado la reacción la masa de la placa aumentó en 2 gramos. Hallar la masa del cobre que se separó de la disolución.

5. Fuentes químicas de energía eléctrica. Potenciales de electrodo

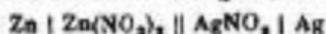
Si una reacción de oxidación-reducción se realiza de tal forma que los procesos de oxidación y de reducción estén separados espacialmente y se crea la posibilidad para la transición de los electrones del reductor al oxidante pasando por un conductor (circuito exterior), entonces, en el circuito exterior aparecerá un desplazamiento dirigido de electrones, o sea, aparecerá la corriente eléctrica. En este caso la energía de la reacción química de oxidación-reducción se transforma en energía eléctrica. Los dispositivos en que se efectúa esta transformación se conocen como fuentes químicas de energía eléctrica o *pilas galvánicas* (o voltaicas).

Cualquier pila galvánica consta de dos electrodos: metales sumergidos en disoluciones de electrólitos; los últimos se comunican, habitualmente, a través de un tabique poroso. El electrodo en que, en el curso de la reacción, se verifica el proceso de oxidación se denomina *ánodo*, y aquel en el cual se realiza la reducción lleva el nombre de *cátodo*.

En el esquema de la pila galvánica la línea divisoria entre el metal y la disolución se marca con raya vertical, y la divisoria entre las disoluciones de electrólitos, con raya vertical doble. Por ejemplo, el esquema de la pila galvánica cuyo funcionamiento se basa en la reacción



se representa de la siguiente forma:



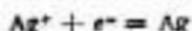
Este mismo esquema puede representarse en forma iónica:



En el caso dado los electrodos metálicos participan directamente en la reacción que se verifica. En el ánodo el cinc se oxida



y en forma de iones se solubiliza, mientras que la plata se reduce en el cátodo



y en forma de metal se deposita en el electrodo. Sumando las ecuaciones de los procesos que tienen lugar en los electrodos (teniendo en cuenta el número de electrones aceptados y cedidos), obtenemos la ecuación total de la reacción:



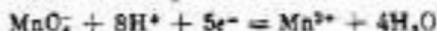
En otros casos el metal del electrodo, en el curso del proceso en el electrodo, no experimenta transformaciones, participando tan sólo en la transferencia de electrones desde la forma reducida de la sustancia a su forma oxidada. Así, por ejemplo, en la pila galvánica



el papel de electrodos inertes lo desempeña el platino. En el ánodo de platino se oxida el hierro(II)



y en el cátodo de platino se reduce el manganoso(VII):



Multiplicando la primera de estas ecuaciones por cinco y sumándola con la segunda, obtenemos la ecuación total de la reacción que se desarrolla:



La tensión máxima de la pila galvánica que corresponde al transcurso reversible de la reacción que se desarrolla en la misma se denomina *fuerza electromotriz E* (f.e.m.) de la pila. Si la reacción se verifica en condiciones tipo, es decir, si todas las sustancias reaccionantes se encuentran en sus estados tipo, la f.e.m. que se observa en este caso se denomina *fuerza electromotriz normal E°* de la pila dada.

La f.e.m. de una pila galvánica puede representarse como diferencia de dos *potenciales de electrodo* φ cada uno de los cuales corresponde a la semirreacción que se desarrolla en uno de los electrodos. Así, por ejemplo, para la pila de cinc y plata examinada antes la f.e.m. se expresa por la diferencia

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

Aquí φ_{Ag} y φ_{Zn} son los potenciales que corresponden a los procesos de electrodo que tienen lugar en el electrodo de plata y en el de cinc, respectivamente.

Al calcular la fuerza electromotriz el potencial de electrodo menor (en sentido algebraico) se sustrae del mayor.

La dependencia del potencial de electrodo respecto a las concentraciones de las sustancias que intervienen en los procesos de electrodo y respecto a la temperatura se expresa por la ecuación de Nernst:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Aquí φ° es el potencial normal de electrodo; R , la constante universal de los gases; T , la temperatura absoluta; F , la constante de Faraday (96 500 C/mol); z , el número de electrones que participan en el proceso de electrodo; $[Ox]$ y $[Red]$, los productos de las concentraciones (actividades) de las sustancias que toman parte en la semirreacción correspondiente en forma oxidada (Ox) y reducida (Red).

Por ejemplo, para el proceso de electrodo $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ se tiene: $z = 1$, $[Ox] = [Fe^{3+}]$, $[Red] = [Fe^{2+}]$.

Para la semirreacción $MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$, $z = 5$, $[Ox] = [MnO_4^{-}][H^{+}]^8$, $[Red] = [Mn^{2+}]$.

Cuando el proceso se realiza en condiciones tipo, la concentración (actividad) de cada sustancia que participa en la reacción es igual a la unidad, de modo que el término logarítmico de la ecuación de Nernst se reduce a cero y, por lo tanto, $\varphi = \varphi^{\circ}$.

De este modo, *llámase potencial normal de electrodo el potencial del electrodo dado cuando las concentraciones (actividades) de todas las sustancias que participan en el proceso de electrodo son iguales a la unidad.*

Con arreglo a los ejemplos de procesos de electrodo analizados con anterioridad, la ecuación de Nernst, después de sustituir en ésta los valores de R , F y T , adquiere, para 25° C (298 K), la siguiente forma:

Electrodo	Proceso de electrodo	Ecuación de Nernst
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log[Zn^{2+}]$
Ag/Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \log[Ag^{+}]$

* En disoluciones diluidas la concentración del agua [H₂O] puede considerarse una magnitud constante, incluyéndola en φ° .

Electrodo	Proceso de electrodo*	Ecuación de Nernst
Pt/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + e ⁻ = Fe ³⁺	$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$
Pt/MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺ , H ⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ = = Mn ²⁺ + 4H ₂ O	$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$

* Las ecuaciones de los procesos de electrodo suelen escribirse en el sentido de la reducción (a excepción de los casos en que se analiza, especialmente, el proceso de oxidación).

En el último de los ejemplos aducidos, al igual que en otros casos cuando en el proceso de electrodo participa agua, el potencial de electrodo depende de la concentración de los iones H⁺ (o bien, OH⁻), es decir, del pH de la disolución.

Como electrodo de referencia cuyo potencial normal se considera igual a cero se toma el *electrodo normal de hidrógeno* en el cual se realiza el proceso $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ siendo la actividad (concentración) de los iones hidrógeno igual a la unidad (pH = 0) y la presión parcial del hidrógeno gaseoso igual a la presión atmosférica normal que, convencionalmente, se toma por unidad.

Si, manteniendo constante la presión parcial de H₂, se varía la concentración (actividad) de los iones H⁺ en la disolución, el potencial del electrodo de hidrógeno cambiará y ya no será igual a cero; a la temperatura de 25°C su valor, como se infiere de la ecuación de Nernst, viene determinado por la expresión $\varphi = -0,059 \text{ pH}$, o, sin tomar en consideración el coeficiente de actividad,

$$\varphi = -0,059 \text{ pH}$$

En particular, en las disoluciones neutras (pH = 7) $\varphi = -0,059 \cdot 7 \approx -0,41 \text{ V}$.

En la tabla 9 del Apéndice, para la serie de sistemas electroquímicos* se insertan los valores de los potenciales normales de electrodo φ° medidos en relación con el electrodo normal de hidrógeno. Cuanto menor (en sentido algebraico) es el valor de φ° , con tanta mayor fuerza vienen expresadas las propiedades reductoras del sistema electroquímico correspondiente; por el contrario, cuanto mayor es el valor de φ° , con tanto más fuertes propiedades oxidantes se caracteriza el sistema.

Supongamos que la pila galvánica consta de dos electrodos (1 y 2) cuyos potenciales son iguales a φ_1 y φ_2 , con la particularidad de que $\varphi_1 > \varphi_2$. Esto significa que el electrodo

* Se entiende como *sistema electroquímico* el conjunto de sustancias que participan en el proceso electroquímico correspondiente

1 será el polo positivo, y el electrodo 2, el polo negativo de la pila cuya f.e.m. es igual a la diferencia $\varphi_1 - \varphi_2$. En el electrodo 1 se desarrollará la semirreacción de reducción (cátodo), y en el electrodo 2, la semirreacción de oxidación (ánodo).

Ejemplo 1. Una pila galvánica consta de cinc metálico sumergido en una disolución 0,1 M de nitrato de cinc, y de plomo metálico sumergido en una disolución 0,02 M de nitrato de plomo. Calcular la f.e.m. de la pila, escribir las ecuaciones de los procesos electroquímicos y componer el esquema de la pila.

Solución. Para determinar la f.e.m. de la pila es necesario calcular los potenciales de electrodo. Con este fin, en la tabla 9 del Apéndice hallamos los valores de los potenciales normales de electrodo de los sistemas Zn^{2+}/Zn (-0,76 V) y Pb^{2+}/Pb (-0,13 V) y, seguidamente, calculamos los valores de φ por la ecuación de Nernst:

$$\begin{aligned}\varphi_{Zn} &= -0,76 + \frac{0,059}{2} \log 0,1 = \\ &= -0,76 + 0,030(-1) = -0,79 \text{ V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{Pb} &= -0,13 + \frac{0,059}{2} \log 0,02 = \\ &= -0,13 + 0,030(-1,7) = -0,18 \text{ V}\end{aligned}$$

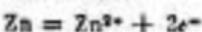
Hallamos la f.e.m. de la pila:

$$E = \varphi_{Pb} - \varphi_{Zn} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ V}$$

Puesto que $\varphi_{Pb} > \varphi_{Zn}$, en el electrodo de plomo tendrá lugar la reducción, o sea, éste servirá de cátodo:

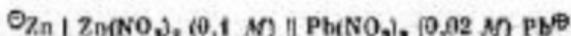


En el electrodo de cinc se desarrollará el proceso de oxidación



o sea, este electrodo será ánodo.

El esquema de la pila galvánica examinada tiene la siguiente forma:



Ejemplo 2. Calcular el potencial del electrodo de plata en la disolución saturada de AgBr ($PS = 5 \cdot 10^{-13}$) que contiene, además, 0,1 mol/l de bromuro de potasio.

Solución. Escribamos la ecuación de Nernst para el sistema Ag^+/Ag :

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 \log [Ag^+]$$

El valor de φ° para este sistema constituye (la tabla 9 del Apéndice) 0,80 V. Por cuanto el bromuro de potasio puede considerarse completamente disociado, resulta que $[\text{Br}^-] = 0,1 \text{ mol/l}$. De aquí hallamos la concentración de los iones plata:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{PS_{\text{AgBr}}}{[\text{Br}^-]} = \frac{6 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Ahora sustituimos los valores de φ° y $[\text{Ag}^+]$ en la ecuación del potencial de electrodo:

$$\begin{aligned} \varphi &= 0,80 + 0,059 \log (6 \cdot 10^{-12}) = 0,80 + \\ &+ 0,059 (-12 + 0,78) = 0,80 + 0,059 (-11,22) = \\ &= 0,80 - 0,66 = 0,14 \text{ V} \end{aligned}$$

Ejemplo 3. Calcular la actividad de los iones H^+ en la disolución en la cual el potencial del electrodo de hidrógeno es igual a -82 mV .

Solución. A partir de la ecuación $\varphi = -0,059 \text{ p}a_{\text{H}^+}$ hallamos:

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = -\frac{\varphi}{0,059} = \frac{0,082}{0,059} = 1,39$$

Por consiguiente

$$-\log a_{\text{H}^+} = 1,39; \quad \log a_{\text{H}^+} = -1,39 = \bar{2},61;$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,041 \text{ mol/l}$$

La pila galvánica puede formarse no sólo de distintos electrodos, sino también de iguales, sumergidos en disoluciones de un mismo electrólito que se diferencian únicamente por su concentración (pilas galvánicas de concentración). Al igual que en los casos analizados antes, la f.e.m. de una pila de este tipo es igual a la diferencia de potencial de los electrodos que la forman.

Ejemplo 4. Determinar la f.e.m. de una pila galvánica $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (0,001 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ M}) | \text{Ag}$.

¿En qué dirección se desplazarán los electrones en el circuito exterior durante el trabajo de esta pila?

Solución. El potencial normal de electrodo del sistema Ag^+/Ag es igual a 0,80 V. Designando el potencial del electrodo izquierdo con φ_1 y del derecho con φ_2 , hallamos:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,80 + 0,059 \log 0,001 = 0,80 + 0,059 (-3) = \\ &= 0,62 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \log 0,1 = 0,80 - 0,59 = 0,74 \text{ V}$$

Calculamos la f.e.m. de la pila:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ V}$$

Por cuanto $\varphi_1 < \varphi_2$, el electrodo izquierdo servirá de polo negativo de la pila, y los electrones se desplazarán en el circuito exterior desde el electrodo izquierdo hacia el derecho.

Problemas *

650. Establecer los esquemas de dos pilas galvánicas en una de las cuales el cobre serviría de cátodo, y en la otra, de ánodo. Escribir las ecuaciones de las reacciones que se desarrollan durante el funcionamiento de estas pilas y calcular los valores de las f.e.m. normales.
651. ¿En qué dirección se desplazarán los electrones en el circuito exterior de las siguientes pilas galvánicas: a) $\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$; b) $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; c) $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$, si todas las disoluciones de electrolitos son unimolares? ¿Qué metal se disolverá en cada uno de estos casos?
652. Una pila galvánica consta de electrodo de plata sumergido en una disolución 1 M de AgNO_3 y de electrodo normal de hidrógeno. Escribir las ecuaciones de los procesos electroquímicos y de la reacción total que se desarrolla durante el funcionamiento de la pila. ¿A qué es igual su f.e.m.?
653. La f.e.m. de una pila galvánica que consta de electrodo normal de hidrógeno y de electrodo de plomo sumergido en una disolución 1 M de sal de plomo es igual a 126 mV. Al cerrar la pila, los electrones en el circuito exterior se desplazan del electrodo de plomo al electrodo de hidrógeno. ¿A qué es igual el potencial del electrodo de plomo? Mostrar el esquema de la pila. ¿Qué procesos tienen lugar en sus electrodos?
654. Calcular los potenciales de electrodo del magnesio en una disolución de su sal para las concentraciones del ion Mg^{2+} iguales a 0,1; 0,01 y 0,001 mol/l.
655. Calcular el potencial del electrodo de hidrógeno sumergido: en agua pura; en una disolución con el $\text{pH} = 3,5$; en una disolución con el $\text{pH} = 10,7$.
656. El potencial del electrodo de hidrógeno en cierta disolución acuosa es igual a -118 mV . Calcular la actividad de los iones H^+ en esta disolución.

* Al resolver los problemas de este apartado, en los casos necesarios conviene utilizar la tabla de potenciales normales de electrodo (tabla 9 del Apéndice).

657. Calcular el potencial del electrodo de plomo en una disolución saturada de PbBr_2 si $[\text{Br}^-] = 1 \text{ mol/l}$ y $\text{PS}_{\text{PbBr}_2} = 9,1 \cdot 10^{-8}$.
658. La f.e.m. de la pila que consta de un electrodo de cobre y otro de plomo sumergidos en disoluciones 1 M de sales de estos metales es igual a $0,47 \text{ V}$. ¿Cambiará o no la f.e.m. si tomamos las disoluciones $0,001 \text{ M}$? Argumentar la respuesta.
659. ¿Es posible formar una pila galvánica en cuyo circuito exterior los electrones se desplazarían del electrodo con el potencial normal más positivo al electrodo con el potencial normal más negativo. Explicar la respuesta.
660. Una pila galvánica está formada de electrodo normal de cinc y de electrodo de cromo sumergido en una disolución que contiene iones Cr^{3+} . ¿Para cuál concentración de los iones Cr^{3+} la f.e.m. de esta pila será igual a cero?
661. ¿Qué procesos se verifican en los electrodos de la pila galvánica $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (C_1) || \text{Zn}^{2+} (C_2) | \text{Zn} (C_1 < C_2)$? ¿En qué dirección se desplazan los electrones en el circuito exterior?
662. Una pila galvánica consta de electrodo normal de hidrógeno y electrodo de hidrógeno sumergido en una disolución cuyo $\text{pH} = 12$. ¿En qué electrodo el hidrógeno se oxidará durante el trabajo de la pila, y en qué se reducirá? Calcular la f.e.m. de la pila.
663. La f.e.m. de una pila galvánica formada de dos electrodos de hidrógeno es igual a 272 mV . ¿A qué es igual el pH de la disolución en que está sumergido el ánodo, si el cátodo está sumergido en una disolución con el $\text{pH} = 3$?
664. Existe un sistema de oxidación-reducción $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. ¿Para qué relación de las concentraciones de las formas oxidada y reducida el potencial de este sistema será igual a $0,28 \text{ V}$?
665. ¿En qué casos el potencial de electrodo depende del pH de la disolución? ¿De qué modo variarían al crecer el pH los potenciales de electrodo de los siguientes sistemas electroquímicos: a) $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$; b) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$? Argumentar la respuesta.
- Preguntas para autocontrol*
666. ¿A qué es igual el potencial del electrodo de hidrógeno para el $\text{pH} = 10$: a) $-0,59 \text{ V}$; b) $-0,30 \text{ V}$; c) $0,30 \text{ V}$; d) $0,59 \text{ V}$?

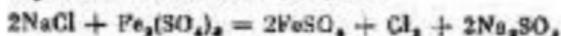
667. ¿Cuánto variará el potencial del electrodo de cinc si la disolución de la sal cúncica en que éste está sumergido se diluye 10 veces: a) incrementará en 59 mV; b) disminuirá en 59 mV; c) incrementará en 30 mV; d) disminuirá en 30 mV?
668. Un electrodo de hidrógeno está sumergido en una disolución cuyo pH = 0. ¿Cuánto cambiará el potencial de este electrodo si la disolución se neutraliza hasta un pH = 7: a) incrementará en 59 mV; b) incrementará en 0,41 mV; c) disminuirá en 0,41 mV; d) disminuirá en 59 mV?
669. Se tiene una pila galvánica $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$. ¿Cómo cambiará su f.e.m. si en la disolución que contiene iones plomo se añade sulfuro de hidrógeno: a) aumentará; b) disminuirá; c) quedará sin variar?
670. ¿Por medio de qué de los métodos propuestos se puede aumentar la f.e.m. de la pila galvánica $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} (C_1) || \text{HCl} (C_2) | \text{H}_2, \text{Pt}$: a) disminuyendo la concentración de HCl junto al cátodo; b) disminuyendo la concentración de HCl junto al ánodo; c) aumentando la concentración de HCl junto al cátodo; d) aumentando la concentración de HCl junto al ánodo?
671. Una pila galvánica está formada de dos electrodos de hidrógeno uno de los cuales es normal. ¿En qué de las disoluciones enumeradas debe sumergirse el segundo electrodo para obtener la máxima f.e.m.: a) 0,1 M de HCl; b) 0,1 M de CH_3COOH ; c) 0,1 M de H_2PO_4 ?

6. Dirección del desarrollo de las reacciones de oxidación-reducción

Durante el funcionamiento de una pila galvánica el sistema electroquímico con el valor más alto del potencial de electrodo interviene como oxidante, y el con el valor más bajo, como reductor.

Al igual que cualquier otro proceso espontáneo la reacción que transcurre en una pila galvánica viene acompañada de disminución de la energía de Gibbs. Pero esto significa que en el caso de interacción directa de las sustancias reaccionantes la reacción se desarrollará en el mismo sentido. De este modo, al comparar los potenciales de electrodo de los sistemas correspondientes, se puede determinar de antemano la dirección en que transcurrirá la reacción de oxidación-reducción.

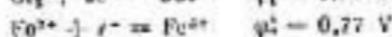
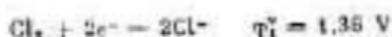
Ejemplo 1. Establecer en qué dirección puede desarrollarse espontáneamente la reacción



Solución. La ecuación iónica de la reacción es:



Escribamos los potenciales normales de electrodo de los sistemas electroquímicos que participan en la reacción (de tabla 9 del Apéndice):



Puesto que $\varphi_1^\circ > \varphi_2^\circ$, de oxidante servirá el cloro, y de reductor, el ion Fe^{2+} ; la reacción que examinamos se verifica de derecha a izquierda.

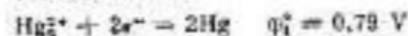
En el último ejemplo los potenciales normales de electrodo de los sistemas electroquímicos que interaccionan se diferenciaban sustancialmente, de modo que la dirección del desarrollo de la reacción se determinaba unívocamente por los valores de φ° para cualesquiera concentraciones alcanzables en la práctica de las sustancias reaccionantes. Sin embargo, en los casos en que los valores comparados de φ° están cercanos, la dirección del desarrollo del proceso puede cambiar en dependencia de las concentraciones de los cuerpos reaccionantes.

Ejemplo 2. Determinar la dirección del desarrollo espontáneo posible de la reacción



para las siguientes concentraciones (en mol/l) de los iones que participan en la reacción: a) $[\text{Ag}^+] = 10^{-4}$, $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-1}$; b) $[\text{Ag}^+] = 10^{-1}$, $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-4}$.

Solución. Escribamos los valores de los potenciales normales de electrodo de los sistemas electroquímicos reaccionantes:



Ahora calculemos los valores de los potenciales de electrodo para las concentraciones señaladas en los datos del problema:

$$a) \varphi_1 = \varphi_1^\circ + \frac{0,059}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}] = 0,79 + 0,030 \log 10^{-1} =$$

$$= 0,79 - 0,03 = 0,76 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^\circ + 0,059 \log [\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \log 10^{-4} =$$

$$= 0,80 - 0,24 = 0,56 \text{ V}$$

En el caso dado $\varphi_1 > \varphi_2$, y la reacción se desarrollará de derecha a izquierda.

$$b) \varphi_1 = 0,79 + 0,030 \log 10^{-4} = 0,79 - 0,12 = 0,67 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \log 10^{-3} = 0,80 - 0,06 = 0,74 \text{ V}$$

Ahora $\varphi_1 < \varphi_2$, y la reacción transcurre de izquierda a derecha.

La f.e.m. normal E° de la pila galvánica está relacionada con la energía de Gibbs tipo ΔG° de la reacción que transcurre en la pila por medio de la expresión

$$zFE^\circ = -\Delta G^\circ$$

Aquí z es el número de electrones que participan en la reacción, y F , la constante de Faraday.

Por otra parte, ΔG° está relacionada con la constante de equilibrio K de la reacción por la ecuación (véase la pág. 101):

$$\Delta G^\circ = -2,3 RT \log K$$

De las dos últimas ecuaciones se infiere:

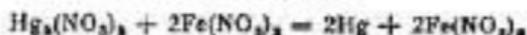
$$zFE^\circ = 2,3RT \log K$$

Valiéndose de esta relación y basándose en el valor experimentalmente determinado de la f.e.m. normal se puede calcular la constante de equilibrio de la correspondiente reacción de oxidación-reducción.

Para 25°C (298 K) la última ecuación, después de sustituir en ésta los valores de R [8,31 J/(mol·K)] y de F (96 500 C/mol), se transforma a la siguiente forma:

$$\log K = zE^\circ / 0,059$$

Ejemplo 3. Hallar a la temperatura de 25°C la constante de equilibrio de la reacción



Solución. La ecuación iónica de la reacción es:



En la reacción participan dos sistemas electroquímicos:



Hallamos el valor de la f.e.m. normal de la pila examinada:

$$E^\circ = \varphi_1^\circ - \varphi_2^\circ = 0,79 - 0,77 = 0,02 \text{ V}$$

Ahora calculamos la constante de equilibrio de la reacción:

$$\log K = \frac{-\Delta E^\circ}{0,059} = \frac{-2,02}{0,059} = -3,424; K = 4,70$$

Problemas *

672. Señalar en qué dirección pueden desarrollarse espontáneamente las siguientes reacciones:
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOCl} = \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
673. ¿Cuáles de las reacciones insertadas a continuación pueden desarrollarse espontáneamente?
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HI} = \text{H}_2\text{PO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{Sn} + \text{H}_2\text{PO}_4$
 - $\text{H}_2\text{PO}_3 + 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag} + 2\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{PO}_4$
 - $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb} + 2\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{PO}_4$
674. ¿Es posible, en la disolución acuosa, reducir la sal de hierro(III) a sal de hierro(II): a) con bromuro de potasio; b) con yoduro de potasio?
675. Valiéndose de la tabla de potenciales normales de electrodo, calcular las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:
- $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
 - $\text{Sn} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pb}$
676. ¿Puede el cadmio metálico desplazar prácticamente por completo el cobre a partir de la disolución de una sal de este último elemento?
677. ¿Es posible reducir el estaño(IV) a estaño(II) por medio de las siguientes reacciones?
- $\text{SnCl}_4 + 2\text{KI} = \text{SnCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KCl}$
 - $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{SnCl}_2 + \text{S} + 2\text{HCl}$

Argumentar la respuesta calculando las constantes de equilibrio de las reacciones.

Preguntas para autocontrol

678. ¿Qué sucederá al mezclar las disoluciones de las sales de Fe^{2+} y de Co^{3+} : a) Fe^{2+} se reducirá a hierro libre; b) Fe^{2+} se oxidará a Fe^{3+} ; c) la reacción no tendrá lugar?

Al resolver los problemas de este apartado es necesario utilizar los valores de los potenciales normales de electrodo (la tabla 9 del Apéndice).

679. ¿Entre cuáles de las sustancias tomadas por pares (metal + disolución acuosa de electrólito) y enumeradas a continuación tendrá lugar la reacción de sustitución: a) $\text{Fe} + \text{HCl}$; b) $\text{Ag} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; c) $\text{Cu} + \text{HCl}$; d) $\text{Zn} + \text{MgSO}_4$; e) $\text{Mg} + \text{NiCl}_2$?
680. La disolución acuosa de H_2S posee propiedades reductoras. ¿Cuáles de los iones enumerados a continuación se pueden reducir con esta disolución: a) Fe^{3+} a Fe^{2+} ; b) Cu^{2+} a Cu^+ ; c) Sn^{4+} a Sn^{2+} ?
681. El agua de bromo (disolución de bromo en agua) es un oxidante de frecuente uso en la práctica de laboratorio. ¿Cuáles de los iones enumerados a continuación se pueden oxidar con agua de bromo: a) Fe^{2+} a Fe^{3+} ; b) Cu^+ a Cu^{2+} ; c) Mn^{2+} a MnO_4^- ; d) Sn^{2+} a Sn^{4+} ?
682. La disolución de sulfato de cobre(II) se trata con cloruro de potasio o con yoduro de potasio. ¿En qué casos el cobre(II) se reducirá a cobre(I): a) en ambos casos; b) al reaccionar con KCl ; c) al reaccionar con KI ; d) en ninguno de los casos?
683. ¿Cuáles de las reacciones insertadas a continuación pueden desarrollarse espontáneamente al tratar la plata con la disolución acuosa de permanganato de potasio?
- a) $\text{MnO}_4^- + \text{Ag} = \text{MnO}_4^{2-} + \text{Ag}^+$
 b) $\text{MnO}_4^- + 3\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 3\text{Ag}^+ + 4\text{OH}^-$
 c) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Ag} = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Ag}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$
684. ¿Cuáles de las reacciones citadas a continuación pueden desarrollarse espontáneamente en la disolución acuosa neutra?
- a) $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Cl}_2$
 b) $\text{MnO}_4^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Br}_2$
 c) $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{I}_2$
685. En una disolución acuosa $[\text{Hg}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/l}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol/l}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ mol/l}$. ¿Cuál de las reacciones mencionadas a continuación se realizará?
- a) $2\text{FeCl}_2 + \text{Hg} = 2\text{FeCl}_3 + \text{HgCl}_2$
 b) $\text{HgCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 = \text{Hg} + 2\text{FeCl}_3$

7. Electrólisis

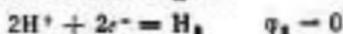
Lleva el nombre de *electrólisis* al conjunto de procesos que tienen lugar al pasar la corriente eléctrica continua a través de un sistema formado por dos electrodos y masa fundida o disolución de un electrólito.

Al igual que en una pila galvánica, el electrodo en que durante la electrólisis tiene lugar la reducción se denomina *cátodo*, y el electrodo en que se lleva a cabo el proceso de oxidación se llama *ánodo*.

Si el sistema en que se efectúa la electrólisis contiene diferentes oxidantes, en el cátodo se reducirá el más activo, es decir, la forma oxidada de aquel sistema electroquímico al que corresponde el máximo valor del potencial de electrodo. Así, por ejemplo, durante la electrólisis de la disolución acuosa ácida de una sal de níquel para las concentraciones (o, más exactamente, actividades) tipo de los iones H^+ y Ni^{2+} ($[H^+] = [Ni^{2+}] = 1 \text{ mol/l}$) es posible la reducción tanto del ion níquel



como del ion hidrógeno



Pero, por cuanto $\varphi_1 < \varphi_2$, en estas condiciones en el cátodo se desprenderá precisamente hidrógeno.

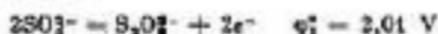
Otro será el proceso en el cátodo durante la electrólisis de la disolución acuosa neutra ($[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$) de una sal de níquel. Aquí el potencial del electrodo de hidrógeno $\varphi_2 = 0,41 \text{ V}$ (véase la pág. 183). En este caso, para la concentración anterior del ion níquel (1 mol/l) $\varphi_1 > \varphi_2$, y en el cátodo se depositará níquel.

Como demuestra el ejemplo examinado, durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de sales cuya reacción es próxima a la neutra, en el cátodo se reducen aquellos metales cuyos potenciales de electrodo son mucho más positivos que $-0,41 \text{ V}$. Si el potencial del metal es mucho más negativo que $0,41 \text{ V}$, entonces, en el cátodo se desprenderá hidrógeno*. Para los valores del potencial de electrodo del metal próximos a $-0,41 \text{ V}$, en dependencia de la concentración de la sal del metal y de las condiciones de la electrólisis, es posible tanto la reducción del metal, como la liberación del hidrógeno (o los dos procesos juntos).

Análogamente, cuando en el sistema que se somete a la electrólisis se dan varios reductores en el ánodo se oxidará el más activo entre éstos, es decir, la forma reducida de aquel sistema electroquímico que se caracteriza por el valor mínimo del potencial de electrodo. Así, durante la electrólisis de la

*Téngase en cuenta que durante la electrólisis de disoluciones neutras o alcalinas el desprendimiento del hidrógeno en el cátodo se realiza como resultado de la reducción electroquímica del agua: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$.

disolución acuosa del sulfato de cobre con electrodos inertes (por ejemplo, de carbón) en el ánodo puede oxidarse tanto el ion sulfato:



como el agua *:

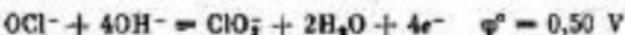


Puesto que $\varphi_1^0 \ll \varphi_2^0$, en el caso dado tendrá lugar el segundo de los posibles procesos, y en el ánodo se desprenderá oxígeno. Sin embargo, al sustituir el electrodo inerte por el de cobre, se hace posible el transcurso de otro proceso de oxidación, —disolución anódica del cobre:

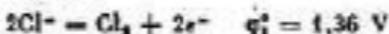


Este proceso viene caracterizado por un valor más bajo del potencial de electrodo que los demás posibles procesos anódicos ($\varphi_3^0 \ll \varphi_1^0$ y $\varphi_3^0 \ll \varphi_2^0$). Debido a ello, en las condiciones señaladas, en el ánodo tendrá lugar precisamente la oxidación del cobre.

Durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de nitratos, percloratos y fosfatos, al igual que en el caso de sulfatos, en el ánodo inerte, de ordinario, tiene lugar la oxidación del agua con la formación de oxígeno libre. Sin embargo, algunos otros aniones que contienen oxígeno, durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de sus sales, pueden experimentar oxidación anódica. Pueden servir de ejemplo los procesos que transcurren en el ánodo inerte durante la electrólisis de las sales de algunos ácidos de cloro en medio alcalino:



Cuando se someten a la electrólisis las disoluciones acuosas de cloruros, en el ánodo inerte es posible el desarrollo de dos procesos:

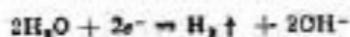


Aunque en este caso $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, sin embargo, se realiza precisamente el primer proceso (oxidación del ion cloruro). Este hecho está relacionado con una considerable sobretensión del segundo proceso: el material del ánodo ejerce una acción inhibitoria sobre el desarrollo de éste.

* En disoluciones alcalinas el desprendimiento del oxígeno en el ánodo es resultado del proceso $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$.

Ejemplo 1. Escribir las ecuaciones de los procesos que se desarrollan durante la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de sodio con un ánodo inerte.

Solución. El potencial normal de electrodo del sistema $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$ (-2,71 V) es mucho más negativo que el potencial del electrodo de hidrógeno en medio acuoso neutro (-0,41 V). Por esta causa, en el cátodo tendrá lugar la reducción electroquímica del agua acompañada de desprendimiento del hidrógeno



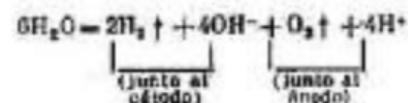
y los iones Na^+ que migran hacia el cátodo se acumularán en la parte de la disolución adjunta a éste (espacio catódico).

En el ánodo tendrá lugar la oxidación electroquímica del agua que da lugar al desprendimiento del oxígeno

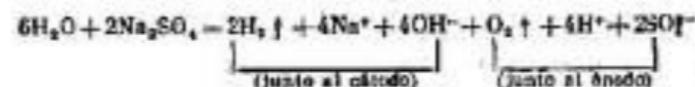


puesto que el potencial normal de electrodo (1,23 V) que corresponde a este sistema es mucho más bajo que el (2,01 V) que caracteriza el sistema $2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^-$. Los iones SO_4^{2-} que durante la electrólisis se mueven hacia el ánodo se acumularán en el espacio anódico.

Al multiplicar la ecuación del proceso catódico por dos y sumarla con la ecuación del proceso anódico, obtenemos la ecuación total del proceso de electrólisis:



Tomando en consideración el hecho de que, simultáneamente, tiene lugar la acumulación de los iones Na^+ en el espacio catódico y la de los iones SO_4^{2-} en el espacio anódico, la ecuación total del proceso puede representarse en la siguiente forma:



De este modo, simultáneamente con el desprendimiento del hidrógeno y del oxígeno se forman el hidróxido de sodio (en el espacio catódico) y el ácido sulfúrico (en el espacio anódico).

La característica cuantitativa de los procesos de electrólisis se determina por las leyes establecidas por Faraday. Se puede dar a éstas la siguiente formulación general (la ley de Faraday): *la masa del electrólito que se sometió a la transformación durante la electrólisis, así como las masas de las sustancias que se forman en los electrodos son directamente proporcionales a la cantidad de electricidad que pasó a través de la disolución o la masa fundida de electrólito, así como a las masas equivalentes de las sustancias correspondientes.*

La ley de Faraday se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$m = EqIt/F$$

Aquí m es la masa de la sustancia formada o sometida a la transformación; E_q , su masa equivalente; I , la intensidad de la corriente; t , el tiempo, y F , la constante de Faraday (96 500 C/mol), es decir, la cantidad de electricidad necesaria para realizar la transformación electroquímica de un equivalente químico de sustancia.

Ejemplo 2. La corriente de 2,5 A de intensidad, al pasar a través de una disolución de electrólito hace separarse de la misma, en 30 min, 2,77 g de metal. Hallar la masa equivalente del metal.

Solución. Resolvamos la ecuación de la ley de Faraday respecto a la masa equivalente del metal y sustituyamos en ésta los datos del problema ($m = 2,77$ g, $I = 2,5$ A, $t = 30$ min = 1800 s):

$$E_q = mF/(It) = 2,77 \cdot 96\,500 / (2,5 \cdot 1800) = 59,4 \text{ g/mol}$$

Ejemplo 3. Una corriente de 6 A de intensidad durante 1,5 h hizo pasar a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico. Calcular la masa del agua descompuesta y el volumen del oxígeno e hidrógeno desprendidos (las condiciones son normales).

Solución. Hallamos la masa del agua descompuesta a partir de la ley de Faraday, teniendo en cuenta que 1,5 h = 5400 s y $E_{qH_2O} = 9$ g/mol:

$$m_{H_2O} = EqIt/F = 9 \cdot 6 \cdot 5400 / 96\,500 = 3,02 \text{ g}$$

Al calcular los volúmenes de los gases desprendidos representemos la ley de Faraday en la siguiente forma:

$$V = V_{eq} It / F$$

Aquí V es el volumen del gas desprendido, l; y V_{eq} , su volumen equivalente, l/mol.

Por cuanto en las condiciones normales el volumen equivalente del hidrógeno es igual a 11,2 l/mol, y el del oxígeno, 5,6 l/mol, obtenemos:

$$V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{98500} = 3,76 \text{ l};$$

$$V_{O_2} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{98500} = 1,88 \text{ l}.$$

Problemas *

686. Ajustar las ecuaciones de los procesos que transcurren durante la electrólisis de las masas fundidas de NaOH y de NiCl₂ con los electrodos inertes.
687. Establecer los esquemas de electrólisis de las disoluciones acuosas de H₂SO₄, CuCl₂ y Pb(NO₃)₂ con los electrodos de platino.
688. Escribir las ecuaciones de los procesos electroquímicos que tienen lugar durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de BaCl₂ y Pb(NO₃)₂ con los electrodos de carbón.
689. Escribir las ecuaciones de los procesos electroquímicos que se operan durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de FeCl₂ y de Ca(NO₃)₂ con el ánodo inerte.
690. Componer los esquemas de electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de cinc si: a) el ánodo es de cinc; b) el ánodo es de carbón.
691. Establecer los esquemas de electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de cobre si: a) el ánodo es de cobre; b) el ánodo es de carbón.
692. ¿En qué orden se depositarán los metales durante la electrólisis de una disolución que contiene iguales concentraciones de sulfatos de níquel, de plata y de cobre?
693. Una disolución contiene iguales concentraciones de iones Fe²⁺, Ag⁺, Bi³⁺ y Pb²⁺. ¿En qué orden se separarán estos iones durante la electrólisis, si la tensión es suficiente para depositar cualquier metal?
694. Componer el esquema de los procesos que se operan en los electrodos de cobre durante la electrólisis de una disolución acuosa de KNO₃.
695. Se da una disolución que contiene KCl y Cu(NO₃)₂. Proponer el procedimiento más sencillo para obtener KNO₃ prácticamente puro.

* Al resolver los problemas de este apartado, en los casos necesarios conviene utilizar los valores de los potenciales normales de electrodo (la tabla 9 del Apéndice).

696. En la serie electromotriz el níquel se encuentra ante el hidrógeno. Explicar por qué es posible la separación electrolítica del níquel a partir de las disoluciones acuosas de sus sales.
697. El cobre bruto contiene impurezas de plata y de cinc. ¿Qué ocurrirá a estas impurezas durante la refinación electrolítica del cobre?
698. Durante la electrólisis de las disoluciones de CuCl_2 en el ánodo se desprendieron 560 ml de gas (las condiciones son normales). Hallar la masa del cobre depositado en el cátodo.
699. Calcular la masa de la plata que se depositó en el cátodo al dejar pasar, durante 30 min, una corriente de 6 A de intensidad a través de la disolución de nitrato de plata.
700. ¿Cuánto tiempo se necesitará para la completa descomposición de 2 moles de agua con una corriente de 2 A de intensidad?
701. ¿Cómo obtener electrolíticamente LiOH a partir de una sal de litio? ¿Qué cantidad de electricidad se necesita para obtener 1 t de LiOH ? Componer los esquemas de los procesos electroquímicos.
702. Hallar el volumen de oxígeno (las condiciones son normales) que se desprenderá al dejar pasar durante 30 min una corriente de 6 A de intensidad a través de una disolución acuosa de KOH .
703. Hallar el volumen de hidrógeno (las condiciones son normales) que se desprenderá al dejar pasar durante 1 h una corriente de 3 A de intensidad a través de una disolución acuosa de H_2SO_4 .
704. ¿Qué cantidad de electricidad se necesitará para desprender de la disolución a) 2 g de hidrógeno; b) 2 g de oxígeno?
705. Al realizar la electrólisis de una disolución acuosa de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ empleando la corriente de 2 A de intensidad la masa del cátodo aumentó en 8 g. ¿Durante cuánto tiempo se efectuó la electrólisis?
706. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de SnCl_2 en el ánodo se desprendieron 4,48 l de cloro (las condiciones son normales). Hallar la masa del estaño depositado en el cátodo.
707. En 10 min la corriente de 5 A de intensidad hizo depositarse a partir de una disolución de sal de platino 1,517 g de este metal. Determinar la masa equivalente del platino.
708. ¿A qué es igual la masa equivalente del cadmio si para separar 1 g de potasio a partir de la disolución de su

sal es necesario dejar pasar a través de la disolución 1717 C de electricidad?

709. Al pasar a través de la disolución de una sal de un metal trivalente, durante 30 min, una corriente de 1,5 A de intensidad, en el cátodo se depositaron 1,071 g de metal. Calcular la masa atómica de este metal.

Preguntas para autocontrol

710. ¿Qué proceso tiene lugar durante la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de estaño(II) en un ánodo de estaño: a) $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$; b) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$; c) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$?
711. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de níquel(II) en el ánodo tiene lugar el proceso: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$. ¿De qué material está hecho el ánodo: a) de níquel; b) de cobre; c) de oro?
712. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de potasio el valor del pH de la disolución en el espacio junto a los electrodos incrementó. ¿A qué polo de la fuente de corriente está conectado el electrodo: a) al positivo; b) al negativo?
713. Durante la electrólisis de la disolución acuosa de una sal el valor del pH en el espacio junto a uno de los electrodos aumentó. ¿La disolución de qué sal se sometió a la hidrólisis: a) KCl; b) CuCl_2 ; c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$?
714. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de NaOH en el ánodo se desprendieron 2,8 l de oxígeno (las condiciones son normales). ¿Qué cantidad de hidrógeno se desprendió en el cátodo: a) 2,8 l; b) 5,6 l; c) 11,2 l; d) 22,4 l?
715. Durante la electrólisis de una disolución de cloruro de cobre(II) la masa del cátodo aumentó en 3,2 g. ¿Qué acontecimientos tuvieron lugar en este caso en el ánodo de cobre: a) se desprendieron 0,112 l de Cl_2 ; b) se desprendieron 0,56 l de O_2 ; c) se solubilizaron 0,1 mol de Cu^{2+} ; d) se solubilizaron 0,05 moles de Cu^{2+} ?

9. Compuestos complejos

1. Determinación de la composición del ion complejo

Se denominan *compuestos complejos* determinados compuestos químicos formados por unión de diferentes componentes y que representan en sí iones o moléculas susceptibles de existir tanto en estado cristalino, como en estado disuelto.

En la molécula del compuesto complejo uno de los átomos, habitualmente, el cargado positivamente, ocupa la posición central y lleva el nombre de *átomo central* (o *formador del complejo*). En la proximidad inmediata a éste están dispuestos (coordinados) iones de cargas opuestas o moléculas neutras llamados *ligandos*. El átomo central y los ligandos forman la *esfera interna* del compuesto complejo. El número total de enlaces o formados por el átomo central con los ligandos se denomina *número (índice) de coordinación* del ion central. Por el número de enlaces o que los ligandos forman con el átomo central éstos se clasifican en ligandos *mono*, *bi* y *más dentados*.

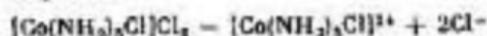
Fuera de los límites de la esfera interna del compuesto complejo se encuentra su *esfera externa* que contiene iones cargados positivamente (si la esfera interna del compuesto complejo está cargada negativamente), o bien iones de carga negativa (si el ion complejo está cargado positivamente); en el caso en que la esfera interna no está cargada la esfera externa falta.

Los iones que se encuentran en la esfera externa están ligados con el ion complejo principalmente por las fuerzas de interacción electrostática, y en las disoluciones se separan con facilidad a semejanza de los iones de electrolitos fuertes. Los ligandos que se encuentran en la esfera interna del complejo están unidos con el átomo central por medio de enlaces covalentes, y su disociación en la disolución se realiza, como regla, en un grado insignificante. Debido a ello, valiéndose de reacciones químicas cualitativas se identifican, de ordinario, sólo los iones de la esfera externa. En las fórmulas de los compuestos complejos la esfera interna se separa de la externa mediante corchetes.

Ejemplo 1. El nitrato de plata precipita de la disolución de la sal compleja $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ tan sólo 2/3 de cloro contenido en ésta. En la disolución de la sal no se identificaron iones cobalto ni amoníaco libre. La medición de la conductividad eléctrica de la disolución demuestra que la sal se disocia en tres iones. ¿Cuál es la estructura coordinada de este compuesto? Escribir la ecuación de disociación de la sal compleja.

Solución. La ausencia de iones Co^{2+} y de amoníaco libre en la disolución de la sal mencionada significa que estos componentes entran en la esfera interna del compuesto complejo. Además, en la esfera interna entra un ion cloruro no precipitado por AgNO_3 . Por consiguiente, la composición de la esfera interna corresponde a la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. En la esfera externa se encuentran dos iones cloruro que compensan la carga de la esfera

interna del complejo: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. La disociación de la sal compleja en la disolución se realiza según el esquema



lo que concuerda con los datos referentes a la conductividad eléctrica.

Al calcular la carga del ion complejo se debe partir del hecho de que esta carga es igual a la suma algebraica de las cargas del átomo central y de los ligandos; en este caso, además, la carga del átomo central se toma igual a su número de oxidación.

Ejemplo 2. Calcular las cargas de los siguientes iones complejos formados por el cromo(III): a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$; b) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$; c) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Solución. La carga del ion cromo(III) se toma igual a +3, la carga de la molécula de agua es igual a cero y las cargas de los iones cloruro y oxalato son iguales a -1 y -2, respectivamente. Escribamos las sumas algebraicas de las cargas para cada uno de los compuestos mencionados: a) $+3 + (-1) = +2$; b) $+3 + 2(-1) = +1$; c) $+3 + 2(-2) = -1$.

Problemas

716. El nitrato de plata deposita a partir de la disolución de la sal compleja $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ todo el cloro en forma de cloruro de plata, mientras que cuando se trata de la disolución de sal $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ precipita tan sólo 1/4 parte del cloro que entra en su composición. Escribir las fórmulas de coordinación de estas sales y determinar el número de coordinación del platino en cada una de éstas.
717. Se conocen dos sales complejas del cobalto que corresponden a una misma fórmula empírica $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. La diferencia entre éstas se manifiesta en que la disolución de una sal forma precipitado con BaCl_2 y no lo forma con AgNO_3 , mientras que la disolución de otra, por el contrario, forma precipitado con AgNO_3 y no lo forma con BaCl_2 . Escribir las fórmulas de coordinación de las dos sales y las ecuaciones de su disociación en iones.
718. A la disolución que había contenido 0,2335 g de sal compleja $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ añadieron en cantidad suficiente la disolución de AgNO_3 . La masa de AgCl precipitado fue de 0,1435 g. Determinar la fórmula de coordinación de la sal.

719. La fórmula empírica de una sal es $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Partiendo de que el número de coordinación del cromo es 6, calcular qué volumen de una disolución 0,1 N de AgNO_3 se necesitará para precipitar el cloro combinado en la esfera externa el cual se contiene en 200 ml de una disolución 0,01 M de sal compleja; se considera que toda el agua que entra en la composición de la sal está combinada en la esfera interna.
720. Escribir las ecuaciones moleculares e iónicas de las reacciones de intercambio que se desarrollan entre los siguientes compuestos: a) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y CuSO_4 ; b) $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CN})_5]$ y FeSO_4 ; c) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y AgNO_3 , teniendo en cuenta que las sales complejas que se forman son insolubles en agua.
721. Hallar las cargas de las partículas complejas y señalar entre éstas cationes, aniones y no electrolitos: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$.
722. Determinar el número de oxidación del átomo central en los siguientes iones complejos: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

2. Nomenclatura de los compuestos complejos

Los nombres de las sales complejas se forman basándose en la regla general: al principio se nombra el anión, y luego, el catión añadiéndole la preposición *de*. La denominación del catión complejo se compone de la siguiente manera: primeramente se señalan los números (valiéndose de numerales griegos: *di*, *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa*, etc.) y los nombres de los ligandos cargados negativamente (Cl^- , *cloro*; SO_4^{2-} , *sulfato*; OH^- , *hidroxi*, etc.); a continuación se dan los números y las denominaciones de los ligandos neutros, con la particularidad de que para el agua se toma el nombre de *acuó*, y para el amoníaco, el de *amino*; como último se indica el átomo central, señalando su número de valencia o de oxidación (entre paréntesis, con cifras romanas después del nombre del átomo central).

Ejemplo 1. Nombrar las sales complejas: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$.

Solución. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ es cloruro de clorotriaminoplatino(II), y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$, sulfato de bromopentamincobalto(III).

El nombre del anión complejo se compone análogamente al del catión, terminándole con el sufijo *ato*.

Ejemplo 2. Nombrar las sales. $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2$ y $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$.

Solución. $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2$ es tetratiocianatocromato(III) de bario, y $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$, tetracloreodihidroxiplatinato(IV) de amonio.

Las denominaciones de las partículas complejas neutras se forman de la misma manera que las de los cationes, pero no se indica el número de oxidación del átomo central puesto que éste se determina por el carácter eléctricamente neutro del complejo. Por ejemplo, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ es diclorodiaminoplatino.

Problemas

723. Nombrar las sales complejas: $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{CN}]\text{Br}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_2$; $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $(\text{NH}_4)_2$; $[\text{RhCl}_5]$; $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$; $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$; $\text{K}_3[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$; $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.
724. Escribir las fórmulas de coordinación de los siguientes compuestos complejos: a) dicianoargentato de potasio; b) hexanitrocobaltato(III) de potasio; c) cloruro de hexaminoníquel(II), d) hexacianocromato(III) de sodio; e) bromuro de hexaminocobalto(III); f) sulfato de tetraaminocarbonatocromo(III); g) nitrato de diaquo-tetraaminoníquel(II); h) trifluorhidroxiberilato de magnesio.
725. Nombrar los siguientes compuestos complejos eléctricamente neutros: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{PO}_4]$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$; $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_4]$; $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.
726. Escribir las fórmulas de los no electrolitos complejos enumerados: a) tetraaminofosfatocromo; b) diaminodicloroplatino; c) triaminotricloronobalto; d) diaminotetracloroplatino. Señalar en cada uno de los complejos el número de oxidación del átomo central.
727. De acuerdo con la nueva nomenclatura los nombres químicos del prusiato amarillo (ferrocianuro) de potasio y del prusiato rojo (ferrrocianuro) de potasio son hexacianoferrato(II) de potasio y hexacianoferrato(III) de potasio, respectivamente. Escribir las fórmulas de estas sales.
728. Los cristales de color rojo-ladrillo de la sal rosácea tienen una composición que se expresa por la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$, y la sal purpúrea consiste en cristales rojo-carmesí de composición $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Dar los nombres químicos de estas sales.

3. Equilibrios en las disoluciones de compuestos complejos

En disoluciones acuosas, la disociación en la esfera externa de las sales complejas se realiza prácticamente por completo, por ejemplo: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$. Esta disociación se denomina *primaria*. La descomposición reversible de la esfera interna del compuesto complejo se denomina disociación *secundaria*. Por ejemplo, el ion diaminoplatá se disocia por el esquema:



Debido a la disociación secundaria se establece el equilibrio entre la partícula compleja, el ion central y los ligandos. La disociación de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, de acuerdo con la ecuación citada anteriormente, se caracteriza por la constante de equilibrio llamada *constante de inestabilidad* del ion complejo

$$K_{\text{inest}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Los valores de las constantes de inestabilidad de los diferentes iones complejos oscilan dentro de amplios límites y pueden servir de medida de estabilidad del complejo. *Cuanto más estable es el ion complejo, tanto menor es su constante de inestabilidad*. Así, por ejemplo, entre los compuestos de un mismo tipo con distintos valores de las constantes de inestabilidad

$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-21}$

el más estable es el complejo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, y el menos estable, el $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Los valores de las constantes de inestabilidad de algunos complejos se insertan en la tabla 10 del Apéndice.

Las constantes de inestabilidad en cuyas expresiones entran las concentraciones de los iones y de las moléculas se denominan de concentración. Son más estrictas e independientes de la composición y la fuerza iónica de la disolución las constantes de inestabilidad que en vez de las concentraciones contienen las actividades de los iones y de las moléculas. En adelante, durante la resolución de los problemas, consideraremos que las disoluciones son lo suficientemente diluidas como para tomar iguales a la unidad los coeficientes de actividad de los componentes del sistema y utilizar para los cálculos las constantes de concentración.

Ejemplo 1. La constante de inestabilidad del ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ constituye $1 \cdot 10^{-21}$. Calcular la concentración de los iones

plata en una disolución 0,05 M de $K[Ag(CN)_2]$ que contiene, además, 0,01 mol/l de KCN.

Solución. La disociación secundaria del ion complejo se verifica de acuerdo con la ecuación:



En presencia de exceso de los iones CN^- que se crea como resultado de la disociación del KCN (que se puede considerar completa) este equilibrio está desplazado hacia la izquierda hasta tal grado que se puede despreciar la cantidad de iones CN^- que se forman durante la disociación secundaria. Entonces $[CN^-] = C_{KCN} = 0,01$ mol/l. Por la misma razón la concentración de equilibrio de los iones $[Ag(CN)_2^-]$ puede igualarse a la concentración total de la sal compleja (0,05 mol/l). Según los datos del problema

$$K_{\text{inst}} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1 \cdot 10^{-21}$$

De aquí expresamos la concentración de los iones Ag^+ :

$$[Ag^+] = \frac{1 \cdot 10^{-21} [Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} = \frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,05}{(0,01)^2} = 5 \cdot 10^{-18} \text{ mol/l}$$

El desplazamiento del equilibrio de la disociación en los sistemas que contienen iones complejos viene determinado por las mismas reglas que para el caso de disoluciones de electrolitos simples (no complejos), a saber: el equilibrio se desplaza en la dirección de la combinación máximamente completa posible del átomo central o del ligando, de modo que las concentraciones de estas partículas, quedadas en la disolución sin combinarse, toman los valores mínimos posibles en las condiciones dadas.

Para resolver el problema sobre la dirección del desplazamiento del equilibrio es necesario evaluar los valores de las concentraciones de equilibrio de los iones en el sistema examinado.

Ejemplo 2. Las disoluciones de sales simples de cadmio forman con los álcalis el precipitado de hidróxido de cadmio $Cd(OH)_2$, y con el sulfuro de hidrógeno, el de sulfuro de cadmio CdS . ¿Cómo se puede explicar el hecho de que al añadir álcali a una disolución 0,05 M de $K_2[Cd(CN)_4]$ que contiene 0,1 mol/l de KCN no se forma precipitado, mientras que, al dejar pasar a través de esta disolución sulfuro de hidrógeno, el precipitado de CdS sí se forma? La constante de inestabilidad del ion $[Cd(CN)_4]^{2-}$ se toma igual a $7,8 \cdot 10^{-18}$.

Solución. Las condiciones de formación de los precipitados de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y de CdS pueden escribirse de la siguiente manera:

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > \text{PS}_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = 4.5 \cdot 10^{-15}$$

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > \text{PS}_{\text{CdS}} = 8 \cdot 10^{-27}$$

En una disolución de sal compleja, en las condiciones dadas, la concentración de los iones Cd^{2+} se calcula por la ecuación (véase el ejemplo 1):

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{inst}}[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{7.8 \cdot 10^{-16} \cdot 0.05}{(0.1)^4} = 3.9 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Entonces, la concentración de los iones OH^- suficiente para hacer precipitar el hidróxido de cadmio se hallará a partir de la desigualdad

$$[\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{\text{PS}_{\text{Cd}(\text{OH})_2}}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4.5 \cdot 10^{-15}}{3.9 \cdot 10^{-12}}} \approx 1 \text{ mol/l}$$

De este modo, en el sistema analizado, para las concentraciones de los iones OH^- menores que 1 mol/l el equilibrio $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow + 4\text{CN}^-$ está desplazado en el sentido de formarse el ion complejo. La condición de formación del precipitado de sulfuro de cadmio a partir de la disolución dada de tetracianocadmio de potasio se expresará por la desigualdad:

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{\text{PS}_{\text{CdS}}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{8 \cdot 10^{-27}}{3.9 \cdot 10^{-12}} \approx 2 \cdot 10^{-15}$$

Por consiguiente, incluso para concentraciones pequeñas del ion sulfuro el equilibrio $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CdS} \downarrow + 4\text{CN}^-$ está desplazado, prácticamente por completo en el sentido de formarse el sulfuro de cadmio.

Problemas*

729. Establecer en qué casos tendrá lugar la interacción entre las disoluciones de los electrolitos mencionados a continuación. Escribir las ecuaciones moleculares e

* Al resolver los problemas de este apartado en los casos de necesidad conviene utilizar los valores de las constantes de inestabilidad de iones complejos (la tabla 10 del Apéndice).

iónicas de las reacciones:

- a) $K_2[HgI_4] + KBr$
- b) $K_2[HgI_4] + KCN$
- c) $[Ag(NH_3)_2]Cl + K_2S_2O_3$
- d) $K[Ag(CN)_2] + K_2S_2O_3$
- e) $K[Ag(CN)_2] + NH_3$
- f) $K[Ag(NO_2)_2] + NH_3$
- g) $[Ag(NH_3)_2]Cl + NiCl_2$
- h) $K_2[Cu(CN)_4] + Hg(NO_2)_2$

730. Calcular la concentración de los iones Ag^+ en una disolución 0,1 M de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ que contiene en exceso 1 mol/l de NH_3 .
731. Calcular la concentración de los iones cadmio en una disolución 0,1 M de $K_2[Cd(CN)_4]$ que contiene, además, 6,5 g/l de KCN.
732. Hallar la masa de plata que se encuentra en forma de iones en 0,5 l de una disolución 0,1 M de ditiosulfato-argentato de sodio $Na_2[Ag(S_2O_3)_2]$ que contiene, además, 0,1 mol/l de tiosulfato de sodio.
733. ¿Se formará o no el precipitado de halogenuro de plata al añadir a 1 l de disolución 0,1 M de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ que contiene 1 mol/l de amoníaco: a) $1 \cdot 10^{-5}$ mol de KBr; b) $1 \cdot 10^{-3}$ mol de KI? $PS_{AgBr} = 6 \cdot 10^{-13}$, $PS_{AgI} = 1,1 \cdot 10^{-16}$.
734. ¿Cuántos moles de amoníaco debe contener 1 l de disolución 0,1 M de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ para que la agregación de 1,5 g de KCl a 1 l de disolución no provoque la precipitación de AgCl? $PS_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-16}$.
735. ¿Cuál es la concentración de los iones plata en una disolución 0,08 M de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ que contiene 1 mol/l de amoníaco? ¿Cuántos gramos de NaCl se pueden añadir a 1 l de esta disolución antes de que comience a formarse el precipitado de AgCl? $PS_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Preguntas para autocontrol

736. Las constantes de inestabilidad de los iones $[Ag(NO_2)_2]^-$ y $[Ag(CN)_2]^-$ son iguales a $1,3 \cdot 10^{-2}$ y $8 \cdot 10^{-21}$, respectivamente. ¿Cuál es la relación de las concentraciones de equilibrio de los iones Ag^+ en las disoluciones de $K[Ag(NO_2)_2]$ (C_1) y $K[Ag(CN)_2]$ (C_2) con la misma concentración molar: a) $C_1 > C_2$; b) $C_1 = C_2$; c) $C_1 < C_2$?
737. El yoduro de potasio precipita la plata en forma de AgI a partir de la disolución de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, pero

no lo hace cuando se trata de la disolución de $K[Ag(CN)_2]$ de la misma concentración molar. ¿Cuál es la relación entre los valores de las constantes de inestabilidad de los iones $[Ag(NH_3)_2]^+$ (K_1) y $[Ag(CN)_2]^-$ (K_2): a) $K_1 > K_2$; b) $K_1 = K_2$; c) $K_1 < K_2$?

738. Las constantes de inestabilidad de los iones $[Ag(NH_3)_2]^+$ y $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ son próximas por sus valores ($9,3 \cdot 10^{-8}$ y $7,6 \cdot 10^{-8}$, respectivamente). Señalar las relaciones correctas de las concentraciones del ion libre del metal (C_{Ag^+} y $C_{Cd^{2+}}$) en las disoluciones de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ y $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ de iguales concentraciones molares que contienen, además, 0,1 mol/l de NH_3 : a) $C_{Ag^+} > C_{Cd^{2+}}$; b) $C_{Ag^+} \approx C_{Cd^{2+}}$; c) $C_{Ag^+} < C_{Cd^{2+}}$.

4. Propiedades magnéticas y ópticas de los compuestos complejos. Estructura espacial de los compuestos complejos

Por el carácter de interacción con el campo magnético externo se diferencian sustancias paramagnéticas y diamagnéticas. Las sustancias *paramagnéticas* se atraen en el interior del campo magnético, y las *diamagnéticas* se expulsan débilmente de éste.

Las diferencias en las propiedades magnéticas de las sustancias están relacionadas con la estructura electrónica de sus partes integrantes: de los átomos, iones o moléculas. Si en una partícula todos los electrones son apareados, sus momentos magnéticos se compensan recíprocamente y el momento magnético total de la partícula es igual a cero; tal partícula es diamagnética. La partícula manifiesta paramagnetismo si posee uno o varios electrones no apareados. El momento magnético total de una partícula de este tipo no es igual a cero; éste crece con el aumento del número de electrones no apareados.

Las propiedades magnéticas de los compuestos complejos se describen bien desde las posiciones de la *teoría del campo cristalino*. Dicha teoría se basa en la hipótesis de que entre el átomo central y los ligandos se realiza una interacción puramente electrostática. Sin embargo, a diferencia de las ideas electrostáticas clásicas, en la teoría del campo cristalino se toma en consideración la distribución espacial de la densidad electrónica de los orbitales *d* del ion central.

En el átomo libre o en el ion los electrones que se encuentran en cualesquiera de los orbitales del subnivel *d* poseen igual energía. Si este ion (átomo) se sitúa en el centro de una esfera con carga negativa equidistribuida en su superficie

(caso hipotético), entonces, sobre todas las cinco nubes electrónicas d actuará una fuerza de repulsión igual. Como resultado, la energía de todos los electrones d aumentará en una misma magnitud.

Ahora bien, si el ion (átomo) va a parar a un campo creado por los ligandos menos simétrico que el esférico, en este caso la energía de los electrones d crecerá en un grado tanto más considerable, cuanto más cerca del ligando esté situada

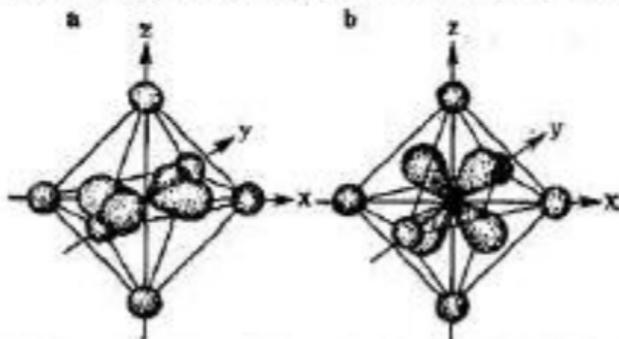


Figura 5. Nubes electrónicas de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ (a) y d_{xy} (b) en el campo octaédrico de los ligandos.

la nube electrónica correspondiente. Por ejemplo, si los ligandos están dispuestos en los vértices de un octaedro (coordinación octaédrica), las nubes electrónicas de los orbitales d_{x^2} y $d_{x^2-y^2}$ están dirigidas hacia los ligandos (fig. 5, a) y experimentan una repulsión más fuerte que las de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} orientadas entre los ligandos (fig. 5, b). Ésta es la razón de que la energía de los electrones d_{x^2} y $d_{x^2-y^2}$ incrementa en mayor grado que la de los demás electrones d .

De este modo, en un campo octaédrico los orbitales d se dividen en dos grupos con distintas energías (fig. 6): tres orbitales (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) con energía más baja (orbitales d_e) y dos orbitales (d_{x^2} y $d_{x^2-y^2}$) con energía más alta (orbitales d_g). La diferencia entre las energías de los subniveles d_e y d_g se llama *energía de desdoblamiento* y se designa con la letra griega Δ .

Para el átomo central dado el valor de la energía de desdoblamiento viene determinado por la naturaleza de los ligandos. Los ligandos, en el orden de decrecimiento de la energía de desdoblamiento engendrada por ellos, se disponen en la siguiente serie:

$CN^- > NO_2^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$
que lleva el nombre de *serie espectroquímica*.

Los ligandos dispuestos al final de dicha serie (*ligandos del campo débil*) provocan un pequeño desdoblamiento de la energía del subnivel d . En este caso, la energía de repulsión mu-

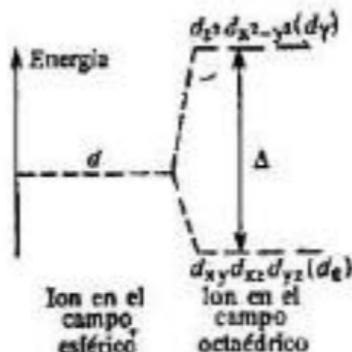


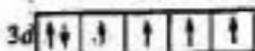
Figura 6. Desdoblamiento del nivel de energía de los orbitales d del átomo central en el campo octaédrico de los ligandos.

tua de dos electrones apareados resulta ser más alta que la de desdoblamiento. Debido a ello los orbitales d se llenan de electrones en correspondencia con la regla de Hund: los primeros tres electrones se distribuyen de a uno en los orbitales d_z , y los dos siguientes, en los orbitales d_y . Solamente pasada esta etapa comienza la completación por pares de electrones primero de los orbitales d_x y, luego, de los orbitales d_y .

Los ligandos dispuestos al comienzo de la serie espectroquímica (*ligandos del campo fuerte*) provocan un desdoblamiento considerable del subnivel d . En este caso la energía de desdoblamiento supera la de repulsión interelectrónica de los electrones apareados. Por esta razón, al principio se llenan los orbitales d_z : primero de electrones solitarios y, a continuación, de apareados, después de lo cual tiene lugar la completación de los orbitales d_y .

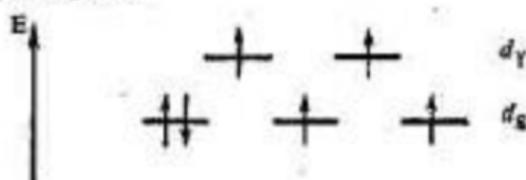
Ejemplo 1. Explicar por qué el ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ es paramagnético y el ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ es diamagnético.

Solución. En el subnivel $3d$ del ion Co^{3+} se encuentran seis electrones entre los cuales cuatro son no apareados:



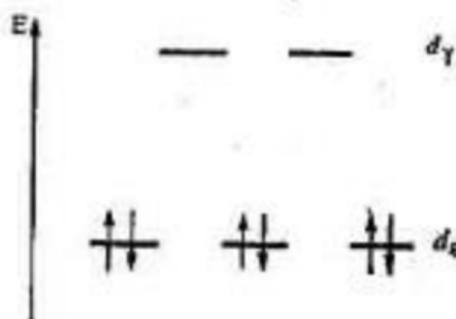
En el campo octaédrico de los ligandos se opera el desdoblamiento del subnivel d . En el caso de $[\text{CoF}_6]^{3-}$ el ligando del campo débil (el ion F^-) provoca un desdoblamiento

miento ínfimo del subnivel d , y el valor de Δ es pequeño. Por esta causa los orbitales d se llenan de acuerdo con la regla de Hund, y la distribución de los electrones del ion Co^{3+} por los orbitales d_x y d_y se expresará mediante el esquema



De este modo, el ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ contiene cuatro electrones no apareados que le imparten propiedades paramagnéticas.

En cambio, durante la formación del ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, debido a la influencia del ligando del campo fuerte (el ion CN^-), la energía de desdoblamiento del subnivel d será tan considerable que superará la de repulsión interelectrónica de los electrones apareados. En este caso, la más ventajosa desde el punto de vista energético es la disposición de todos los seis electrones d en el subnivel d_x de conformidad con el esquema



Como resultado, en el ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ todos los electrones se ven apareados y el propio ion es diamagnético.

Si en el subnivel d_y existe un orbital no completado, entonces, durante la absorción de luz por el ion complejo, es posible la transición del electrón desde el subnivel energético inferior d_x al subnivel d_y . Esta transición determina el color del compuesto complejo, puesto que la energía del cuanto de luz absorbido (E) es igual a la de desdoblamiento (Δ). Calculando respecto a 1 mol de sustancia absorbente es válida la

relación

$$\Delta = E \cdot N_A = h\nu N_A = h \cdot c N_A / \lambda$$

Aquí N_A es la constante de Avogadro; h , la constante de Planck; c , la velocidad de la luz, y ν y λ , la frecuencia y la longitud de onda de la luz absorbida, respectivamente.

Corresponden a las partes diferentemente coloreadas del espectro visible las siguientes longitudes de onda:

Violeta	400—424 nm	Amarilla	575—585 nm
Azul	424—490 nm	Anaranjada	585—647 nm
Verde	490—575 nm	Roja	647—710 nm

La sustancia al absorber una parte determinada del espectro resulta teñida de color complementario:

Parte absorbida del espectro	Coloración de la sustancia
Violeta	Verde-amarilla
Azul	Amarilla
Azul celeste	Anaranjada
Azul-verdoso	Rojo
Verde	Púrpura
Rojo	Verde

Ejemplo 2. Explicar por qué los compuestos del oro(I) no están coloreados, mientras que los del oro(III) lo están.

Solución. El ion oro(I) Au^+ tiene la configuración electrónica ... $5d^{10}$. Todos los orbitales $5d$ están llenos, y la transición de los electrones del subnivel d_x al d_y es imposible.

La configuración electrónica del ion oro(III) Au^{3+} es ... $5d^8$, por consiguiente, en el subnivel de energía superior hay dos sitios vacantes (lagunas.) La transición de los electrones durante la absorción de la luz del subnivel d_x al subnivel d_y determina, precisamente, el color de los compuestos de Au(III) .

Ejemplo 3. El máximo de absorción de la luz visible por el ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ corresponde a la longitud de onda $\lambda = 304 \text{ nm}$. Calcular la energía de desdoblamiento del subnivel d .

Solución. En la fórmula

$$\Delta = h \cdot c N_A / \lambda$$

$h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\lambda = 304 \text{ nm} = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ m}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Sustituyendo estos valores en la fórmula, obtendremos:

$$\Delta = 6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 3,04 \cdot 10^{-7} = 3,49 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ejemplo 4. Para el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ la energía de desdoblamiento es igual a $167,2 \text{ kJ/mol}^{-1}$. ¿Qué color tienen los compuestos del cromo(III) en las disoluciones acuosas?

Solución. Utilizaremos para el cálculo la misma fórmula:

$$\Delta = h \cdot c N_A / \lambda$$

de donde

$$\lambda = h \cdot c N_A / \Delta = 6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 167,2 \cdot 10^3 = 0,71 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 710 \text{ nm}$$

Por consiguiente, el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ absorbe luz en la región roja del espectro, y los compuestos del cromo(III) en las disoluciones acuosas tienen el color verde (el color complementario al rojo).

La estructura espacial de las partículas complejas puede explicarse desde las posiciones del método de enlaces de valencia (método EV). Este método implica que la partícula compleja se engendra como resultado de la formación de los enlaces covalentes entre el átomo central y los ligandos. En este caso, el enlace covalente σ se forma por efecto de superposición del orbital vacante del átomo (o ion) central (aceptor) con los orbitales de los ligandos (dadores) completados, es decir, aquellos que contienen pares no compartidos de electrones. El número máximo posible de enlaces σ determina el número de coordinación del átomo central (formador del complejo).

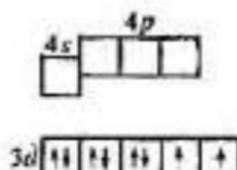
Por cuanto para los ligandos iguales los enlaces σ que se forman son equivalentes, la formación de una partícula compleja viene acompañada de hibridación de los orbitales aceptores del átomo central. Cuando el número de coordinación es 4, las más de las veces se realiza la hibridación sp^3 lo que corresponde a la coordinación tetraédrica de los ligandos o bien, la dsp^2 correspondiente a la coordinación plana-cuadrada de los ligandos. Para el número de coordinación igual a 6 se realiza la coordinación octaédrica de los ligandos que viene determinada por la hibridación d^2sp^3 o sp^3d^2 .

De criterio para determinar el tipo de hibridación pueden servir los datos experimentales sobre las propiedades magnéticas de los complejos que se forman.

Ejemplo 5. El ion $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ es paramagnético, y el ion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ es diamagnético. Determinar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos (OA) del ion Ni^{2+} y la estructura espacial de cada ion complejo.

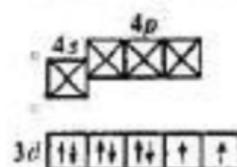
Solución. La configuración electrónica del ion Ni^{2+} es $\dots 3s^2 3p^6 3d^8$. El esquema gráfico de llenado por los electrones de los orbitales de valencia en correspondencia

con la regla de Hund tiene la forma:



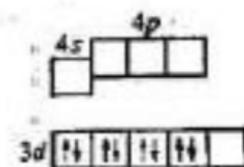
En ion $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ es paramagnético, por lo tanto, en éste se conservan electrones no apareados, y de orbitales accep-

tores (estos orbitales se designan con \boxtimes) sirven un orbital $4s$ y tres $4p$ del ion Ni^{2+} :

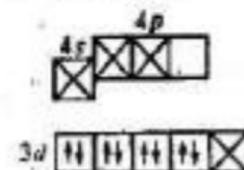


De este modo, la formación del ion $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ viene acompañada de hibridación sp^3 de los orbitales atómicos del níquel. La estructura espacial de este ion es un tetraedro.

En el ion diamagnético $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ no se dan electrones no apareados. Por consiguiente, al formarse este ion tiene lugar el apareado de los electrones solitarios del ion Ni^{2+} , liberándose uno de los orbitales $3d$:



Ahora, como aceptores, intervienen un orbital $3d$, uno $4s$ y dos $4p$:



La hibridación de los orbitales aceptores (hibridación d_{sp^2}) da lugar a la estructura plano-cuadrada del ion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Problemas

739. Representar el esquema de distribución de los electrones por los orbitales d_x y d_y del átomo central en el complejo octaédrico $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Señalar las propiedades magnéticas de este complejo.
740. ¿Qué propiedades magnéticas poseen los iones:
a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$?
741. Explicar por qué los compuestos del cobre(I) no están coloreados, mientras que los del cobre(II) tienen una coloración.
742. Para el ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ el máximo de absorción de la luz visible corresponde a la longitud de onda de 304 nm, y para el ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, a la longitud de onda de 365 nm. Calcular la energía de desdoblamiento del subnivel d en estos iones complejos. ¿Cómo cambia la fuerza del campo del ligando al pasar de NH_3 a H_2O ?
743. ¿Qué color tienen los compuestos de manganeso(III) en disoluciones acuosas, si para el ion $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ la energía de desdoblamiento $\Delta = 250,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$? ¿A qué longitud de onda corresponde el máximo de absorción de la luz visible por este ion?
744. Para el ion $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta = 321,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Determinar el color de este ion y la posición del máximo de absorción.
745. ¿Por qué son incolores los iones Ag^+ y Zn^{2+} ?
746. ¿Qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del átomo central se realiza en el ion $[\text{FeF}_6]^{4-}$ si el valor del momento magnético de este ion evidencia que en éste existen cuatro electrones no apareados?
747. El ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ es paramagnético. Determinar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del ion Ni^{2+} .
748. El ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ es diamagnético. Señalar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del ion Fe^{2+} .
749. ¿Cuál es la estructura espacial del ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? ¿Cuáles son las propiedades magnéticas de este ion?
750. Determinar la estructura espacial del ion $[\text{CoCl}_2]^{2-}$ teniendo en cuenta que el valor del momento magnético de este ion corresponde a la existencia en éste de tres electrones no apareados.
751. El ion $[\text{AuCl}_4]^-$ es diamagnético. Determinar la estructura espacial de este ion.

752. El paramagnetismo del ion $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ viene determinado por el único electrón no apareado. Determinar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del ion Mn^{2+} .

Preguntas para autocontrol

753. El ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ está coloreado de verde y el ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tiene color rojo. Señalar la relación entre las longitudes de ondas que corresponden a los máximos de absorción de la luz por estos iones: a) $\lambda_{\text{Cr}} > \lambda_{\text{Co}}$; b) $\lambda_{\text{Cr}} = \lambda_{\text{Co}}$ c) $\lambda_{\text{Cr}} < \lambda_{\text{Co}}$.

754. ¿Cuáles de los iones enumerados a continuación son incoloros: a) $[\text{CuCl}_2]^-$; b) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; c) $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$; d) $[\text{FeCl}_4]^-$; e) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$; f) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?

Debido a que: 1) el átomo central en estos iones manifiesta el número de valencia o de oxidación superior; 2) el átomo central en estos iones no manifiesta el número de oxidación superior; 3) el átomo central en estos iones tiene la envoltura $3d$ completada; 4) el átomo central en estos iones tiene la envoltura $3d$ no completada.

755. ¿Cuáles de los iones enumerados a continuación son paramagnéticos: a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$; b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; c) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; d) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; e) $[\text{FeF}_6]^{4-}$?

Debido a que: 1) el ligando crea un campo fuerte, y seis electrones d llenan tres orbitales del subnivel d_x ; 2) el ligando engendra un campo débil, y todos los orbitales se llenan de conformidad con la regla de Hund; 3) el ion central contiene un número impar de electrones.

756. ¿Son iguales o no las estructuras espaciales del ion diamagnético $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ y del ion paramagnético $[\text{PdCl}_4]^{2-}$: a) son iguales; b) no son iguales?

Debido a que: 1) la configuración electrónica de los orbitales de valencia de los iones centrales se expresa por medio de la fórmula general nd^9 ; 2) los enlaces σ se forman con participación de orbitales aceptores no iguales de los iones centrales que se comparan.

10. Propiedades generales de los metales. Aleaciones

En estado líquido la mayoría de los metales se disuelven unos en otros formando una aleación líquida homogénea. En el proceso de cristalización de la aleación líquida el comportamiento

de diferentes metales es distinto. Se pueden destacar tres casos principales.

1. La aleación es una mezcla mecánica de cristales de cada uno de los componentes de esta aleación.

2. La aleación es un compuesto químico que se forma como resultado de interacción de los metales que se alean.

3. La aleación es una fase homogénea de composición variable que se denomina disolución sólida.

En la mayoría de los casos la naturaleza de las aleaciones se establece basándose en el estudio de diagramas de estado (*diagramas de fase*) los cuales indican qué fases pueden

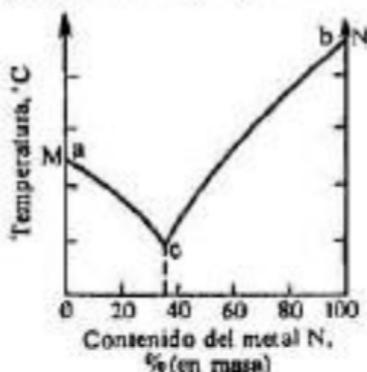


Figura 7. Diagrama de estado del sistema de dos metales que no forman compuestos químicos ni disoluciones sólidas.

existir en las condiciones dadas. En los diagramas de estado por el eje de ordenadas se marca la temperatura, y por el de abscisas, la composición de la aleación.

Si dos metales, M y N, durante la aleación no forman compuestos químicos, el diagrama de estado, en el caso general, tiene el aspecto representado en la fig. 7. El punto *a* señala la temperatura de fusión del metal puro M, A medida que se añade a éste el metal N la temperatura de fusión, al principio, disminuye y, seguidamente, con el aumento sucesivo del contenido del metal N en la aleación, vuelve a crecer, hasta alcanzar el punto *b* que corresponde a la temperatura de fusión del metal puro N. La curva *acb* muestra que entre todas las aleaciones formadas por los metales M y N tiene la temperatura de fusión más baja aquella cuya composición corresponde al punto *c* (en el caso dado esta aleación contiene 37% de metal N y, por consiguiente, 63% de metal M). La aleación con la temperatura de fusión mínima se denomina *mezcla eutéctica* (o *eutéctico*),

Durante el enfriamiento de una aleación líquida cuya composición se diferencia de la de la mezcla eutéctica, a partir de dicha aleación se separará, en forma de fase sólida, aquel metal cuyo contenido en la aleación supera su contenido en la mezcla eutéctica. Por ejemplo, al enfriarse la aleación que contiene 70% de metal N, primeramente, se separará el metal N. A medida de su separación la temperatura de cristalización disminuirá, y la composición de la parte líquida restante de la aleación se aproximará, paulatinamente, a la

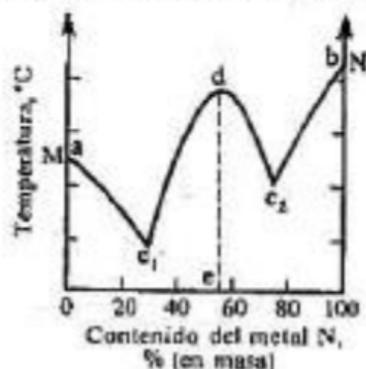


Figura 8. Diagrama de estado del sistema de dos metales que forman un compuesto químico.

mezcla eutéctica. Cuando la composición de la parte líquida de la aleación llegue a la de la mezcla eutéctica y la temperatura alcance el punto eutéctico, toda la parte líquida de la aleación se solidificará, formando una mezcla de cristales pequeñísimos de ambos metales.

Si los metales que se alean forman un compuesto químico, el diagrama de estado reviste el carácter representado en la fig. 8. Aquí se dan dos puntos eutécticos: c_1 y c_2 . El máximo (punto d) corresponde a la temperatura de fusión del compuesto químico formado por los metales M y N, y el punto e en el eje de abscisas señala su composición.

De este modo, el diagrama de estado de un sistema con un compuesto químico parece como si fuese formado por dos diagramas de primer tipo. Si los componentes forman entre sí dos o más compuestos químicos, el diagrama parece como si fuese constituido por tres, cuatro o más diagramas de primer tipo.

En la fig. 9 se aduce un ejemplo del diagrama elemental de estado para una aleación cuyos componentes forman disoluciones sólidas (el caso de solubilidad mutua ilimitada). Los puntos a y b indican las temperaturas de fusión de los meta-

les puros. La forma de las curvas de fusión (curva inferior) y de solidificación (curva superior) se debe a que los cristales que se separan durante el enfriamiento de la masa fundida contienen ambos componentes. Corresponde a la zona I en el

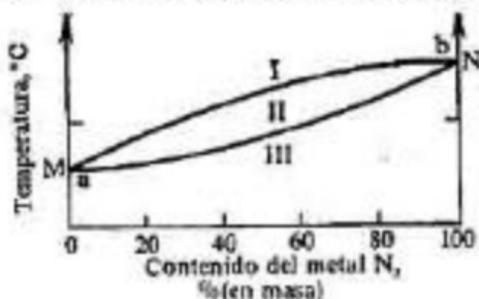


Figura 9. Diagrama de estado del sistema de dos metales que forman una serie continua de disoluciones sólidas.

diagrama de estado la masa fundida; a la zona II, la coexistencia de la masa fundida y de los cristales de disolución sólida, y a la zona III, la disolución sólida.

Los diagramas de estado permiten resolver una serie de problemas que atañen a la naturaleza de las aleaciones: establecer la estructura de las aleaciones, el número y la composición de los compuestos formados por los metales que se alean, la composición de la mezcla eutéctica, etc.

Ejemplo 1. Se dan 400 g de una aleación de estaño y plomo que contiene 30% (en masa) de estaño y 70% de plomo. ¿Cuál de estos metales y en qué cantidad se encuentra en la aleación en forma de cristales insertados en la mezcla eutéctica, si esta última contiene 64% (en masa) de estaño y 36% (en masa) de plomo?

Solución. Calculemos la masa correspondiente a cada uno de los metales que constituyen los 400 g de aleación: $400 \cdot 0,30 = 120$ g (de estaño); $400 \cdot 0,70 = 280$ g (de plomo).

Por cuanto el tanto por ciento de estaño en la aleación es menor que su cantidad en la mezcla eutéctica, es evidente que todo el estaño entra en la composición del eutéctico.

Partiendo de lo dicho determinamos la masa del eutéctico: $120 : x = 64 : 100$; $x = 120 \cdot 100/64 = 187,5$ g

El resto de la aleación son cristales de plomo insertados en el eutéctico. Su masa es igual a $400 - 187,5 = 212,5$ g.

Ejemplo 2. Durante la fundición del estaño con el magnesio

se forma un compuesto intermetálico Mg_2Sn . ¿En qué proporción se deben fundir los mencionados metales para que la aleación formada contenga un 20% (en masa) de magnesio libre?

Solución. Determinamos el tanto por ciento (en masa) de magnesio y el de estaño en Mg_2Sn . Obtenemos: 28,7% de magnesio y 71,3% de estaño.

De acuerdo con los datos del problema, 100 g de aleación deben contener 20 g de magnesio y 80 de Mg_2Sn . Calculamos cuántos gramos de cada de los metales contienen 80 g de Mg_2Sn :

$80 \cdot 0,287 = 23$ g de Mg; $80 \cdot 0,713 = 57$ g de Sn

Por consiguiente, para preparar 100 g de aleación que tenga la composición indicada en el problema, para 57 g de estaño se deben tomar $23 + 20 = 43$ g de magnesio, es decir, el estaño y el magnesio deben tomarse en la proporción 57 : 43, respectivamente.

Problemas

757. ¿A qué se debe la comunidad de las propiedades físicas de los metales? Caracterizar estas propiedades.
758. Basándose en el método de los orbitales moleculares (OM) explicar las particularidades de la estructura de los metales en estado cristalino.
759. Exponer los procedimientos más importantes de obtención de los metales a partir de las menas.
760. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice determinar cuál de las reacciones citadas a continuación puede verificarse en las condiciones tipo:
- WO_3 (crist.) + $3CO$ (g.) = W (crist.) + $3CO_2$ (g.)
- WO_3 (crist.) + $3C$ (grafito) = W (crist.) + $3CO$ (g.)
- WO_3 (crist.) + $3Ca$ (crist.) = W (crist.) + $3CaO$ (crist.)
761. ¿Es posible la obtención del titanio metálico a base de la siguiente reacción?
- $TiCl_4$ (líq.) + $2Mg$ (crist.) = Ti (crist.) + $2MgCl_2$ (crist.)
- Confirmar la respuesta con el cálculo de $\Delta G_{T,298}^\circ$.
762. Basándose en el diagrama de fusibilidad del sistema Cd - Bi (fig. 10) determinar cuál de los metales y a qué temperatura comenzará a separarse primero durante el enfriamiento de unas aleaciones líquidas que contienen:
- a) 20% de Bi; b) 60% de Bi; c) 70% de Bi.
763. ¿Qué metal se separará al enfriarse una aleación líquida de cobre y aluminio que contiene 25% (en masa) de cobre, si el eutéctico incluye 32,5% (en masa) de cobre?

¿Qué masa de este metal se puede separar a partir de 200 g de aleación?

764. Una aleación de estaño con plomo contiene 73% (en masa) de estaño. Hallar la masa del eutéctico en 1 kg de aleación sólida si el eutéctico incluye 64% (en masa) de estaño.
765. Las monedas de plata se acuñan, habitualmente, de una aleación que consta de masas iguales de cobre y plata.

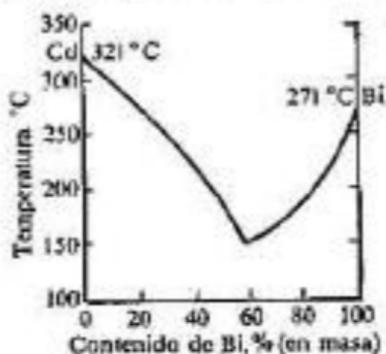


Figura 10. Diagrama de estado del sistema Cd-Bi.

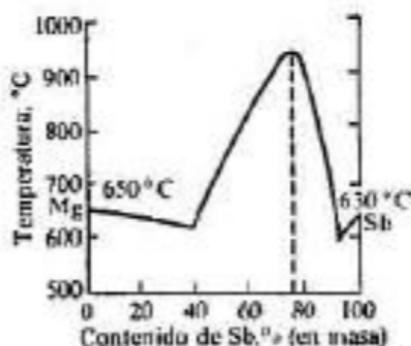


Figura 11. Diagrama de estado del sistema Mg-Sb.

¿Cuántos gramos de cobre se encuentran en 200 g de esta aleación en forma de cristales insertados en la mezcla eutéctica si la última contiene 28% (en masa) de cobre?

766. Basándose en el diagrama de equilibrio sólido líquido del sistema Mg - Sb (fig. 11) establecer la fórmula del compuesto intermetálico formado por estos metales. ¿Cuál será la composición de la fase sólida que se sepa-

rará como primera durante el enfriamiento de la aleación líquida que contiene 60% (en masa) de antimonio? ¿Qué representará la aleación solidificada?

767. Basándose en el diagrama de equilibrio sólido-líquido del sistema Cu — Mg (fig. 12) hallar las fórmulas de

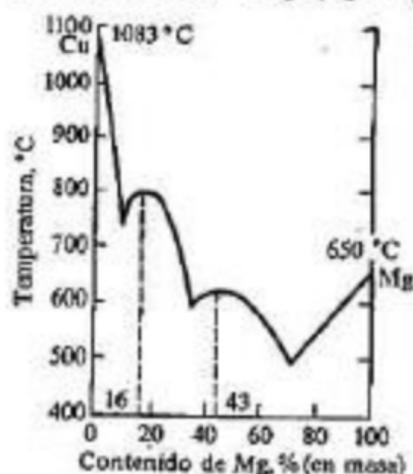


Figura 12. Diagrama de estado del sistema Cu—Mg.

los compuestos intermetálicos formados por estos metales.

768. Durante la fundición del magnesio con el plomo se forma un compuesto intermetálico que contiene 81% (en masa) de plomo. Establecer la fórmula del compuesto y calcular cuántos gramos de este compuesto se encuentran en 1 kg de aleación formada por masas iguales de magnesio y plomo.

II. Sistema periódico de los elementos. Propiedades de los elementos y de sus compuestos

1. Leyes generales

Por el carácter de formación de las configuraciones electrónicas de los átomos todos los elementos pueden dividirse en las siguientes familias:

1) Elementos *s* y *p*, en cuyos átomos se completan con los electrones los orbitales de la capa electrónica (nivel de energía) exterior (*n*).

Estos elementos forman los subgrupos principales del sistema periódico de D. I. Mendeléiev.

2) Elementos *d*, en cuyos átomos se llenan los orbitales de la penúltima capa electrónica, inmediata a la exterior ($n - 1$). En el sistema periódico los elementos *d* —que se denominan también elementos de *transición*— se disponen entre los elementos *s* y *p*, formando grupos secundarios en el tercer período y en los subsiguientes.

3) Elementos *f*, en los cuales se llenan de electrones los orbitales de la antepenúltima (o sea, de la tercera si se cuenta del exterior) capa electrónica ($n - 2$). Los elementos *f* suelen subdividirse en dos familias: en *lantánidos* (elementos *4f*, sexto período) y *actínidos* (elementos *5f*, séptimo período). En el sistema periódico los elementos *f* están dispuestos entre los elementos *s* y *d*; en la Tabla corta éstos se sitúan habitualmente en el tercer grupo junto con el lantano y actinio.

Las particularidades de las configuraciones electrónicas de los átomos de las familias enumeradas definen en un grado considerable la especificidad de sus propiedades químicas y el carácter de variación de estas propiedades por los grupos y períodos.

Elementos *s* y *p*. En los átomos de estos elementos los electrones y orbitales de la capa exterior del átomo son los

de valencia; el número de electrones valencia es igual al número del grupo en que se encuentra el elemento (a excepción del helio que es un elemento del grupo VIII y el hidrógeno cuyo lugar en la tabla periódica no está estrictamente determinado).

A medida que los electrones llenan los orbitales exteriores *s* y *p*, el número de electrones no apareados en el átomo no excitado varía de una forma no monótona:

Número del grupo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Número de electrones no apareados	1	0	1	2	3	2	1	0

Esta circunstancia implica una variación no monótona de algunas propiedades de los elementos dentro de los límites de un período (*periodicidad interna*). Por ejemplo, cambian de una forma no monótona los primeros potenciales de ionización de los átomos de los elementos del segundo y el tercer períodos (véase el capítulo III, § 1). De otro ejemplo de periodicidad interna puede servir el carácter no monótono de la energía de disociación de las moléculas diatómicas EI_2 de los elementos del segundo período.

Dentro de los límites de un subgrupo, la variación de una serie de propiedades de los átomos, al aumentar el número atómico del elemento, también procede de una manera no monótona; este fenómeno recibió el nombre de *periodicidad secundaria*. Así, por ejemplo, varían de una forma no monótona las diferencias energéticas (ΔE) de los orbitales exteriores *p* y *s* en los subgrupos principales de los grupos de III a VI (tabla 3).

En todos los casos las magnitudes ΔE son positivas; esto significa que, al formarse un enlace químico, los electrones *p* de la capa exterior se desplazan más fácilmente hacia los átomos de los elementos más electronegativos que los electrones *s*. Sin embargo, como evidencia la tabla 3, los valores de ΔE de los elementos del cuarto período son más altos que los de los elementos tanto del período antecedente, el tercero, como los del subsiguiente, el quinto. Esta circunstancia permite esperar que los compuestos en que el elemento tiene el número de valencia o de oxidación superior (cuando en la formación de los enlaces toman parte no sólo los electrones *p*, sino también los electrones *s* de la capa exterior del átomo) para los elementos del cuarto período sean menos estables que los compuestos análogos de los elementos del tercero y del quinto períodos. En efecto, en las series de compuestos de un mismo tipo su estabilidad varía de manera no monótona y para los elementos del cuarto período es mínima, por ejemplo:

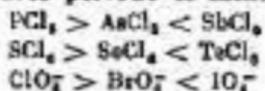


Tabla 3

Diferencias energéticas (eV) de los orbitales exteriores *p* y *s* de los átomos de los elementos de algunos subgrupos principales

Grupo \ Período	III	IV	V	VI
2	B 4,6	C 5,3	N 6,0	O 14,9
3	Al 4,5	Si 5,2	P 5,6	S 9,8
4	Ga 5,9	Ge 6,7	As 6,8	Se 10,4
5	In 5,2	Sn 5,8	Sb 6,6	Te 8,8
6	Tl (7)	Pb (9)	Bi (10)	Po (12)

Es especialmente grande la diferencia entre las energías de los orbitales exteriores *s* y *p* en los elementos del sexto período (véase la tabla 3). Precisamente por esta razón, los compuestos en que los elementos *p* de este período tienen el número de valencia o de oxidación superior ($TlCl_3$, PbO_2 , $HBiO_3$, etc.) son inestables y acusan propiedades oxidantes muy pronunciadas.

Sin embargo, cuando los números de valencia o de oxidación son inferiores, o sea, en la formación de los enlaces toman parte tan sólo los electrones *p*, la estabilidad de los enlaces en el subgrupo varía monótonamente, en correspondencia con el crecimiento monótono de las dimensiones de las nubes electrónicas *p* de la capa exterior. Así, por ejemplo, en las series $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3$ y $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ la estabilidad de los compuestos disminuye.

En los márgenes de cada período los valores de ΔE incrementan monótonamente (tabla 3). Esto significa que con el aumento del número atómico disminuye la propensión de los

electrones exteriores *s* para formar enlaces covalentes con los elementos más electronegativos. De conformidad con este hecho disminuye la estabilidad y se refuerzan las propiedades oxidantes de los compuestos que incluyen los elementos correspondientes con el número de valencia o de oxidación superior, por ejemplo, en la serie:



Elementos *d*. En los átomos de los elementos *d* pueden intervenir como los de valencia los orbitales *ns* y *np* de la capa exterior, así como los orbitales $(n - 1) d$ de la capa precedente; en la capa exterior del átomo se encuentran, como regla, dos electrones *s* (con menor frecuencia, un electrón *s*), y los demás electrones valencia ocupan los orbitales $(n - 1) d$.

Las particularidades de la estructura electrónica de los átomos determinan una serie de propiedades comunes de los elementos *d*. Por ejemplo, casi todos éstos manifiestan números de oxidación variables. Ésta es la causa de que para los elementos *d* son características diversas transformaciones de oxidación-reducción. En particular, casi cada uno de los elementos *d* forma una serie de óxidos e hidróxidos correspondiente a los distintos números de oxidación del elemento. En estas series las propiedades ácidas y básicas de los compuestos varían de acuerdo con una ley: con el incremento del número de valencia o de oxidación del elemento se debilitan las propiedades básicas y se refuerzan las propiedades ácidas de los óxidos (hidróxidos). Pueden servir de ejemplo los hidróxidos de cromo que corresponden a los números de oxidación de este elemento 2, 4 y 6: $\text{Cr}(\text{OH})_2$ es una base; $\text{Cr}(\text{OH})_3$, un hidróxido anfótero; H_2CrO_4 , un ácido.

Una propiedad importante de los elementos *d* es su capacidad de formar diversos compuestos complejos, asumiendo en éstos el papel de iones (o átomos) centrales (o sea, formadores del complejo) (véase el capítulo IX).

Problemas

769. ¿Basándose en qué principio los elementos se unen en grupos y subgrupos?
770. ¿Por qué en el manganeso —elemento del grupo VII— prevalecen las propiedades metálicas, mientras que los halógenos que se encuentran en el mismo grupo son no metales típicos? Dar la respuesta partiendo de la estructura de los átomos de los mencionados elementos.
771. ¿Cómo varían las posibilidades de valencia y los números de coordinación de los elementos de los subgrupos principales con el crecimiento de la carga de los núcleos

de sus átomos. Analizar lo expuesto sobre la base de los elementos del grupo VI. Escribir las fórmulas de los ácido sulfúrico, selénico y telurico.

772. ¿Cómo varía la estabilidad de los óxidos e hidróxidos superiores en los subgrupos principales y secundarios con el crecimiento de la carga de los núcleos atómicos del elemento? Confirmar la respuesta con ejemplos.
773. ¿Cómo se explica la diferencia entre las propiedades de los elementos del segundo período y las de sus análogos electrónicos dispuestos en los períodos subsiguientes?
774. ¿En qué se manifiesta el parecido diagonal de los elementos? ¿Qué causas lo provocan? Comparar las propiedades del berilio, magnesio y aluminio.
775. ¿Cuáles son las regularidades generales de variación de las propiedades físicas y químicas de las sustancias simples formadas por los elementos de los subgrupos principales del sistema periódico de los elementos: a) en el período; b) en el grupo?
776. ¿Cómo varían las propiedades ácido-básicas y de oxidación-reducción de los óxidos e hidróxidos superiores de los elementos con el crecimiento de la carga de sus núcleos: a) en los límites del período; b) en los límites del grupo?
777. ¿Cómo explicar el parecido de las propiedades químicas de los lantánidos?
778. ¿Con qué elemento el molibdeno tiene mayor parecido por sus propiedades: con el selenio o con el cromo? ¿Cómo se explica esto?
779. Partiendo de la posición de los elementos en el sistema periódico, determinar: a) ¿cuál de los hidróxidos, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ o $\text{Pb}(\text{OH})_2$, tiene las propiedades básicas más manifiestas? b) ¿cuál de las sales se hidroliza en mayor grado: el estannato de sodio o el plumbato de sodio? c) ¿cuál de los óxidos es un oxidante más fuerte: SnO_2 o PbO_2 ?
780. ¿Qué propiedades químicas posee el elemento artificialmente obtenido con el número atómico 87? ¿Con qué de los elementos del sistema periódico tiene éste el mayor parecido?

2. Hidrógeno

781. Describir los átomos de protio, deuterio y tritio. ¿En qué consiste la diferencia entre estos átomos? ¿Qué isótopos del hidrógeno son estables?

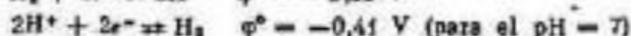
782. Partiendo de la estructura del átomo de hidrógeno: a) señalar los posibles estados de valencia y los números de oxidación; b) describir la estructura de la molécula de H_2 desde las posiciones del método del enlace de valencia y el de los orbitales moleculares; c) fundamentar la imposibilidad de formación de la molécula de H_3 .
783. ¿Por qué entre las moléculas de hidrógeno y las de oxígeno no se forman puentes (enlaces) de hidrógeno?
784. ¿En forma de qué iones puede entrar el hidrógeno en la composición de los compuestos químicos?
785. ¿Por qué en el sistema periódico de los elementos el hidrógeno se refiere tanto al grupo I, como al grupo VII?
786. ¿Cómo se obtiene el hidrógeno en la industria y en el laboratorio? Escribir las ecuaciones de las reacciones.
787. ¿Es posible o no utilizar como electrolito para la obtención electrolítica de hidrógeno las disoluciones acuosas de H_2SO_4 , K_2SO_4 , KCl , $CuSO_4$, $NaOH$? Argumentar la respuesta.
788. El método de obtención del hidrógeno desplazándolo del vapor de agua mediante hierro se basa en la reacción reversible $3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$. ¿En qué condiciones debe realizarse este proceso para que la reacción transcurra hasta la oxidación prácticamente completa del hierro?
789. ¿Se puede secar el hidrógeno con ácido sulfúrico concentrado?
790. ¿Cómo se puede distinguir al hidrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno?
791. ¿De qué modo el hidrógeno obtenido en el laboratorio puede comprobarse para su pureza?
792. Señalar las diferencias en las propiedades del hidrógeno atómico y el molecular. ¿Son iguales o no los calores de combustión del hidrógeno atómico y el molecular? Argumentar la respuesta.
793. Caracterizar las propiedades oxidantes y reductoras de las moléculas de hidrógeno y sus iones. Aducir ejemplos de reacciones.
794. ¿Cómo se obtienen los hidruros de metales? Escribir las ecuaciones de las reacciones: a) de obtención del hidruro de calcio; b) de su reacción con agua.
795. Para llenar los aerostatos en las condiciones de campo se aprovecha, a veces, la reacción entre el hidruro de calcio y el agua. ¿Cuántos kilogramos de CaH_2 se deberán consumir para llenar un aerostato de $500 m^3$ de volumen (las condiciones se consideran normales)? ¿Qué cantidad de cinc y de ácido sulfúrico se necesitará para estos fines?

796. ¿Por qué el hidrógeno y el oxígeno no reaccionan a temperatura ambiente, mientras que a 700°C la reacción se desarrolla prácticamente de modo instantáneo?
797. Nombrar los procedimientos para la obtención del peróxido de hidrógeno y aducir las ecuaciones de las reacciones.
798. ¿Es posible o no obtener H_2O_2 por interacción directa entre el hidrógeno y oxígeno? Argumentar la respuesta.
799. Describir la estructura de la molécula de H_2O_2 . ¿Por qué esta molécula es polar?
800. Escribir la ecuación de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno. ¿A qué tipo de reacciones de oxidación-reducción pertenece ésta?
801. Se añade a 150 g de disolución de H_2O_2 un poco de dióxido de manganeso. El oxígeno desprendido, en condiciones normales, ocupa un volumen de $10^{-3} m^3$. Calcular el tanto por uno (en masa) de H_2O_2 en la disolución inicial.
802. Escribir la ecuación iónica de hidrólisis de Na_2O_2 . ¿Conservará o no la disolución de Na_2O_2 sus propiedades blanqueadoras si ésta se deja hervir?
803. Terminar las ecuaciones de las reacciones:
- $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
 - $Fe(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$
 - $KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
 - $H_2O_2 + Hg(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow Hg^+$
 - $AgNO_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$

Preguntas para autocontrol

804. ¿Cuáles de los iones y moléculas enumerados no pueden existir: a) H_2^{2+} ; b) H_2^+ ; c) H_2 ; d) H_2^- ; e) H_2^{2-} ? Debido a que: 1) la multiplicidad del enlace es igual a cero; 2) se infringe el principio de exclusión de Pauli; 3) la multiplicidad del enlace es menor que la unidad.
805. ¿Cuáles de los átomos, iones y moléculas enumerados son diamagnéticos: a) H ; b) H_2 ; c) H_2^+ ; d) H_2^- ? Debido a que: 1) la partícula no está cargada; 2) la partícula está cargada; 3) el espín total de los electrones es nulo; 4) el espín total de los electrones no es nulo.
806. La mezcla detonante a la temperatura ambiente: a) se encuentra en estado de equilibrio químico; b) no se encuentra en estado de equilibrio químico. Debido a que: 1) la velocidad de la reacción es igual a cero; 2) la introducción del catalizador da lugar al desarrollo de la reacción.

807. Partiendo de los valores indicados a continuación de los potenciales de electrodo



establecer si el ion hidruro puede existir en disoluciones acuosas: a) sí; b) no.

3. Halógenos

808. Partiendo de la estructura de los átomos de halógenos señalar qué estados de valencia son característicos para el flúor, cloro, bromo y yodo. ¿Qué números de oxidación manifiestan los halógenos en sus compuestos?
809. Dar la característica comparativa de los átomos de halógenos, señalando: a) el carácter de variación de los primeros potenciales de ionización; b) el carácter de la energía de afinidad al electrón.
810. Dar la característica comparativa de las propiedades de las sustancias simples que forman los halógenos, señalando el carácter de variación: a) de las entalpías tipo de disociación de las moléculas Hal_2 ; b) del estado físico de las sustancias simples a temperatura y presión normales; c) de las propiedades de oxidación-reducción. Nombrar las causas que provocan estas variaciones.
811. La energía de disociación de las moléculas de halógenos conforme al esquema $\text{Hal}_2 \rightleftharpoons 2\text{Hal}$ constituye para el flúor, cloro, bromo y yodo 155; 243; 190 y 149 kJ/mol, respectivamente. Explicar la mayor estabilidad de las moléculas de cloro.
812. Mostrar el esquema de la reacción en cadena del cloro con el hidrógeno. ¿Qué papel en ésta pertenece a la iluminación? ¿Tiene importancia o no la tiene la frecuencia de la luz?
813. Escribir las ecuaciones de las reacciones de los halógenos con agua y con disoluciones de álcalis (frías y calientes).
814. Aducir unos ejemplos de posibles reacciones entre los halógenos. Indicar los números de valencia o de oxidación de los halógenos en los productos de las reacciones.
815. A la temperatura de 300°C el grado de disociación térmica de HI constituye 20%. ¿Cuáles son, a esta temperatura, las concentraciones de equilibrio de H_2 y I_2 en el sistema $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ si la concentración de equilibrio de HI es igual a 0,96 mol/l?

816. Dar la característica comparativa de las propiedades de los halogenuros de hidrógeno, señalando el carácter de variación: a) de las temperaturas de ebullición y de fusión; b) de la estabilidad térmica; c) de las propiedades reductoras. Explicar las regularidades que se observan.
817. Señalar los procedimientos para la obtención de los halogenuros de hidrógeno. ¿Por qué el HI no puede obtenerse por los métodos utilizados para la obtención del HCl?
818. ¿De qué materiales pueden fabricarse los aparatos para la obtención del fluoruro de hidrógeno?
819. ¿En qué recipientes se conserva la disolución acuosa del fluoruro de hidrógeno? ¿Cómo se denomina esta disolución?
820. ¿Cuál es la reacción del medio en las disoluciones acuosas de fluoruro de sodio, fluoruro de amonio y fluoruro de silicio?
821. ¿Pueden o no los halogenuros en cualesquiera reacciones intervenir como oxidantes? Dar una respuesta motivada.
822. ¿Por acción de qué halógenos el bromo libre puede separarse de las disoluciones: a) de bromuro de potasio; b) de bromato de potasio? Dar una respuesta motivada, valiéndose de los datos de la tabla de potenciales normales de electrodo.
823. ¿Cómo varían en la serie $\text{HOCl}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$: a) la estabilidad; b) las propiedades oxidantes; c) las propiedades ácidas?
824. ¿Cómo varían las propiedades ácidas y las de oxidación-reducción en la serie $\text{HOCl}-\text{HOBr}-\text{HOI}$?
825. ¿Por qué entre todos los halógenos tan sólo el yodo forma oxácidos polibásicos? Indicar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos de los halógenos en sus oxácidos superiores.
826. ¿Cómo se puede obtener el HIO_3 a partir de yodo libre, dióxido de manganeso y ácido clorhídrico? Escribir e igualar las ecuaciones de las correspondientes reacciones.
827. Calcular qué cantidad de clorato potásico se pueda obtener a partir de 168 g de hidróxido de potasio.
828. ¿Cómo se puede obtener la cal clorada a partir del carbonato de calcio, cloruro de sodio y agua? Escribir las ecuaciones de los procesos que es necesario realizar con este fin. ¿Qué productos secundarios se obtienen en este caso?
829. Fundamentar la imposibilidad de obtener óxidos de cloro por reacción directa entre cloro y oxígeno.
830. Señalar el procedimiento de laboratorio y el industrial para la obtención del clorato de potasio.

831. Completar las ecuaciones de las reacciones:

- a) $P_2 + NaOH \rightarrow$
- b) $K_2CO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
- c) $KMnO_4 + HCl \rightarrow$
- d) $HClO_2 + HCl \rightarrow$
- e) $NbCl_5 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
- f) $NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow$
- g) $Ca(OH)_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
- h) $KI + H_2SO_4 \text{ (conc.)} \rightarrow$
- i) $I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
- j) $BrCl_3 + H_2O \rightarrow$
- k) $I_2 + HNO_3 \text{ (conc.)} \rightarrow$
- l) $KBr + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

Preguntas para autocontrol

832. ¿Cuáles de las reacciones enumeradas pueden realizarse teniendo por objeto la obtención de compuestos oxigenados de los halógenos?

- a) $Cl_2 + 2O_2 = 2ClO_2$
- b) $F_2 + 1/2 O_2 = OF_2$
- c) $3Cl_2 + 10HNO_3 = 6HClO_2 + 10NO + 2H_2O$
- d) $3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$

Para responder, hagan uso de los datos de las tablas 5 y 9 del Apéndice.

833. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reacciona el HBr: a) $Cu(OH)_2$; b) PCl_5 ; c) H_2SO_4 (conc.); d) KI ; e) Mg ; f) $KClO_3$?

En este caso HBr manifiesta las propiedades: 1) de ácido; 2) de base; 3) de oxidante; 4) de reductor.

4. Elementos del subgrupo del oxígeno

834. Basándose en la estructura del átomo de oxígeno indicar sus posibilidades de valencia. ¿Qué números de valencia o de oxidación acusa el oxígeno en los compuestos?

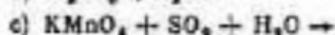
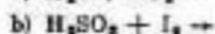
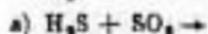
835. Señalar los procedimientos de laboratorio e industriales para obtener el oxígeno y enumerar los campos más importantes de su utilización práctica.

836. Dar la característica del oxígeno molecular O_2 , señalando: a) sus propiedades químicas; b) la estructura de la molécula de acuerdo con el método de los orbitales moleculares; c) las propiedades magnéticas de la molé-

- cula. ¿Con qué sustancias simples el oxígeno no reacciona directamente?
837. Describir la estructura electrónica de la molécula O_3 , comparar la actividad química del ozono y la del oxígeno molecular O_2 . ¿Cómo obtener ozono a partir del oxígeno molecular?
838. ¿Puede o no transcurrir a temperatura ambiente la reacción de interacción del oxígeno: a) con el hidrógeno; b) con el nitrógeno? Argumentar la respuesta haciendo uso de los datos de la tabla 5 del Apéndice.
839. Después de ozonar a temperatura constante cierto volumen de oxígeno se estableció que el volumen del gas reducido a la presión inicial disminuyó en 500 ml. ¿Qué volumen de ozono se formó? ¿Qué cantidad de calor fue absorbida durante su formación si para el ozono $\Delta H_{form}^0 = 144.2 \text{ kJ/mol}$?
840. Partiendo de la estructura de los átomos de azufre, selenio y telurio señalar qué estados de valencia y números de oxidación son característicos para estos elementos. ¿Cuáles son las fórmulas de sus hidróxidos superiores? Explicar la respuesta.
841. Dar la característica comparativa de los compuestos hidrogenados de los elementos del subgrupo principal del grupo VI, indicando y explicando el carácter de variación: a) de la estabilidad térmica; b) de las temperaturas de fusión y ebullición; c) de las propiedades ácido-básicas y de oxidación-reducción. ¿Cuáles de estos compuestos pueden obtenerse por interacción del hidrógeno con el correspondiente cuerpo simple?
842. ¿Qué sustancia se oxida con mayor facilidad: el sulfuro de sodio o el telururo de sodio? Explicar la respuesta.
843. Dar la característica comparativa de los ácidos sulfuroso, selenioso y teluroso, indicando las variaciones: a) de la estabilidad; b) de las propiedades ácidas; c) de las propiedades de oxidación-reducción. Ilustrar la respuesta por medio de reacciones.
844. ¿Cuál de los elementos del grupo VI forma un ácido hexabásico? Escribir su fórmula. ¿Por qué los demás elementos de este subgrupo no forman semejantes ácidos?
845. ¿Cómo y por qué varían las propiedades ácidas en la serie ácido sulfúrico — selénico — telurico? ¿Cómo varían en esta serie las propiedades oxidantes?
846. ¿Qué procesos se desarrollan consecutivamente al añadir poco a poco álcali a una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno? Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones.

847. Explicar por qué el sulfuro de hidrógeno no precipita el sulfuro de manganeso, pero sí deposita el sulfuro de cobre. ¿Es posible precipitar el sulfuro de manganeso a partir de una disolución acuosa de su sal?
848. Indicar el método de laboratorio para la obtención del sulfuro de hidrógeno. ¿Cómo se pueden obtener el seleniuro de hidrógeno y el telururo de hidrógeno?
849. ¿Qué compuestos hidrogenados forma el azufre? ¿Cómo se obtienen éstos? ¿Cuál es su estructura? ¿Qué números de oxidación manifiesta el azufre en estos compuestos?
850. Comparar la interacción de Sb_2S_3 con las disoluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$.
851. ¿Por qué el sulfuro de cinc se disuelve en ácido clorhídrico, mientras que el sulfuro de cobre no lo hace? ¿En qué ácido se puede disolver el sulfuro de cobre?
852. ¿Cuáles son los productos de la reacción del cloruro de cobre(III): a) con el sulfuro de hidrógeno; b) con el sulfuro de amonio?
853. Explicar por qué ZnS y PbS pueden obtenerse por reacción de intercambio en disolución acuosa, mientras que Al_2S_3 y Cr_2S_3 no pueden obtenerse de esta manera. Indicar el método de obtención de Al_2S_3 y de Cr_2S_3 .
854. ¿Cuál es la reacción del medio en las disoluciones: a) de Na_2S ; b) de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; c) de NaHS ?
855. ¿Qué propiedades acusa el sulfuro de hidrógeno durante su interacción con las disoluciones acuosas de KMnO_4 , H_2O_2 y NaOH ?
856. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{S} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{fundición}}$
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
 - $\text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{conc.}) \rightarrow$
857. Aducir ejemplos de reacciones de obtención de SO_2 las cuales: a) vienen acompañadas de variación del número de oxidación del azufre; b) no vienen acompañadas de variación del número de oxidación del azufre.
858. ¿Cuál es la reacción del medio en las disoluciones de Na_2SO_3 y NaHSO_3 ? Calcular el pH de una disolución 0,001 M de Na_2SO_3 .
859. Dar la característica de las propiedades de oxidación-reducción del dióxido de azufre y del ácido sulfuroso. Verificar la respuesta con ejemplos.

860. Completar las ecuaciones de las reacciones:



Señalar qué propiedades acusa en cada una de estas reacciones el dióxido de azufre o el ácido sulfuroso.

861. ¿Cuáles de los secantes enumerados pueden utilizarse para eliminar humedad a partir de SO_2 : H_2SO_4 (conc.), KOH (crist.), P_2O_5 (crist.), K_2CO_3 (crist.)?

862. ¿Cuántos litros de SO_2 tomado en las condiciones normales se deben dejar pasar a través de una disolución de $HClO_3$ para reducir 16,9 g de este compuesto a HCl?

863. ¿Qué propiedades: de oxidación o de reducción, acusa el ácido sulfuroso durante su interacción: a) con el magnesio; b) con el sulfuro de hidrógeno; c) con el yodo. ¿Cuál de los iones que entran en su composición condiciona estas propiedades en cada uno de los casos mencionados?

864. A través de 100 ml de una disolución 0,2 N de NaOH pasaron 448 ml de SO_2 (las condiciones son normales). ¿Qué sal se formó? Hallar su masa.

865. Escribir las ecuaciones de las reacciones de interacción del tiosulfato de sodio: a) con el cloro (cuando escasea y cuando está en exceso); b) con el yodo.

866. Escribir la ecuación de la reacción de obtención del tiosulfato de sodio. ¿Cuál es el número de oxidación del azufre en este compuesto? ¿Qué propiedades: de oxidación o de reducción, manifiesta el ion tiosulfato? Aducir ejemplos de reacciones.

867. Escribir las ecuaciones de las reacciones: a) del H_2SO_4 concentrado con el magnesio y la plata; b) del H_2SO_4 diluido con el hierro.

868. ¿Cuántos gramos de ácido sulfúrico se necesitan para disolver 50 g de mercurio? ¿Qué cantidad de éstos se consumirán para la oxidación del mercurio? ¿Se puede o no tomar para disolver el mercurio el ácido sulfúrico diluido?

869. ¿Será la misma o no la cantidad de ácido sulfúrico que se necesitará para disolver 40 g de níquel si en un caso se toma ácido concentrado, y en el otro, ácido diluido? ¿Qué masa de ácido sulfúrico se consumirá para la oxidación del níquel en cada caso?

870. El óleum se transporta en vagones cisterna de hierro. ¿Se puede o no sustituirlos por los de plomo? ¿Por qué el óleum no disuelve el hierro?

871. ¿Cuáles son las propiedades que permiten distinguir el sulfito de sodio del tiosulfato de sodio? Aducir las ecuaciones de las reacciones.

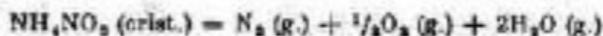
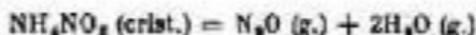
Preguntas para autocontrol

872. Indicar las sustancias cuyo contenido en el aire en cantidades considerables es incompatible con la presencia del ozono: a) SO_2 ; b) HF; c) H_2S ; d) CO_2 ; e) N_2 .
873. ¿Cuál es la relación entre los pH de las disoluciones isomolares de sulfuro (pH_1), seleniuro (pH_2) y telururo (pH_3) de sodio: a) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2 < \text{pH}_3$; b) $\text{pH}_1 = \text{pH}_2 = \text{pH}_3$; c) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2 > \text{pH}_3$?
874. ¿Cuáles de los sulfuros enumerados no se precipitan a partir de disoluciones acuosas mediante el sulfuro de hidrógeno: a) CuS ; b) CdS ; c) FeS ; d) Fe_2S_3 ; e) MnS ; f) HgS ; g) PbS ; h) Cr_2S_3 ; i) CaS ?
Debido a que en este caso: 1) no se alcanza el producto de solubilidad del sulfuro; 2) se desarrolla la hidrólisis completa del sulfuro que se forma; 3) el ion sulfuro reduce el catión.
875. ¿Cuáles de las sustancias enumeradas reaccionaron con el tiosulfato de sodio: a) HCl ; b) NaCl ; c) NaI ; d) I_2 ; e) KMnO_4 , si en este caso: 1) la sustancia inicial se decoloró; 2) se formó un precipitado; 3) se desprendió un gas?
876. ¿Cuál es la reacción del medio en la disolución de sulfuro de amonio: a) ácida; b) neutra; c) alcalina?
Debido a que: 1) se hidrolizan tanto el catión, como el anión de la sal; 2) el anión se hidroliza en mayor grado; 3) la constante de ionización del hidróxido de amonio es mayor que la del ion hidrosulfuro.
877. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reacciona el ácido sulfúrico concentrado: a) con CO_2 ; b) HCl ; c) P; d) BaCl_2 ; e) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; f) Hg; g) Pt; h) HI; i) NH_3 ?
En este caso el ácido sulfúrico acusa: 1) propiedades ácidas; 2) propiedades oxidantes; 3) no acusa ni las primeras ni las segundas propiedades.

5. Elementos del subgrupo del nitrógeno

878. Dar la característica comparativa de los átomos de los elementos del subgrupo del nitrógeno indicando: a) las configuraciones electrónicas; b) las posibilidades de valencia; c) los números de oxidación más característicos.
879. Describir la estructura electrónica de NH_3 , NH_4^+ , N_2O , HN_3 y HNO_3 . ¿Cuál es el número de oxidación del nitrógeno en cada uno de estos compuestos?

880. Aducir ejemplos de compuestos del nitrógeno en cuyas moléculas existen enlaces formados de acuerdo con el mecanismo dador-aceptor.
881. Describir la estructura electrónica de N_2 desde las posiciones del método de los enlaces de valencia y el de los orbitales moleculares.
882. Aducir ejemplos de reacciones en las cuales el nitrógeno interviene como oxidante y un ejemplo de reacción en que este elemento hace las veces de reductor.
883. La solubilidad de NH_4Cl y de $NaNO_3$ a $20^\circ C$ constituye 37,2 y 82,9 g en 100 g de agua, respectivamente. ¿Cuántos gramos de disoluciones saturadas de estas sales se deben mezclar para obtener, en caliente, 24 l de nitrógeno ($20^\circ C$ y presión atmosférica normal)?
884. ¿Qué compuestos del nitrógeno se obtienen por fijación directa del nitrógeno atmosférico? Escribir las reacciones de su obtención y señalar las condiciones de realización de estas reacciones.
885. ¿Cuántas toneladas de cianamida de calcio pueden obtenerse a partir de $3600 m^3$ de nitrógeno ($20^\circ C$ y presión atmosférica normal) al reaccionar éste con carburo cálcico si las pérdidas de nitrógeno constituyen un 40%?
886. Dar ejemplos de reacciones de adición, de sustitución de hidrógeno y de oxidación características para el amoníaco.
887. ¿Qué volumen de amoníaco (las condiciones son normales) se puede obtener tratando una sal de amonio con dos litros de una disolución 0,5 N de álcali?
888. ¿Se pueden utilizar como secantes del amoníaco gaseoso H_2SO_4 ó P_2O_5 ? Argumentar la respuesta.
889. Escribir las ecuaciones de las reacciones de descomposición térmica de las siguientes sales: $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl , $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, NH_4NO_2 .
890. El nitrato de amonio puede descomponerse por dos caminos:



¿Cuál de las reacciones señaladas es más probable y cuál es más exotérmica a $25^\circ C$? Verificar la respuesta con el cálculo de ΔG_{298}° y de ΔH_{298}° . ¿Cómo cambiará la probabilidad de transcurso de estas reacciones al aumentar las temperaturas?

891. ¿Qué propiedades posee el ácido nitrohídrico y sus sales? ¿Se puede obtener HN_3 por una reacción directa entre nitrógeno e hidrógeno? Argumentar la respuesta.
892. Completar las ecuaciones de las reacciones, señalando en cada una de éstas la función de HN_3 (ácida, oxidante, reductor)
- $\text{HN}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{MnSO}_4 +$
 - $\text{HN}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{I} + \text{I}_2$
 - $\text{HN}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{N}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$
 - $\text{HN}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
893. Calcular el pH de una disolución 0,1 N de NaN_3 y el grado de hidrólisis de la sal.
894. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{N}_2 +$
 - $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 +$
- ¿Cuál es la función de la hidracina en estas reacciones?
895. Caracterizar las propiedades de oxidación-reducción de la hidroxilamina y de sus sales y dar ejemplos de reacciones correspondientes.
896. Indicar los métodos de obtención de los óxidos de nitrógeno. ¿Por qué solamente el óxido de nitrógeno(II) puede obtenerse por síntesis directa a partir de N_2 y O_2 ? ¿Cuál es la razón de que, al reaccionar N_2 y O_2 , un rendimiento notable de NO se observa tan sólo a altas temperaturas?
897. Describir la estructura electrónica de la molécula de NO haciendo uso del método de los orbitales moleculares.
898. Describir las propiedades químicas de N_2O y NO . ¿A qué clase de óxidos pertenecen estos compuestos?
899. ¿Qué representa el gas perdo que se desprende al tratar metales con ácido nítrico concentrado? ¿De qué moléculas se forma dicho gas? ¿Por qué su coloración se intensifica con el aumento de la temperatura y se debilita con su disminución? ¿Obedecerá o no este gas la ley de Boyle—Mariotte si se le someta a la compresión a temperatura constante? Escribir las ecuaciones de las reacciones que se desarrollan al disolver este gas en agua y en una disolución de álcali.
900. ¿Por qué la molécula de NO , se dimeriza con facilidad, mientras que para SO_2 este proceso no es característico?
901. ¿Cuál es la reacción del medio en las disoluciones de NaNO_3 , NH_4NO_3 , NaNO_2 y NH_4NO_2 ? ¿Cuáles de las sales enumeradas en una disolución acidulada con ácido sulfúrico reaccionan: a) con el yoduro de potasio; b) con

- el permanganato de potasio? Escribir las ecuaciones de las reacciones que se desarrollan.
902. Escribir las ecuaciones de las reacciones del ácido nítrico con el cinc, mercurio, magnesio, cobre, azufre, carbono y yodo. ¿De qué depende la composición de los productos de reducción del ácido nítrico?
903. Escribir la ecuación de la reacción de desproporciónación de HNO_2 .
904. Indicar las reacciones químicas debido a las cuales a partir de sustancias naturales se obtiene hoy en día el ácido nítrico.
905. ¿Por qué al obtener el ácido nítrico a partir del nitrato sódico (nitro de Chile) es necesario emplear ácido sulfúrico concentrado, y en cuanto al nitro, tomarlo en forma de sustancia sólida? ¿Por qué no se puede calentar fuertemente la mezcla reaccionante?
906. ¿Cuál es la estabilidad térmica de los nitratos y nitritos? ¿Qué ocurre durante el calentamiento de las siguientes sales: NaNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , NaNO_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, AgNO_2 y NH_4NO_2 ? Escribir las ecuaciones de las reacciones que proceden.
907. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{NO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 - $\text{NO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{P} + \text{HNO}_3 (\text{conc.}) \rightarrow$
 - $\text{Zn} + \text{NaNO}_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{fundición}}$
 - $\text{Zn} + \text{NaNO}_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{disolución}}$
 - $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 (\text{conc.}) \rightarrow$
908. ¿Qué se denomina agua regia? ¿Qué propiedades posee ésta? Escribir la ecuación de la reacción del agua regia con el oro.
909. Es necesario disolver cierta cantidad de cobre en el ácido nítrico. ¿En qué caso será menor el consumo de ácido nítrico: al utilizar una disolución al 90% o al 35% (en masa) de HNO_3 ?
910. ¿Cómo obtener NH_4NO_3 utilizando como sustancias iniciales el nitrógeno atmosférico y el agua?
911. ¿Cómo se obtiene en la industria el fósforo? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.
912. Señalar las modificaciones alotrópicas del fósforo y las diferencias en sus propiedades. ¿Se conservan o no estas diferencias al pasar el fósforo al estado gaseoso? ¿Cómo se puede demostrar que el fósforo blanco y rojo no son sino modificaciones alotrópicas de un mismo elemento?

913. A 800°C la densidad del vapor de fósforo respecto al aire constituye 4,27, y a 1500°C ésta disminuye dos veces. ¿De cuántos átomos consta la molécula de fósforo a las temperaturas mencionadas?
914. ¿Qué cantidad de calor se libera durante la transformación de 1 t de fósforo blanco en rojo si el calor de transición constituye 16,73 kJ por 1 mol de átomos?
915. Dar los nombres y las fórmulas de las sales amónicas del ácido ortofosfórico. ¿Por qué el amoniaco puede obtenerse a partir de éstas por calentamiento directo, mientras que para obtener el amoniaco a partir de cloruro de amonio este último se debe mezclar previamente con cal apagada o con un álcali?
916. ¿Qué compuestos forma el fósforo con el hidrógeno. Señalar los métodos de su obtención. Comparar sus propiedades con las de los compuestos análogos del nitrógeno.
917. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $P + Cl_2 \rightarrow$
 - $P + HNO_3 \text{ (conc.)} \rightarrow$
 - $P + Mg \rightarrow$
 - $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 +$
 - $Mg_3P_2 + HCl \rightarrow$
918. Caracterizar el comportamiento del óxido de fósforo (III) respecto al agua: a) en frío; b) en caliente.
919. ¿Cómo obtener el ácido ortofosfórico a partir de: a) fósforo libre; b) ortofosfato de calcio? ¿Qué masa de ortofosfato de calcio se necesitará para la obtención de 250 g de H_3PO_4 ?
920. ¿Por qué no se puede precipitar el ortofosfato de plata en un medio fuertemente ácido o fuertemente alcalino?
921. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $H_3PO_3 + FeCl_3 + HCl \rightarrow H_2PO_3 +$
 - $H_3PO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow$
 - $H_3PO_3 \rightarrow PH_3 +$
 - $H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag +$
922. Indicar el método de obtención de la arsenamina (hidruro de arsénico) y la estibamina (hidruro de antimonio). ¿Cómo se producen los espejos de arsénico y de antimonio?
923. ¿Qué compuesto del arsénico se obtendrá al tratar As_2O_3 con ácido sulfúrico diluido y cinc. Escribir la ecuación de la reacción.
924. Comparar las propiedades físicas y químicas de los compuestos hidrogenados de los elementos del subgrupo del

nitrógeno, señalando cómo varían: a) las temperaturas de ebullición y de fusión; b) la estabilidad térmica; c) las propiedades de oxidación-reducción; d) las propiedades ácido-básicas. Nombrar las causas que provocan estas variaciones.

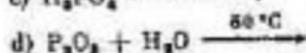
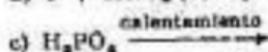
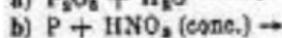
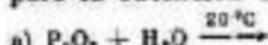
925. ¿Cómo varían las propiedades ácido-básicas en la serie de hidróxidos de arsénico(III), antimonio(III) y bismuto(III)? ¿Cómo separar uno del otro $Sb(OH)_3$ y $Bi(OH)_3$, poco solubles?
926. ¿Por qué la disolución de $SbCl_3$ se enturbia al diluirla con agua? ¿Cómo volver a hacerla transparente sin recurrir a la filtración? Escribir las ecuaciones moleculares y iónicas de las reacciones que proceden.
927. ¿Qué sustancias se forman al tratar As_2O_3 con HNO_3 concentrado? Escribir la ecuación de la reacción.
928. ¿Qué sustancias se denominan tioácidos? Expresar por medio de ecuaciones iónicas las reacciones de obtención de las sales amónicas de los ácidos tioarsenioso y tioantimónico.
929. La mezcla de sulfuros As_2S_3 , Sb_2S_3 y Bi_2S_3 se ve tratada con una disolución de sulfuro de sodio. ¿Qué sulfuro quedó sin disolver? Escribir las ecuaciones de las reacciones de disolución de los sulfuros.
930. Escribir las ecuaciones de las reacciones consecutivas con cuya ayuda se pueden obtener: a) el tioantimonito de sodio a partir de $SbCl_5$; b) el tioarseniato a partir de Na_3AsO_4 .
931. El bismuto se disuelve fácilmente en el ácido nítrico diluido, pero no se disuelve en el ácido clorhídrico y en el sulfúrico diluido. ¿Qué conclusión se puede sacar, basándose en este hecho, respecto a la posición del bismuto en la serie electromotriz?
932. ¿Cómo se puede obtener el bismutato de sodio? ¿Qué propiedades posee este compuesto? Escribir la ecuación de la reacción de interacción del bismutato de sodio con el nitrato de manganeso(II) en medio nítrico.
933. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $SbCl_3 + HCl + Zn \rightarrow$
 - $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_2AsO_4 +$
 - $Sb_2S_3 + HNO_3$ (conc.) \rightarrow
 - $As_2S_3 + (NH_4)_2S \rightarrow$
 - $Sb_2S_3 + (NH_4)_2S \rightarrow$
 - $BiCl_3 + K_2SnO_3 + KOH \rightarrow Bi +$
 - $Bi(OH)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow KBiO_3 +$
 - $NaBiO_3 + Mn(NO_2)_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 +$

Preguntas para autocontrol

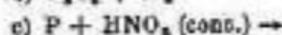
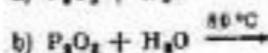
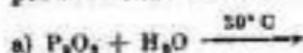
934. ¿Cuáles de las moléculas enumeradas son paramagnéticas: a) NO; b) NO₂; c) N₂O₃; d) N₂O₄; e) N₂O₅; f) N₂O? Debido a que: 1) el cloro es oxidante; 2) el nitrógeno posee un par de electrones no compartido; 3) la molécula es paramagnética y el nitrógeno es tetravalente; 4) la molécula es paramagnética y la covalencia del nitrógeno es menor que cuatro; 5) la molécula es diamagnética y la covalencia del nitrógeno es menor que cuatro.
935. ¿Cuáles de los compuestos enumerados pueden adicionar cloro: a) NO₂; b) NH₃; c) NO; d) NH₂OH? Debido a que: 1) el cloro es oxidante; 2) el nitrógeno tiene un par de electrones no compartido; 3) la molécula es paramagnética, y el nitrógeno es tetravalente; 4) la molécula es paramagnética, y la covalencia del nitrógeno es menor que cuatro; 5) la molécula es diamagnética, y la covalencia del nitrógeno es menor que cuatro.
936. ¿Cuáles de los compuestos enumerados son capaces de realizar la reacción de dimerización: a) NO₂; b) NOCl; c) N₂H₄; d) N₂O? Debido a que: 1) el grado de oxidación del nitrógeno en este compuesto no es máximo; 2) el nitrógeno tiene un par no compartido de electrones; 3) la molécula es paramagnética.
937. ¿Para cuáles de las sustancias enumeradas son características las reacciones de oxidación-reducción intramolecular: a) KNO₂; b) KNO₃; c) (NH₄)₂Cr₂O₇; d) (NH₄)₂PO₄? Debido a que: 1) en la sustancia dada el nitrógeno acusa una dualidad oxidante-reductora; 2) durante la descomposición se desprenden productos gaseosos; 3) en la molécula, además del átomo de nitrógeno oxidante, está presente el átomo reductor; 4) en la molécula, además del átomo de nitrógeno reductor, está presente el átomo oxidante.
938. ¿Cuál es la reacción del medio en la disolución de cloruro de hidroxilamonio: a) ácida; b) neutra; c) alcalina? Debido a que: 1) en la composición de la molécula entra el grupo OH; 2) tiene lugar la hidrólisis de la sal; 3) el nitrógeno en este compuesto es tetravalente y no adiciona el ion hidrógeno.
939. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reacciona el ácido nítrico concentrado: a) con P₂O₅; b) HCl; c) Cl₂; d) I₂; e) CaO; f) Cu; g) Al; h) CO₂; i) HPO₃?

En este caso el ácido nítrico acusa: 1) propiedades ácidas; 2) propiedades oxidantes; 3) no acusa ni unas ni otras propiedades.

940. ¿Cuáles de las reacciones enumeradas pueden utilizarse para la obtención del ácido metafosfórico?



941. ¿Cuáles de las reacciones enumeradas pueden utilizarse para la obtención del ácido fosfórico?



942. ¿Qué relación de los pH de las disoluciones de sales $SbCl_5(pH_1)$ y $BiCl_3(pH_2)$ de igual concentración molar es válida: a) $pH_1 < pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 > pH_2$? Debido a que: 1) el grado de hidrólisis depende de la concentración de la disolución; 2) la sal formada por la base más débil se hidroliza en mayor grado.

6. Carbono y silicio

943. Caracterizar las modificaciones alotrópicas del carbono y señalar la causa de la diferencia en sus propiedades.
944. ¿Qué tipos de hibridación de los orbitales atómicos son característicos para el carbono? Describir desde las posiciones del método del enlace de valencia la estructura de las moléculas de CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 y C_2H_2 .
945. Caracterizar las propiedades físicas y químicas del dióxido de carbono y, los campos de su utilización práctica. Escribir las ecuaciones de las reacciones de interacción del CO_2 con la disolución de álcali con escasez de CO_2 y con su exceso.
946. ¿Qué equilibrios se establecen en la disolución acuosa de CO_2 ? ¿Cómo influye el aumento de la temperatura de la disolución en el desplazamiento de estos equilibrios? ¿Es posible preparar una disolución 1 N de ácido carbónico?
947. ¿Es posible obtener una disolución neutra añadiendo a la disolución de ácido carbónico una cantidad estrictamente equivalente de álcali? Argumentar la respuesta.

948. ¿Por qué en la obtención del dióxido de carbono a partir de mármol se trata con el ácido clorhídrico y no con el sulfúrico? ¿Qué volumen de CO_2 (las condiciones son normales) se puede obtener a partir de 1 kg de mármol que contiene un 96% (en masa) de CaCO_3 ?
949. Escribir las ecuaciones moleculares e iónicas de la hidrólisis de Na_2CO_3 , KHCO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Indicar la reacción del medio.
950. Calcular el pH de una disolución 0,01 M de carbonato de potasio.
951. Para obtener el carbonato sódico (sosa) la disolución de NaOH se dividió en dos porciones iguales, una de éstas se saturó de CO_2 y, después, se mezcló con otra porción. ¿Qué sustancia se formó después de saturar la primera porción? ¿Qué reacción tuvo lugar al mezclar la primera porción con la segunda? Escribir las ecuaciones de las reacciones.
952. ¿De qué modo, por vía química, se puede liberar el CO_2 de la impureza de SO_2 ?
953. ¿De qué modo se obtiene el carbonato sódico (sosa) por el método del amoníaco? ¿Tiene importancia o no el orden de saturación de la disolución (¿qué disolución?) con el dióxido de carbono y amoníaco? Es posible obtener, empleando un método análogo, el carbonato potásico (potasa)? Argumentar la respuesta.
954. ¿Qué volumen de CO_2 (las condiciones son normales) se puede obtener a partir de 210 g de NaHCO_3 : a) por calcinación; b) por tratamiento con un ácido?
955. Describir las propiedades del óxido de carbono(II) señalado: a) la estructura electrónica de la molécula desde las posiciones del método del enlace de valencia y el de los orbitales moleculares; b) el comportamiento respecto al agua y a las disoluciones acuosas de ácidos y álcalis; c) las propiedades de oxidación-reducción.
956. ¿En qué casos durante la combustión del carbón se forma CO ? ¿Por qué a medida que se debilita la incandescencia de las ascuas disminuye el peligro de aparición del tifo del carbón cuando se cierra la portezuela de la estufa? Para argumentar la respuesta hacer uso de los datos de la tabla 5 del Apéndice.
957. Basándose en ΔH° de formación de CO_2 , CO y vapor de agua, demostrar que el proceso de obtención del gas de generador es exotérmico y el del gas de agua endotérmico.
958. El carburo de calcio se obtiene de acuerdo con el esquema $\text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Calcular la masa de CaO

- necesaria para obtener 6,4 t de CaC_2 . ¿Qué volumen de CO se forma en este caso (las condiciones son normales)?
959. Indicar la composición y las propiedades del ácido cianhídrico. ¿Por qué las sales de este ácido es necesario conservar en recipientes densamente cerrados? Ilustrar la respuesta con ecuaciones de las reacciones.
960. Dar una breve característica del silicio señalando: a) la estructura electrónica del átomo y sus posibilidades de valencia; b) las propiedades químicas del silicio libre.
961. Caracterizar las propiedades físicas y químicas del dióxido de silicio, así como su comportamiento respecto al agua, a los ácidos y álcalis.
962. ¿En qué dirección y debido a qué causa tendrá lugar el desplazamiento de los equilibrios: a) durante la saturación con dióxido de carbono de una disolución acuosa de silicato sódico; b) durante la calcinación de la mezcla de Na_2CO_3 y de SiO_2 ?
963. ¿Qué ácido no se puede conservar ni en vasos de vidrio común ni en los de vidrio de cuarzo? ¿Cuán es la razón de ello?
964. Escribir las ecuaciones de la hidrólisis de los halogenuros de silicio. ¿En qué consiste la particularidad de la hidrólisis de SiF_4 ? ¿Puede o no desarrollarse la hidrólisis de CCl_4 de acuerdo con este esquema? Argumentar la respuesta.
965. Escribir la ecuación de la hidrólisis de Na_2SiO_3 . ¿Cómo cambiará el grado de hidrólisis de Na_2SiO_3 al añadir a la disolución cloruro de amonio?

Preguntas para autocontrol

966. ¿Por medio de qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del carbono se puede describir la estructura de la molécula de CO_2 : a) sp ; b) sp^2 ; c) sp^3 ; d) la hibridación no tiene lugar?
Debido a que: 1) la covalencia del carbono en este compuesto es igual a cuatro; 2) la molécula es apolar; 3) el orden del enlace carbono—oxígeno es mayor que la unidad.
967. ¿Cuáles de los gases enumerados, al dejarlos pasar a través de la disolución de álcali, entran en reacción con éste: a) CO; b) CO_2 ; c) HCN; d) CF_4 ?

7. Metales del primer grupo del sistema periódico

968. ¿Cómo varían los radios y los potenciales de ionización de los átomos de metales alcalinos con el crecimiento del número atómico de los elementos? Dar la explicación de

las regularidades observadas basándose en la estructura electrónica de los átomos.

969. ¿Cómo se puede explicar el diferente orden en la disposición de los metales alcalinos en la serie electromotriz y en el sistema periódico?
970. ¿Cómo y por qué varían las propiedades básicas en la serie $\text{LiOH}-\text{CsOH}$?
971. ¿Cómo se pueden explicar las diferencias en las propiedades de los elementos de los subgrupos principal y secundario del grupo I?
972. ¿Por qué el radio del ion Cu^+ es menor que el del ion K^+ ? ¿Cuál de estos iones posee mayor capacidad de polarización?
973. ¿En qué el método electrolítico de obtención de metales alcalinos se diferencia del método electrolítico de obtención de álcalis cáusticos? ¿Qué procesos electroquímicos tienen lugar en uno y en otro caso?
974. ¿De qué manera, por medio del electrólisis, a partir de las disoluciones de cloruro de potasio obtener el hidróxido, el hipoclorito y el clorato potásicos? Escribir las ecuaciones de las reacciones que se desarrollan.
975. El hidróxido de sodio que está en venta, con frecuencia, contiene como impureza una cantidad considerable de sosa. ¿Cómo detectar esta impureza? ¿Cómo liberar de esta impureza la disolución de NaOH ? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes?
976. Al reaccionar 10 g de amalgama de sodio con agua se obtuvo una disolución de álcali. Para neutralizar esta disolución se necesitaron 50 ml de disolución 0,5 N de ácido. Determinar el tanto por ciento (en masa) de sodio en la amalgama.
977. A partir de una muestra pesada de la mezcla de KCl y NaCl cuya masa total es de 0,1225 g se obtuvo el precipitado de AgCl de 0,2850 g de masa. Calcular el tanto por ciento (en masa) de KCl y NaCl en la mezcla.
978. Escribir las ecuaciones de las reacciones de obtención, a partir del carbonato de sodio: a) de silicato de sodio; b) de acetato de sodio; c) de nitrato de sodio; d) de hidrosulfato de sodio; e) de sulfito de sodio.
979. Durante la descomposición de KClO_3 , se obtuvieron 3,36 l de oxígeno (las condiciones son normales). ¿Qué cantidad de calor se liberó en este caso?
980. ¿Qué volumen de hidrógeno medido a 25°C y la presión de 755 mm de Hg (100,7 kPa) se desprenderá al reaccionar con agua 1 g de aleación compuesta por 30% (en masa) de potasio y 70% (en masa) de sodio?

984. Calcular la cantidad de calor que se liberará a la temperatura de 25°C al reaccionar 8 g de hidruro de sodio con agua. Las entalpías tipo de formación de NaH y de NaOH se deben tomar iguales a -56,4 y -425,6 kJ/mol, respectivamente.
982. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{Na}_2\text{O}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{Li}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{K} + \text{O}_2 \text{ (exceso)} \rightarrow$
 - $\text{KNO}_3 \xrightarrow{\text{calentamiento}}$
983. Nombrar las aleaciones más importantes de cobre, señalando su composición aproximada.
984. Escribir las ecuaciones de las reacciones del cobre con el ácido nítrico diluido (1 : 2) y concentrado. ¿Por qué el cobre no se disuelve en ácido clorhídrico?
985. ¿Cómo interaccionan las sales de cobre con las disoluciones de álcalis y de hidróxido de amonio?
986. ¿Qué procesos se desarrollan durante la electrólisis de las disoluciones de sulfato de cobre: a) con electrodos de cobre; b) con los de platino?
987. ¿En qué consiste el proceso de refinación del cobre? ¿Qué ocurre en este caso con las impurezas de metales más activos (Zn, Ni) y menos activos (Ag, Hg) contenidas en el cobre bruto?
988. Escribir las ecuaciones de las reacciones de disolución del hidróxido de cobre en ácido y en disolución de amoníaco.
989. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
 - $\text{AgBr} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (exceso)} \rightarrow$
 - $\text{Cu} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
990. Por qué el amoniato de plata es inestable en medios ácidos?
991. ¿Cómo se puede explicar el hecho de que al tratar con el cloruro de sodio una disolución de la sal $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ no se forma el precipitado de cloruro de plata, mientras que el sulfuro de sodio produce con la misma disolución el precipitado de Ag_2S ?
992. Explicar por qué AgCl , AgBr y AgI se disuelven bien en la disolución de KCN, en tanto que en la disolución de amoníaco sólo se disuelven AgCl y AgBr .

993. Completar las ecuaciones de las reacciones:

- a) $\text{Au}(\text{OH})_3 + \text{HCl (conc.)} \rightarrow$
- b) $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- c) $\text{AuCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- d) $\text{Au} + \text{NaCN} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- e) $\text{Au} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H[AuCl}_4] +$

994. ¿En cuál de los compuestos —KCl o AgCl— el enlace químico reviste el carácter más covalente? ¿Cómo se puede explicar este hecho?

995. Se disolvió en ácido nítrico un pedacito de moneda de plata de 0,300 g de masa, de la disolución obtenida precipitó la plata en forma de AgCl. La masa del precipitado, después de lavar y secarlo, resultó igual a 0,199 g. Hallar el tanto por ciento (en masa) de plata contenida en la moneda?

996. Durante el análisis, a partir de una muestra pesada de latón de 1,6645 g de masa se obtuvieron 1,3488 g de $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ y 0,0840 g de SnO_2 . Calcular la fracción molar de cobre, estaño y cinc en la muestra analizada.

Preguntas para autocontrol

997. ¿Cuáles de los compuestos enumerados reaccionan con la disolución de amoníaco: a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; b) AgCl; c) AgI?

998. ¿Cuál es la reacción del medio en la disolución de carbonato de potasio: a) ácida; b) neutra; c) alcalina?

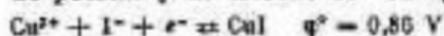
999. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reacciona el HNO_3 concentrado: a) NaOH; b) CaO; c) Ag; d) KCl? En este caso el ácido nítrico manifiesta: 1) propiedades ácidas; 2) propiedades oxidantes.

1000. ¿Cuál es la relación entre los pH de las disoluciones isomolares de $\text{NaHSO}_3(\text{pH}_1)$ y $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{pH}_2)$: a) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$; b) $\text{pH}_1 = \text{pH}_2$; c) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$?

1001. ¿Cuáles de las sustancias mencionadas, al añadirías, intensificarán la hidrólisis del carbonato de sodio: a) NaOH; b) ZnCl_2 ; c) H_2O ; d) K_2S ?

1002. Durante la electrólisis de la disolución acuosa de NaOH en el ánodo se desprendieron 2,8 l de oxígeno (las condiciones son normales). ¿Qué cantidad de hidrógeno se desprenderá en el cátodo: a) 2,8 l; b) 5,6 l; c) 11,2 l; d) 22,4 l?

1003. ¿Cuáles son los productos de la reacción del yoduro de potasio y de cloruro de cobre(II) si



- a) CuI_2 y Cl_2 ; b) CuI_2 y KCl ; c) CuI y Cl_2 ; d) CuI e I_2 ;
e) la reacción es imposible.

8. Metales del segundo grupo del sistema periódico. Dureza del agua

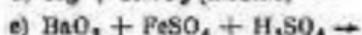
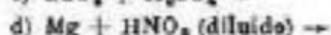
1004. Analizar las particularidades de la estructura de los átomos de los elementos del grupo II. ¿Cómo varía el primer potencial de ionización con el aumento del número atómico de los elementos en los subgrupos principal y secundario?
1005. ¿Por qué el primer potencial de ionización del átomo de berilio (9,32 V) es más alto que el del átomo de litio (5,39 V), mientras que el segundo potencial de ionización (18,21 V) es más bajo que el del átomo de litio (75,64 V)?
1006. ¿Cómo y por qué varían las propiedades básicas de los hidróxidos de metales del subgrupo principal del grupo II en la serie $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$?
1007. ¿En qué se revela el parecido de las propiedades químicas del berilio y del aluminio? ¿Cómo se explica este parecido?
1008. Describir la estructura electrónica y la geométrica de la molécula de BeCl_2 . ¿En qué estado de hibridación se encuentra el átomo de berilio en esta molécula? ¿Cómo cambiará el tipo de hibridación durante la transición de BeCl_2 al estado sólido?
1009. Escribir las fórmulas del tetrahidroxiberilato de potasio y de tetrafluoroberilato de sodio. ¿Cómo se pueden obtener estos compuestos?
1010. ¿Es estable o no el calcio en la atmósfera de oxígeno, flúor, nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua? Fundamentar la respuesta mediante el cálculo de la variación de la función de Gibbs en los procesos correspondientes.
1011. ¿Es posible obtener el calcio por reducción de su óxido con aluminio? Fundamentar la respuesta calculando la función de Gibbs de la reacción.
1012. Escribir las ecuaciones de las reacciones del hidruro de calcio con: a) el oxígeno; b) el agua.

1013. Calcular ΔG_{298}° de la reacción de combustión del magnesio en el dióxido de carbono. ¿Es posible el desarrollo espontáneo de esta reacción?
1014. ¿Qué productos se forman durante la combustión del magnesio en el aire? Escribir las ecuaciones de sus reacciones con agua.
1015. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice calcular qué cantidad de calor se libera al apagar 1 kg de cal.
1016. ¿El desarrollo de cuál de las dos reacciones posibles



es más probable durante la interacción del magnesio con N_2O ? Fundamentar la respuesta con el cálculo correspondiente.

1017. Al calcinar 30 g de hidrato cristalino de sulfato de calcio se desprenden 6,28 g de agua. ¿Cuál es la fórmula del hidrato cristalino?
1018. Al disolver en un ácido 5 g de CaO que contenía la impureza de $CaCO_3$ se desprendieron 140 ml de gas medido en las condiciones normales. ¿Qué porcentaje de $CaCO_3$ (en masa) contenía la pesada inicial?
1019. Completar las ecuaciones de las reacciones:



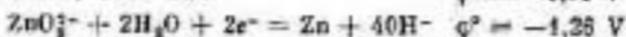
1020. Aducir ecuaciones de las reacciones que evidencian el carácter anfótero de los hidróxidos de berilio y cinc.
1021. Comparar la actitud de cinc, cadmio y mercurio respecto a los ácidos diluidos y concentrados: a) al ácido clorhídrico; b) al ácido sulfúrico; c) al ácido nítrico. Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.
1022. ¿Qué ocurre al tratar los hidróxidos de cinc y cadmio con disoluciones: a) de álcali; b) de amoníaco?
1023. Al calcinar 1,56 g de mezcla de carbonato de cinc con óxido de cinc se obtuvieron 1,34 g de óxido de cinc. Calcular la composición de la mezcla inicial (en tanto por ciento en masa).
1024. Hallar la cantidad de calor que se absorberá al reducir con grafito 1 kg de óxido de cinc. Despreciar la dependencia de la entalpía de reacción respecto a la temperatura.

1025. Un pedacito de latón fue disuelto en ácido nítrico. La disolución obtenida se dividió en dos partes: se añadieron a una un exceso de amoníaco, y a la otra, un exceso de álcali. Tratándose de ambos casos, ¿dónde se encuentran el cinc y el cobre: en la disolución o en el precipitado, y en forma de qué compuestos?
1026. El mercurio metálico, con frecuencia, contiene impurezas de metales «no nobles»: de cinc, estaño y plomo. Para eliminarlos el mercurio se trata con la disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. ¿En qué se basa este procedimiento de purificación del mercurio?
1027. ¿Cómo se puede explicar la pequeña disociación del cloruro de mercurio(II) en la disolución?
1028. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{Zn} + \text{NaOH} \rightarrow$
 - $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 +$
 - $\text{Hg} + \text{HNO}_3 \text{ (exceso)} \rightarrow$
 - $\text{Hg} \text{ (exceso)} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 - $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
 - $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \text{ (exceso)} \rightarrow$
1029. ¿La presencia de qué sales en el agua natural condiciona su dureza? ¿Qué reacciones químicas se desarrollan al añadir al agua dura: a) Na_2CO_3 ; b) NaOH ; c) $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Analizar los casos de dureza permanente y temporal.
1030. ¿Cuántos gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es necesario añadir a 1000 l de agua para eliminar la dureza temporal igual a 2,86 mequiv./l?
1031. Calcular la dureza temporal del agua si se conoce que para la reacción con el hidrocarbonato contenido en 100 ml de esta agua se necesitaron 5 ml de una disolución 0,1 N de HCl.
1032. ¿A qué es igual la dureza temporal del agua, 1 l de la cual contiene 0,146 g de hidrocarbonato de magnesio?
1033. La dureza del agua que contiene solamente el hidrocarbonato de calcio es igual a 1,785 mequiv./l. Determinar la masa del hidrocarbonato en 1 l de agua.
1034. ¿Qué cantidad de carbonato de sodio debe añadirse a 5 l de agua para eliminar la dureza total igual a 4,60 mequiv./l?
1035. 1 l de agua contiene 38 mg de iones Mg^{2+} y 108 mg de iones Ca^{2+} . Calcular la dureza total del agua.
1036. Al hervir 250 ml de agua que contenía hidrocarbonato de calcio se formó un precipitado de 3,5 kg de masa. ¿A qué es igual la dureza del agua?

1037. ¿En qué consiste el método de intercambio iónico de eliminación de la dureza del agua?

Preguntas para autocontrol

1038. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reaccionará el ácido clorhídrico: a) Zn; b) Hg; c) HgS; d) Cd(OH)₂; e) Zn(NO₃)₂; f) Zn(OH)₂?
1039. ¿Con cuáles de los compuestos enumerados reacciona Zn(OH)₂: a) NaCl; b) H₂SO₄; c) NH₄OH; d) KOH; e) Fe(OH)₃?
1040. ¿En qué disoluciones resultan más expresas las propiedades reductoras del cinc, si



a) en ácidas; b) en alcalinas?

1041. Los valores de los potenciales normales de electrodo de los sistemas Zn/Zn²⁺ y Cd/Cd²⁺ son iguales a -0,76 V y -0,40 V, respectivamente. ¿Qué reacción se verifica espontáneamente en una pila galvánica de cadmio y cinc: a) Zn + Cd²⁺ = Cd + Zn²⁺; b) Cd + Zn²⁺ = Zn + Cd²⁺?
1042. En una pila galvánica se desarrolla espontáneamente la reacción Fe + Cd²⁺ → Cd + Fe²⁺. ¿Cuál de los electrodos sirve de ánodo: a) de hierro; b) de cadmio?
1043. Basándose en la posición de Mg y Be en el sistema periódico señalar qué relación entre las constantes de hidrólisis de las sales MgCl₂ y BeCl₂ es válida: a) K_{MgCl₂} > K_{BeCl₂}; b) K_{MgCl₂} = K_{BeCl₂}; c) K_{MgCl₂} < K_{BeCl₂}.

9. Elementos del tercer grupo del sistema periódico

1044. Examinar las particularidades de la estructura de los átomos de los elementos del subgrupo principal del grupo III. ¿Qué estados de valencia son característicos para estos elementos? ¿Cómo varían sus propiedades con el crecimiento del número atómico del elemento?
1045. ¿En qué se manifiesta y cómo se explica el parecido de las propiedades químicas del boro y del silicio?
1046. Describir la estructura electrónica del diborano. ¿Son iguales o no las propiedades de todos los átomos de hidrógeno que entran en la composición de la molécula de B₂H₆? Argumentar la respuesta.
1047. ¿Qué modificaciones experimenta el ácido ortobórico al calentarlo? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.

1048. Escribir las fórmulas del metaborato, tetraborato y boruro de sodio.
1049. ¿Por qué el aluminio desplaza el hidrógeno a partir del agua solamente al añadir un álcali? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.
1050. Escribir las ecuaciones de las reacciones del sulfato de aluminio con las disoluciones: a) de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; b) de Na_2CO_3 ; c) de KOH (en exceso).
1051. ¿Qué masa de nitruro de aluminio es necesaria para la obtención de 3 l de amoníaco (las condiciones son normales)?
1052. ¿Cuál es la diferencia en la acción del exceso de disoluciones acuosas de NH_3 y NaOH sobre la disolución de AlCl_3 ? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.
1053. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice establecer si es posible el desarrollo espontáneo de la reacción $4\text{Al} + 3\text{CO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$.
1054. Durante el funcionamiento de la pila galvánica $\text{Al} | \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 || \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 | \text{Cr}$
31,2 g de cromo se redujeron a metal libre. Determinar cuánto disminuyó la masa del electrodo de aluminio.
1055. Comparar las masas del hidruro de calcio y del aluminio metálico que se necesitan para la obtención de 50 l de hidrógeno.
1056. ¿De qué modo, a partir de alumbre de aluminio y amonio, se pueden obtener: a) el hidróxido de aluminio; b) el sulfato de bario; c) el aluminato de potasio? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.
1057. Completar las ecuaciones de las reacciones:
a) $\text{B} + \text{HNO}_3 (\text{conc.}) \rightarrow$
b) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
c) $\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
d) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
e) $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
f) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
1058. ¿Qué números de oxidación son característicos para los elementos del subgrupo del galio? ¿Qué número de oxidación tienen los compuestos más estables de galio e indio y qué, los de talio?
1059. ¿Cómo se explica la propensión de las moléculas de halogenuros de aluminio a la dimerización?
1060. Calcular la solubilidad de Tl_2CrO_4 si a 20°C el valor del producto de solubilidad de esta sal es igual a $9,8 \cdot 10^{-12}$.

1061. ¿Cómo se explica el parecido de las propiedades químicas de los lantánidos?
1062. ¿Qué es la contracción lantánida? ¿Cómo influye ésta en las propiedades de los elementos d del sexto período?

Preguntas para autocontrol

1063. ¿Puede tener lugar la reacción entre BF_3 y NH_3 ; a) puede; b) no puede?
Debido a que: 1) en la molécula de NH_3 la capa electrónica exterior del átomo de nitrógeno está llena totalmente de electrones; 2) entre las moléculas de NH_3 y BF_3 es posible la formación del enlace de acuerdo con el mecanismo dador-aceptor.
1064. ¿Con cuáles de los compuestos enumerados a continuación reaccionará KOH : a) H_2BO_3 ; b) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; c) Al_2O_3 ; d) AlCl_3 ; e) $\text{Ga}(\text{OH})_3$?
1065. ¿Qué sustancias, al añadirles, intensificarán la hidrólisis de AlCl_3 : a) H_2SO_4 ; b) ZnCl_2 ; c) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; d) Zn ?
1066. ¿Qué productos se forman durante la reacción de AlCl_3 y Na_2CO_3 en disolución acuosa: a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ y CO_2 ; b) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ y NaCl ?
1067. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas a continuación reaccionará el HNO_3 concentrado: a) B; b) Al; c) $\text{Al}(\text{OH})_3$; d) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$?

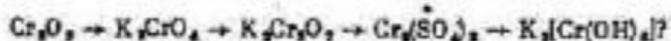
10. Metales de los grupos cuarto, quinto, sexto y séptimo del sistema periódico

1068. Caracterizar la actitud del plomo respecto al aire, agua y ácidos. ¿Por qué el plomo no se disuelve en ácidos clorhídrico y sulfúrico diluidos, aunque en la serie electrotróica se dispone ante el hidrógeno.
1069. Nombrar los óxidos de germanio, de estaño y de plomo. ¿Cómo varían las propiedades ácido-básicas de los hidróxidos en las series $\text{Ge}(\text{OH})_2$ — $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y $\text{Ge}(\text{OH})_4$ — $\text{Pb}(\text{OH})_4$?
1070. ¿Cómo varían las propiedades de oxidación-reducción de los compuestos en las series $\text{Ge}(\text{II})$ — $\text{Pb}(\text{II})$ y $\text{Ge}(\text{IV})$ — $\text{Pb}(\text{IV})$?
1071. La aleación de plomo y estaño se calentó con HNO_3 concentrado hasta cesar la reacción. El precipitado no disuelto fue filtrado, desecado y calcinado. ¿Cuál es la composición del residuo? ¿Qué se encuentra en la disolución?
1072. ¿Por qué los óxidos de plomo Pb_2O_3 y Pb_3O_4 se denominan mixtos? Indicar los números de valencia o de oxidación del plomo en estos óxidos.

1073. ¿Por qué al preparar la disolución de SnCl_2 el agua se acidula con ácido clorhídrico?
1074. ¿Cómo obtener, a partir del estaño metálico, el tioestannato de sodio?
1075. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice y basándose en el análisis del proceso $2\text{MO} + \text{O}_2 = 2\text{MO}_2$ hacer la conclusión acerca de la estabilidad relativa de los distintos estados de oxidación del estaño y del plomo.
1076. ¿Cómo se obtienen los ácidos α -estánnico y β -estánnico? ¿Cuáles son las diferencias en sus propiedades?
1077. Escribir las fórmulas del tetrahidroxiestannato(II), hexahidroxiestannato(IV), hexahidroxiplumbato(IV), hexahidroxiplumbato(II) y tioestannato de sodio. ¿Cómo se pueden obtener estos compuestos?
1078. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{Ge} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 - $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 - $\text{Sb} + \text{KOH} \rightarrow$
 - $\text{Pb} + \text{KOH} \rightarrow$
 - $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
1079. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{Pb}_2\text{O}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$
 - $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{Pb}_2\text{O}_4 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 - $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
1080. Escribir las ecuaciones de las reacciones que se verifican en los electrodos del acumulador de plomo durante su carga y descarga.
1081. Comparar las propiedades de los elementos del subgrupo del vanadio con las de los elementos: a) del subgrupo principal del grupo V; b) del subgrupo del titanio; c) del subgrupo del cromo.
1082. ¿Cómo se puede explicar la proximidad de los radios atómicos del niobio y del tantalio; del molibdeno y del wolframio; del tecnecio y del renio?
1083. Fundamentar el emplazamiento del cromo, molibdeno y wolframio en el grupo VI del sistema periódico. ¿En qué se revela el parecido de estos elementos con los del subgrupo principal?
1084. Caracterizar las propiedades del cromo, señalando: a) su posición en el sistema periódico y la estructura del átomo; b) el comportamiento del cromo metálico con

respecto al aire, agua y ácidos; c) la composición y el carácter de los óxidos y los hidróxidos de cromo.

1085. ¿Para qué compuestos del cromo son características las propiedades oxidantes? Aducir ejemplos de las reacciones en las cuales estas propiedades se manifiestan.
1086. ¿En qué medio —ácido o alcalino— resultan máximamente manifiestas las propiedades oxidantes del cromo(VI) y las reductoras del cromo(III). ¿Qué explicación tiene este fenómeno?
1087. ¿Qué ocurre al añadir la disolución de sulfuro de sodio a las disoluciones de: a) cloruro de cromo(II); b) cloruro de cromo(III)? Escribir las ecuaciones de las reacciones.
1088. Escribir las ecuaciones de las reacciones de interacción, en medio alcalino, del cloruro de cromo(III): a) con el bromo; b) con el peróxido de hidrógeno.
1089. ¿Cómo se puede preparar el alumbre de cromo y potasio si como sustancia de partida se toma el dicromato potásico? Hallar la masa de $K_2Cr_2O_7$ necesaria para la obtención de 1 kg de alumbre.
1090. ¿Por qué al reaccionar una sal de bario con las disoluciones de cromato y de dicromato de potasio se forman precipitados de igual composición?
1091. ¿Cuál es la reacción de las disoluciones acuosas de cromato y de dicromato de potasio? Argumentar la respuesta.
1092. ¿Cómo realizar las transformaciones:



1093. ¿Qué volumen de cloro (las condiciones son normales) se liberará durante la reacción de un mol de dicromato de sodio con el exceso de ácido clorhídrico?
1094. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $NaCrO_2 + PbO_2 + NaOH \rightarrow$
 - $CrCl_2 + NaBiO_3 + NaOH \rightarrow$
 - $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow$
 - $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
 - $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
 - $FeO \cdot Cr_2O_3 + O_2 + K_2CO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + K_2CrO_4 + CO_2$

1095. Indicar las diferencias en las estructuras atómicas de los elementos del subgrupo del manganeso y de los halógenos. ¿A qué número de oxidación estos elementos manifiestan el mayor parecido en las propiedades?

1096. ¿Qué masa de permanganato potásico se necesitará para oxidar 7,60 g de FeSO_4 en disoluciones neutra y ácida?
1097. Escribir las ecuaciones de las reacciones en las cuales los compuestos del manganeso acusan propiedades: a) oxidantes; b) reductoras; c) oxidantes y reductoras, simultáneamente.
1098. ¿Cómo se pueden obtener los compuestos del manganeso(VI) a partir de los que tienen el número de valencia o de oxidación más alto o más bajo?
1099. Escribir la ecuación de la reacción de descomposición térmica del permanganato potásico. ¿A qué tipo de transformaciones redox pertenece esta reacción?
1100. Es posible o no preparar una disolución que contenga, simultáneamente, Sn^{2+} y Hg^{2+} ; Sn^{2+} y Fe^{3+} ; SO_3^{2-} y MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y SO_4^{2-} ? Indicar qué combinaciones de iones son imposibles y por qué razón.
1101. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

1102. Completar las ecuaciones de las reacciones:

- $\text{KMnO}_4 + \text{HCl (conc.)} \rightarrow$
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- $\text{MnO}_2 + \text{HCl (conc.)} \rightarrow$
- $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- $\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

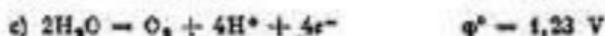
1103. Completar las ecuaciones de las reacciones:

- $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- $\text{MnSO}_4 + \text{NaBrO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- $\text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
- $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- $\text{H}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 \rightarrow$

Preguntas para autocontrol

1104. ¿Cuál es la relación entre los pH de las disoluciones isomolares de $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ (pH_1) y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (pH_2): a) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$; b) $\text{pH}_1 = \text{pH}_2$; c) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$?
1105. ¿Cuál es la relación entre los grados de hidrólisis h para las disoluciones isomolares de CrCl_3 (h_1) y CrCl_2 (h_2): a) $h_1 > h_2$; b) $h_1 = h_2$; c) $h_1 < h_2$?

1106. ¿Cómo disminuir el grado de hidrólisis de SnCl_2 : a) calentar la disolución; b) añadir ácido; c) disminuir el pH de la disolución?
1107. El hidróxido de plomo(II) puede obtenerse como resultado de interacción: a) del metal libre con el agua; b) del óxido de plomo(II) con el agua; c) de una sal de plomo(II) con el álcali?
1108. ¿Cuál de los procesos se desarrolla en el ánodo de estaño durante la electrólisis de la disolución acuosa de cloruro de estaño(II)?



11. Gases nobles. Metales del octavo grupo

1109. ¿Se puede o no dar el nombre de compuestos químicos a los hidratos de los gases nobles del tipo $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$? Argumentar la respuesta.
1110. ¿De cuántos átomos consta la molécula de argón si su densidad respecto al aire es igual a 1,38?
1111. Calcular el tanto por ciento (en masa) del xenón en el compuesto $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$. Nombrar este compuesto.
1112. ¿Qué números de oxidación son característicos para los metales de la familia del hierro?
1113. Caracterizar el comportamiento del hierro, cobalto y níquel respecto a los ácidos.
1114. Escribir las ecuaciones de las reacciones de los hidróxidos de hierro(III), cobalto(III) y níquel(III) con los ácidos clorhídrico y sulfúrico.
1115. Escribir las ecuaciones de las reacciones de la disolución de Na_2CO_3 con las de FeCl_3 y FeCl_2 .
1116. ¿Cómo se puede transformar: a) la sal de hierro(III) en sal de hierro(II); b) la sal de hierro(II) en sal de hierro(III)? Aducir ejemplos de reacciones.
1117. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice establecer cuáles de los reductores enumerados pueden reducir Fe_2O_3 a metal libre: a) Zn; b) Ni; c) H_2S .
1118. Durante la fundición del hierro a partir de la magnetita una de las reacciones que se desarrollan en el alto horno se expresa mediante la ecuación: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice, determinar el efecto térmico de la reacción. ¿En qué

dirección se desplazará el equilibrio de esta reacción al aumentar la temperatura?

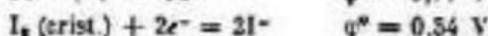
1119. ¿De conformidad con la cuál de las reacciones citadas transcurrirá la disolución del hierro metálico en la disolución de ácido clorhídrico con el $\text{pH} = 0$?
- a) $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$
b) $2\text{Fe} + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2$
1120. ¿Qué aleaciones de hierro y carbono llevan el nombre de aceros y qué el de arrabio o de hierro colado?
1121. Dar el esquema de los procesos químicos que se desarrollan en las diferentes partes del alto horno. ¿Con qué fin durante la fundición del hierro colado se añade a la mena el carbonato de calcio?
1122. Enumerar los procedimientos de transformación del hierro colado en acero conocidos al lector. ¿Qué procesos químicos se desarrollan en este caso?
1123. ¿Se puede o no obtener el sulfuro de hierro(III) por la reacción: a) de las disoluciones de FeCl_2 y H_2S ; b) de las disoluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$? Argumentar la respuesta.
1124. En disolución acuosa, el sulfato de hierro(II) se oxida por el oxígeno disuelto en agua dando lugar a la formación de una sal básica. Escribir la ecuación de la reacción que se verifica en este caso.
1125. ¿Cómo influye en la corrosión del hierro su contacto con otros metales? ¿Qué metal se destruirá como primero en la superficie dañada del hierro estañado, cincado y níquelado?
1126. ¿Qué compuestos se denominan ferritos y ferratos? Aducir ejemplos.
1127. El hierro contenido en 10 ml de disolución analizada de FeSO_4 se oxidó a hierro(III) y se sedimentó en forma de hidróxido. La masa del residuo calcinado resultó igual a 0,4132 g. Calcular la concentración molar de FeSO_4 en la disolución inicial.
1128. Describir la estructura electrónica de los carbonilos de hierro y níquel. ¿Qué aplicación tienen estos compuestos?
1129. ¿Cómo varía la estabilidad a la oxidación en la serie $\text{Fe}(\text{II})-\text{Co}(\text{II})-\text{Ni}(\text{II})$? ¿Cómo varía la capacidad de oxidación en la serie $\text{Fe}(\text{III})-\text{Co}(\text{III})-\text{Ni}(\text{III})$?
1130. Completar las ecuaciones de las reacciones:
- a) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} (\text{conc.}) \rightarrow$
b) $\text{FeCl}_2 + \text{KI} \rightarrow$
c) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 (\text{conc.}) \rightarrow$

- d) $\text{CoBr}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 e) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 (\text{conc.}) \rightarrow$
 f) $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{HCl} \rightarrow$

1131. ¿Cómo reaccionan el platino y el paladio con el hidrógeno?
 1132. ¿Qué resulta de la interacción del platino con agua regia? Escribir la ecuación de la reacción.
 1133. Nombrar los compuestos complejos:
 a) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
 b) $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_4]$
 c) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{I}_2]$
 d) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}_2$
 e) $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_4]$
 f) $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$
 g) $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_3$
 h) $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$

Preguntas para autocontrol

1134. ¿Cuál es la relación entre los pH de las disoluciones isomolares de FeSO_4 (pH₁) y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH₂): a) pH₁ > pH₂; b) pH₁ = pH₂; c) pH₁ < pH₂? Debido a que: 1) la sal formada por la base más débil se hidroliza en mayor grado; 2) el grado de hidrólisis depende de la concentración de la disolución.
 1135. ¿En qué dirección tendrá lugar el desplazamiento del equilibrio en el sistema $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} (\text{g.}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ al disminuir la presión: a) a la izquierda; b) a la derecha; c) el equilibrio no se desplazará?
 1136. ¿Qué sustancias, al añadir las, intensificarán la hidrólisis de FeCl_3 : a) H_2SO_4 ; b) ZnCl_2 ; c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; d) Zn ?
 1137. ¿Cuáles son los productos de la reacción del carbonato de sodio con la disolución acuosa de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: a) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y CO_2 ; b) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ y Na_2SO_4 ? Debido a que: 1) se desarrolla la reacción de intercambio; 2) tiene lugar el reforzamiento mutuo de la hidrólisis de dos sales.
 1138. ¿Con la cuál de las sustancias citadas a continuación reaccionará el sulfato de hierro(III) en la disolución acuosa: a) con NaI ; b) con NaBr ; c) ni con la primera ni con la segunda; d) tanto con la primera, como con la segunda, si



1139. ¿Cuál es la fórmula del carbonilo de cobalto: a) $\text{Co}(\text{CO})_4$;
b) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$?

Debido a que: 1) el átomo de cobalto en estado normal tiene tres electrones d no apareados; b) el átomo de cobalto en estado de excitación tiene cuatro orbitales de valencia libres; 3) en estado de excitación el átomo de cobalto tiene un solo electrón no apareado.

Apéndice

Tabla 1

Algunas unidades del Sistema Internacional (SI)

Magnitud	Unidad	
	nombre	designación
<i>Unidades fundamentales</i>		
Longitud	Metro	m
Masa	Kilogramo	kg
Tiempo	Segundo	s
Intensidad de corriente eléctrica	Amperio	A
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol
<i>Unidades derivadas</i>		
Volumen	Metro cúbico	m ³
Densidad	Kilogramo por metro cúbico	kg/m ³
Fuerza, peso	Newton	N
Presión	Pascal	Pa
Energía, trabajo, cantidad de calor	Julio	J
Potencia	Vatio	W
Cantidad de electricidad	Culombio	C
Tensión eléctrica, potencial eléctrico, fuerza electromotriz	Voltio	V

Tabla 2

Correlación entre algunas unidades fuera del sistema y las unidades SI

Magnitud	Unidad	Equivalente en SI
Longitud	Micrón, milra o micrómetro (μm)	$1 \cdot 10^{-6}$ m
	Angstrém (\AA)	$1 \cdot 10^{-10}$ m
Presión	Atmósfera física (atm)	$1.01325 \cdot 10^5$ Pa
	Milímetro de columna de mercurio (mm de Hg)	133.322 Pa
Energía, trabajo, cantidad de calor	Electronvoltio (eV)	$1.60219 \cdot 10^{-19}$ J
	Caloría (cal)	4.1868 J
Momento dipolar	Kilocaloría (kcal)	4186.8 J
	Debye (D)	$3.33 \cdot 10^{-30}$ C·m

Tabla 3

Valores de algunas constantes físicas fundamentales

Constante	Designación	Valor numérico
Velocidad de la luz en el vacío	<i>c</i>	$2,9979246 \cdot 10^8$ m/s
Constante de Planck	<i>h</i>	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ J·s
Carga eléctrica elemental	<i>e</i>	$1,602189 \cdot 10^{-19}$ C
Constante de Avogadro	<i>N</i>	$6,022045 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
Constante de Faraday	<i>F</i>	$9,64848 \cdot 10^4$ C/mol
Constante de los gases	<i>R</i>	$8,3144$ J/(mol·K)

Tabla 4

Nombres de los ácidos más importantes y de sus sales

Ácido	Nombre	
	del ácido	de la sal
HAIO ₃	Metaaluminico	Metaaluminato
HA ₃ O ₃	Metaarsénico	Metaarseniato
H ₈ AsO ₄	Ortoarsénico	Ortoarseniato
HA ₃ O ₂	Metaarsenioso	Metaarsenito
H ₈ AsO ₂	Ortoarsenioso	Ortoarsenito
HBO ₃	Metabórico	Metaborato
H ₂ BO ₃	Ortobórico	Ortoborato
H ₂ B ₄ O ₇	Tetrobórico	Tetrorborato
HBr	Bromhídrico	Bromuro
HOBr	Hipobromoso	Hipobromito
HBrO ₂	Bromico	Bromato
HCOOH	Fórmico	Formiato
CH ₃ COOH	Acético	Acetato
HCN	Cianhídrico	Cianuro
H ₂ CO ₃	Carbónico	Carbonato
FL ₂ C ₂ O ₂	Oxálico	Oxalato
HCl	Clorhídrico	Cloruro
HOCl	Hipocloroso	Hipoclorito
HClO ₂	Cloroso	Clorito
HClO ₃	Clórico	Clorato
HClO ₄	Perclórico	Perclorato
HCrO ₂	Metacromoso	Metacromito
H ₂ CrO ₄	Crómico	Cromato
H ₂ Cr ₂ O ₇	Dicrómico	Dicromato
HI	Yodhídrico	Yoduro
HOI	Hipoyodoso	Hipoyodito
HIO ₃	Yódico	Yodato

Ácido	Nombre	
	del ácido	de la sal
HIO ₄	Peryódico	Peryodato
HMnO ₄	Permangánico	Permanganato
H ₂ MnO ₄	Mangánico	Manganato
H ₂ MoO ₄	Molibdico	Molibdato
HN ₃	Nitrohidrico	Azida
HNO ₂	Nitroso	Nitrito
HNO ₃	Nitrico	Nitrato
HPO ₃	Metafosfórico	Metafosfato
H ₂ PO ₃	Ortofosfórico	Ortofosfato
H ₄ P ₂ O ₇	Difosfórico (pirofosfórico)	Disulfato (pirofosfato)
H ₃ PO ₂	Fosforoso	Fosfito
H ₂ PO ₂	Hipofosforoso	Hipofosfito
H ₂ S	Sulfhídrico	Sulfuro
HSCN	Tiocianico	Tiocianato
H ₂ SO ₂	Sulfuroso	Sulfito
H ₂ SO ₃	Sulfúrico	Sulfato
H ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfúrico	Tiosulfato
H ₂ S ₂ O ₇	Disulfúrico (pirosulfúrico)	Disulfato (pirosulfato)
H ₂ S ₂ O ₈	Peroxodisulfúrico (persulfúrico)	Peroxodisulfato (persulfato)
H ₂ Se	Selenhídrico	Seleniuro
H ₂ SeO ₂	Selenioso	Selenito
H ₂ SeO ₃	Selenico	Seleniato
H ₂ SiO ₃	Silícico	Silicato
HVO ₃	Vanádico	Vanadato
H ₂ WO ₄	Volfrómico	Volframato

Tabla 5

Entalpías tipo de formación ΔH_{298}° , entropías S_{298}° y energías (funciones) de Gibbs de formación ΔG_{298}° de algunas sustancias, a 298 K (25 °C)

Sustancia	ΔH_{298}° , kJ/mol	S_{298}° , J/(mol·K)	ΔG_{298}° , kJ/mol
Al ₂ O ₃ (crist)	-1676,0	50,9	-1582,0
C (grafito)	0	5,7	0
CCl ₄ (liq.)	-135,4	214,4	-84,6
CH ₄ (g.)	-74,9	186,2	-50,8

Sustancia	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G_{298}^\circ$ kJ/(mol · K)	$\Delta_f G_{298}^\circ$ kJ/mol
C ₂ H ₂ (g.)	226,8	200,8	200,2
C ₂ H ₄ (g.)	52,3	210,4	68,1
C ₂ H ₆ (g.)	-89,7	229,5	-32,9
C ₂ H ₆ (liq.)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH (liq.)	-277,6	160,7	-174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucosa)	-1273,0	—	-919,5
CO (g.)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (g.)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ (crist.)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaF ₂ (crist.)	-1214,8	88,9	-1161,9
Ca ₃ N ₂ (crist.)	-431,8	105	-368,6
CaO (crist.)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (crist.)	-986,6	76,1	-896,6
Cl ₂ (g.)	0	222,9	0
Cl ₂ O (g.)	76,6	286,2	94,2
ClO ₂ (g.)	105,0	257,0	122,3
Cl ₂ O ₇ (liq.)	251,0	—	—
Cr ₂ O ₃ (crist.)	-1440,6	81,2	-1050,0
CuO (crist.)	-162,0	42,0	-129,9
FeO (crist.)	-264,8	60,8	-245,3
Fe ₂ O ₃ (crist.)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (crist.)	-1117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (g.)	0	130,5	0
HBr (g.)	-36,3	195,6	-53,3
HCN (g.)	135,0	113,1	125,5
HCl (g.)	-92,3	186,8	-95,2
HF (g.)	-270,7	178,7	-272,8
HI (g.)	26,0	206,5	1,8
HN ₃ (liq.)	294,0	323,0	238,8
H ₂ O (g.)	-241,9	188,7	-228,6
H ₂ O (liq.)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (g.)	-21,0	205,7	-33,8
KCl (crist.)	-435,9	82,6	-406,0
KClO ₃ (crist.)	-391,2	143,6	-289,9
MgCl ₂ (crist.)	-641,1	82,9	-591,6
Mg ₃ N ₂ (crist.)	-661,1	87,9	-400,9
MgO (crist.)	-601,8	20,9	-569,8
N ₂ (g.)	0	191,5	0
NH ₃ (g.)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₃ (crist.)	-256	—	—
NH ₄ NO ₂ (crist.)	-365,4	151	-183,8
N ₂ O (g.)	82,0	219,9	104,1
NO (g.)	90,3	210,8	86,8
N ₂ O ₄ (g.)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (g.)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₅ (g.)	9,6	303,8	98,4
N ₂ O ₅ (crist.)	-42,7	178	114,1
NO (crist.)	-230,7	39,0	-211,0
O ₂ (g.)	0	205,0	0
OP ₂ (g.)	25,1	247,0	42,6

Sustancia	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ/mol	$S_{f,298}^{\circ}$ J/(mol·K)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ kJ/mol
P ₂ O ₅ (crist.)	-820	173,5	-
P ₂ O ₅ (crist.)	-1492	114,5	-1348,8
PbO (crist.)	-219,3	66,1	-189,1
PbO ₂ (crist.)	-276,0	74,9	-218,3
SO ₂ (g.)	296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (g.)	-395,8	250,7	-374,2
SiCl ₄ (liq.)	-687,6	239,7	-
SiH ₄ (g.)	34,7	204,6	57,2
SiO ₂ (cuarzo)	-910,9	41,8	-856,7
SnO (crist.)	-286,0	56,5	-258,9
SnO ₂ (crist.)	-590,8	52,3	-519,3
Ti (crist.)	0	30,6	0
TiCl ₄ (liq.)	-804,2	252,4	-737,4
TiO ₂ (crist.)	-943,9	50,3	-886,6
WO ₃ (crist.)	-842,7	75,9	-783,9
ZnO (crist.)	-350,6	43,6	-320,7

Tabla 6

Constantes de disociación de algunos electrolitos débiles en disoluciones acuosas, a 25 °C

Electrolito	K	pK = -log K	
Ácido nítrico HN ₃	2,6·10 ⁻⁶	4,59	
Ácido nítrico HNO ₂	4·10 ⁻⁴	3,40	
Hidróxido de amonio NH ₄ OH	1,8·10 ⁻⁹	4,75	
Ácido ortobórico H ₃ BO ₃ , K ₁	5,8·10 ⁻¹⁰	9,24	
Ácido hipobromoso HOBr	2,1·10 ⁻⁹	8,68	
Peróxido de hidrógeno H ₂ O ₂ , K ₁	2,6·10 ⁻¹²	11,58	
Ácido silícico H ₄ SiO ₄ , K ₁	2,2·10 ⁻¹⁰	9,66	
	K ₂	1,0·10 ⁻¹²	11,80
Ácido fórmico HCOOH	1,8·10 ⁻⁴	3,74	
Ácido selenioso H ₂ SeO ₃ , K ₁	3,5·10 ⁻³	2,46	
	K ₂	5·10 ⁻⁸	7,3
Seleniuro de hidrógeno H ₂ Se, K ₁	1,7·10 ⁻⁴	3,77	
	K ₂	1·10 ⁻¹¹	11,0
Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄ , K ₁	1,2·10 ⁻²	1,92	
Ácido sulfuroso H ₂ SO ₃ , K ₁	1,6·10 ⁻²	1,80	
	K ₂	6,3·10 ⁻⁸	7,21
Sulfuro de hidrógeno H ₂ S, K ₁	8·10 ⁻⁸	7,22	
	K ₂	1·10 ⁻¹⁴	14,0
Ácido teluroso H ₂ TeO ₃ , K ₁	3·10 ⁻²	2,5	
	K ₂	2·10 ⁻⁸	7,7

Electrolito	K	$pK = -\log K$
Telururo de hidrógeno H_2Te , K_1	$1 \cdot 10^{-9}$	3,0
	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0
Ácido carbónico H_2CO_3 , K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Ácido acético CH_3COOH , K_1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Ácido hipocloroso $HOCl$, K_1	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Ácido cloroacético $CH_2ClCOOH$, K_1	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Ácido ortofosfórico H_3PO_4 , K_1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$8,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Fluoruro de hidrógeno HF , K_1	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Cianuro de hidrógeno HCN , K_1	$7,0 \cdot 10^{-10}$	9,10
Ácido oxálico $H_2C_2O_4$, K_1	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,27
	$5,4 \cdot 10^{-6}$	4,27

Tabla 7

Coefficientes de actividad f de los iones para diferentes fuerzas iónicas de la disolución

Fuerza iónica de la disolución I	Carga del ion z			Fuerza iónica de la disolución I	Carga del ion z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73	0,1	0,81	0,44	0,16
0,002	0,97	0,74	0,66	0,2	0,80	0,41	0,14
0,005	0,95	0,68	0,55	0,3	0,81	0,42	0,14
0,01	0,92	0,60	0,47	0,4	0,82	0,45	0,17
0,02	0,90	0,53	0,37	0,5	0,84	0,50	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21				

Tabla 8

Productos de solubilidad de algunos electrolitos poco solubles, a 25 °C

Electrolito	PS	Electrolito	PS
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	Cu ₂ O	$2 \cdot 10^{-8}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	CuF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-7}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-28}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CdS	$7,8 \cdot 10^{-27}$

Electrolito	PS	Electrolito	PS
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	PbCl_2	$2 \cdot 10^{-9}$
CuS	$6 \cdot 10^{-28}$	PbCrO_4	$1,3 \cdot 10^{-14}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-13}$	PbI_2	$8,9 \cdot 10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$3,8 \cdot 10^{-22}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
HgS	$1,5 \cdot 10^{-52}$	SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-11}$
PbBr_2	$9,1 \cdot 10^{-6}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Tabla 9

Potenciales normales de electrodo φ^0 en disoluciones acuosas a 25°

Elemento	Proceso electrodo	φ^0 , V
Ag	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,29
	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,80
Al	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
Au	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,81
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,50
	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,21
Br	$\text{Br}_2 (\text{liq.}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,07
	$\text{HOBr} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,34
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,81
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
Cu	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
F	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,04
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
	$\text{Fe}^{2+} + e^- = \text{Fe}^{3+}$	0,77
H	$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,25
	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,000

Elemento	Proceso electroquímico	φ° , V
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,79
	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,85
	$2[\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}]^{\circ}$	0,92
I	$\text{I}_2 (\text{crist.}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 (\text{crist.}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 (\text{crist.}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,38
Mn	$\text{MnO}_2 + e^- = \text{MnO}_2^-$	0,56
	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{MnO}_2 + 5\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,58
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$	1,69
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,10
S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,14
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Se	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
Zn	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76

Tabla 10

Constantes de inestabilidad de algunos iones complejos en disoluciones acuosas, a 25 °C

Esquema de disociación del ion complejo	Constante de inestabilidad
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,8 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,9 \cdot 10^{-9}$

Nombres	Partes proportionnelles									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2855	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3765	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4455
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172

Número	Partes proporcionales									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5706	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7535	7543	7551

Número	Partes proporcionales									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
57	7586	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	
58	7634	7642	7649	7654	7672	7679	7686	7694	7701	8
59	7709	7716	7723	7731	7745	7752	7760	7767	7774	8
60	7782	7798	7798	7810	7819	7825	7832	7839	7846	8
61	7853	7860	7868	7875	7882	7896	7903	7910	7917	8
62	7924	7931	7938	7952	7959	7966	7973	7980	7987	8
63	7993	8000	8007	8021	8028	8035	8041	8048	8055	8
64	8062	8069	8075	8082	8096	8102	8109	8116	8122	8
65	8129	8136	8142	8149	8162	8169	8176	8182	8189	8
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8254	8
67	8261	8267	8274	8280	8287	8299	8306	8312	8319	8
68	8325	8331	8338	8344	8357	8363	8370	8376	8382	8
69	8395	8395	8401	8407	8420	8425	8432	8439	8445	8
70	8451	8457	8463	8470	8482	8488	8494	8500	8506	8
71	8513	8519	8525	8531	8543	8549	8555	8561	8567	8
72	8573	8579	8585	8591	8603	8609	8615	8621	8627	8
73	8633	8639	8645	8651	8663	8669	8675	8681	8686	8
74	8692	8698	8704	8710	8722	8727	8733	8739	8745	8
75	8751	8756	8762	8768	8774	8785	8791	8797	8802	8
76	8808	8814	8820	8825	8831	8842	8848	8854	8858	8
77	8865	8871	8876	8882	8887	8899	8904	8910	8915	8
78	8921	8927	8932	8938	8943	8954	8960	8965	8971	8
79	8976	8982	8987	8993	8999	9009	9015	9020	9025	8

N ^o matière	Parties proportionnelles									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9083	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9688	9693	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9858	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9925	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9955	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

Respuestas a los problemas

1. 9,01 g/mol.
2. 127 g/mol.
3. 10 l.
4. 108 g/mol y 16 g/mol.
5. 137,4; Ba.
6. 15,0 g/mol; 24,0 g/mol.
7. 79,9 g/mol; 9,0 g/mol.
9. 56,0 g/mol; 3,36 l.
10. 24,2 g/mol; 16,2 g/mol.
11. 1,74 g.
12. 32,6 g/mol.
13. 1 : 2.
16. 49,0 g/mol;
17. 79,0 g/mol; 58,4 g/mol.
18. 11,2 l/mol.
19. a.
20. b.
21. a.
22. c.
23. c.
24. a.
25. c.
26. a.
27. b.
28. 740 ml.
29. 303,9 kPa.
30. 273 grados.
31. 4,8 l.
32. 82,3 kPa.
33. 839 ml.
34. 106,3 kPa.
35. 1,8 m³.
36. 114 °C.
37. 444 ml.
38. 39,4 g/mol.
39. a; b.
40. b; c.
41. 100,6 kPa.
42. $P_{H_2} = 28,7$ kPa;
 $P_{CH_4} = 80,0$ kPa.
43. 34,0% de NO, 66,0% de CO.
44. 100 kPa; 17,2% de CO₂,
47,3% de O₂, 35,5% de CH₄.
45. $P_{CH_4} = 36$ kPa,
 $P_{H_2} = 42$ kPa,
 $P_{CO} = 13,6$ kPa.
46. 6,8 l.
47. 20,0 g/mol.
48. 215 ml, 0,019 g.
49. 24,3.
50. b.
51. b.
52. b.
54. $1,08 \cdot 10^{-22}$ g.
56. $2,69 \cdot 10^{18}$
57. 1 l.
59. 1 : 16 : 2.
61. $8 \cdot 10^{24}$.
62. 0,168 g; 1,23 kg; 1,456 kg.
63. 49 l.
64. 38,8 l.
65. 44,6 moles.
66. 54,8 kPa (411 mm de Hg).
68. 8 l.
69. No cambiará.
70. 44% de O₂, 56% de H₂.
71. 58% de SO₂, 35,5% de O₂,
6,5% de SO₃.
72. No cambió; 80% de Cl₂,
30% de HCl, 10% de H₂.
74. 0,54 m³.
75. N₂O.
76. a.
77. a.
78. b.
79. b.
80. 26,0 g/mol.
81. 64,0 g/mol.
82. 28 g/mol; $4,65 \cdot 10^{-23}$ g.
83. 47 g/mol; 1,62.
84. 26,0.
85. 34,0.
86. De uno.
87. De ocho.
88. 58 g/mol.
89. 58,0.
90. 820 l.
91. 9,94 g.
92. 125 kPa.
93. 1 kg.
94. c.
95. a.
96. b.
97. b.
98. b.
99. Na₂CO₃.
100. COH₂N₂.
101. V₂O₅.
102. K₂Cr₂O₇.
103. BaCl₂ · 2H₂O.

104. $C_2H_2O_2$
 105. $C_{10}H_8$
 106. C_2H_{14}
 107. $C_2H_4Br_2$
 108. C_2N_2
 109. B_2H_6
 110. a) 138,5 g; b) 350 g;
 c) 212 g.
 111. 1315 kg.
 112. Alcalina.
 113. 28,7 g de AgCl.
 114. 94,6%.
 115. 0,08 moles de $Fe(OH)_2$;
 quedaron 0,12 moles
 de $FeCl_2$.
 116. 33,6 l.
 117. 0,28 m³.
 118. 292,5 g.
 119. 2 moles de SO_2
 y 11 moles de O_2 .
 120. 10,7 g de NH_4Cl ,
 0,6 g de NH_3 .
 121. 5,0 m³.
 122. 11,2 m³.
 123. 13,9 t.
 124. 2,3 g.
 125. 13,1 g.
 126. 38 g.
 127. 17,3% de Al.
 128. 79,6%.
 129. 1,36%.
 130. 58,3 l.
 131. 49,2% de Mg,
 50,8% de Al.
 132. 0,117 g.
 133. b.
 134. b.
 135. a.
 136. a.
 137. b.
 138. a.
 139. c.
 2
 140. a; b; d.
 141. b; c.
 142. a.
 143. b; c.
 144. c.
 145. c.
 146. c.
 147. b.
 148. b.
 149. c; d.
 3
 150. 5; 7.
 151. 32.
 152. a) $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$;
 b) $4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s$;
 c) $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s$.
 153. a) Ag; b) Ga.
 154. 4d.
 155. Ca; Yb.
 156. 8e; 6p.
 157. a) 5; b) 2; c) 0.
 158. a) 1; b) 2; c) 3; d) 6; e) 0; f) 7.
 159. a) 52; b) 24.
 160. Fe.
 161. IV y V.
 162. d.
 163. a2.
 164. c.
 165. a2.
 166. b, puesto que a1, a3, c3, d2.
 167. Cr.
 168. HP.
 169. 1a.
 170. 35,49.
 171. 24,32.
 172. 1; 1,78.
 173. 25 mg.
 174. 1,56%.
 175. 18 g.
 176. ²⁰⁹Pb.
 177. b.
 178. b; c; d.
 179. c.
 180. c.
 181. a2.
 4
 182. b2.
 183. a3,5.
 184. b2.
 185. b2.
 186. b; c; d.
 187. d.
 188. 0,03·10⁻¹¹ m.
 189. 6,41·10⁻²² C·m = 1,92 D.
 190. 0,038 y 0,020 nm.
 191. b2.
 192. b2.
 193. a3.
 194. d.
 195. a2.
 196. a2.
 197. a2.
 198. b3.
 5
 199. $\Delta H^\circ = -100,3$ kJ/mol.
 200. 60,5 kJ.
 201. 5,3 kJ/mol.
 202. -4137,5 kJ/mol.
 203. -238,8 kJ/mol.
 204. -162,1 kJ/mol.
 205. 290,5 l.
 206. 1312 kJ.

291. Durante la combustión de C_2H_2 , 5,2 veces mayor.
 292. -598,7 kJ.
 293. 52,4 kJ/mol.
 294. a) 96,8 kJ; b) 490,7 kJ; c) -26,8 kJ.
 295. 0,086 g.
 296. -1113 kJ/mol.
 297. 23,0 kJ.
 298. a) -1423 kJ; b) -3301 kJ.
 299. a) -443,2 kJ; b) -385,6 kJ.
 300. a) -69,2 kJ; b) -2803 kJ.
 300. $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$; con el crecimiento de la temperatura ΔG aumenta.
 308. a) 22,5 kJ; b) -59,2 kJ; c) -3285 kJ.
 310. (b) y (c).
 311. 129,1 kJ; 50,7 kJ; -114,0 kJ; cerca de 1080 K.
 312. a) 47,1 kJ; b) 107,2 kJ; c) -13,0 kJ.
 313. Todos, excepto CaO.
 314. NiO, SnO₂.
 315. b.
 316. c.
 318. b; c; d.
 319. a.
 320. b.
 321. a.
 322. b.
 323. a.
 324. a.
 325. 0,1 l/(mol·min).
 326. Crecerá 2 veces.
 327. 16 veces.
 328. a) No; b) sí.
 329. $[A]_0 = 0,042$ mol/l;
 $[B]_0 = 0,014$ mol/l.
 330. 12 veces.
 331. $v_1 = 3 \cdot 10^{-4}$; $v_2 = 7,2 \cdot 10^{-4}$.
 332. a) Crecerá 27 veces; b) crecerá 27 veces; c) crecerá 9 veces.
 333. $v_2/v_1 = 4,77$.
 334. 2,5.
 335. 8 veces.
 336. a) 9,8 s; b) 102 h 46 min.
 340. 5 veces.
 341. 49,9 kJ/mol.
 342. 80,3 kJ/mol.
 343. 1,14 veces.
 350. 75 kPa.
 351. a) 83,3%; b) 9:1.
 352. a) $[N_2]_0 = 5$ mol/l;
 $[H_2]_0 = 15$ mol/l;
 b) a la izquierda;
 c) a la derecha.
 353. $[CO] = 0,04$ mol/l;
 $[CO_2] = 0,02$ mol/l.
 354. $H_2O = 0,07$ mol/l;
 $I_{H_2O} = 0,06$ mol/l.
 355. 0,102; $[NO_2]_0 = 0,03$ mol/l.
 356. 49,6% de H_2 , 29,6% de Br_2 , 20,8% HBr.
 357. 62,5%.
 358. $[A]_0 = 0,22$ mol/l;
 $[B]_0 = 0,07$ mol/l.
 359. 0,16.
 360. $[AB]_0 = 0,03$ mol/l; 60,7%.
 361. 50%; 83,3%; 90,9%.
 360. A la izquierda; $\Delta H^\circ < 0$.
 367. a) $1,1 \cdot 10^3$; 0,91;
 b) $7,5 \cdot 10^{-23}$; 1,4;
 c) $7,4 \cdot 10^3$; $3,0 \cdot 10^{-6}$.
 368. 319 K.
 369. 885 K.
 370. $K = 25,4$; $[A] = [B] = 0,22$ mol/l;
 $[AB] = 0,78$ mol/l.
 373. b.
 374. a; d.
 375. b; d.
 376. b.
 377. b.
 378. a.
 379. a.
 380. b.
 381. b.
 382. b; d.
 383. b; d.
 384. a.
 385. c; d.
 386. a; d.
 387. b.
 388. a.
 389. b; d.
 390. b.
 391. 12,5%.
 392. 430 g.
 393. 1,83 g/ml.
 394. 88,7%.
 395. 28,5%.
 396. 150 g.
 397. 1107 g.
 398. 5 kg.
 399. 33,6%.
 400. 8,6%.
 401. 342 ml.

402. 12%.
 403. 2,49 l.
 404. 20%.
 405. 28,7 moles.
 406. 3,90 kg.
 407. 1,88 moles.
 408. 0,4%.
 409. 175 g.
 410. 234,6 g.
 411. 850 g.
 412. 6,9 l.
 413. 57,1 g.
 414. 3,1 g.
 415. 0,63 g.
 416. 1 l.
 417. 0,25 N.
 418. 11,7 mol/l.
 419. 0,338 l; 2 l.
 420. 53,3%; 6,22 mol/kg.
 421. 0,9 ml.
 422. 75 ml.
 423. 187,5 ml.
 424. 10,4 ml.
 425. 7,94 mol/l; 10,6 mol/kg.
 426. 23,3%.
 427. 0,905; 0,095.
 428. a) 40,0%; b) 0,95 mol/l;
 c) 11,9 mol/kg; d) 0,176;
 0,824.
 429. a) 3,38 N; b) 1,60 mol/l;
 c) 1,80 mol/kg.
 430. a) 93,2 g/l; b) 0,27 mol/l;
 c) 0,29 mol/kg.
 431. 114 g.
 432. 125 ml.
 433. 1,90 l.
 434. 62,5 ml.
 435. 163,5 ml.
 436. 7,52 N; 30,2%.
 437. 11,8 N.
 438. 188 ml.
 439. 1 : 3,75.
 440. 0,25 l.
 441. 10 g.
 442. 10 g.
 443. 0,3 N; 24 ml.
 444. 45 g/mol.
 445. 40 g/mol.
 446. 594 ml; 891 ml.
 447. 10 N.
 448. 50 g.
 449. 10,8 g.
 450. No.
 451. 48,5 g.
 452. 8,55 l.
 453. 33,2%.
 454. 760 kPa.
 455. 35% de O₂.
 456. 90% (en vol.) de N₂O, 10%
 (en vol.) de NO.
 457. 483 kPa.
 458. -42,2 kJ/mol.
 459. -75,6 kJ/mol.
 460. En 8,9 K.
 461. -77,7 kJ/mol.
 462. En 8,1 K.
 463. 1,24 MPa.
 464. 315 kPa.
 465. 9,0 g.
 466. 309,8 kPa.
 467. 1,14 MPa.
 468. 4,95 · 10⁴.
 469. 426 kPa.
 470. 92.
 471. 0,001 mol.
 472. 4,1 kPa.
 473. 24,8 kPa.
 474. 98 kPa.
 475. En 54 Pa.
 476. 55,7 g.
 477. En 0,26 grad.
 478. 101 °C.
 479. -27 °C.
 480. a) 18,4 g; b) 65,8 g.
 481. 2 : 1.
 482. Cerca de -8 °C.
 483. 32.
 484. 145.
 485. De 8.
 486. C₂H₆O₄.
 487. 32; 13,4 MPa.
 488. a) 311,7 kPa; b) -0,25 °C;
 c) 100,7 °C; d) 2,33 kPa.
 489. 2 mol/kg; 49,6 %; -3,72 °C.
 490. a; c.
 491. c.
 492. b.
 493. b.
 494. a.
 495. c.
 496. b.
 497. c.
 498. a.
 499. a.
 500. b.
 501. a.
 7
 502. 0,24 mol de Na₂SO₄,
 0,02 mol de NaCl,
 0,84 mol de KCl.
 503. 0,055.
 504. 5 · 10⁻⁴.
 505. K = 1,8 · 10⁻⁴; pK = 3,75.
 506. 4,5 · 10⁻⁷.

507. 0,01 mol/l.
 508. 2,3 mol/l.
 509. 900 ml.
 510. $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
 511. 0,014 mol/l.
 512. $[H^+] = [HSe^-] = 2,9 \cdot 10^{-2}$ mol/l;
 $[Se^{2-}] = 10^{-22}$ mol/l.
 513. 197 veces.
 514. $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
 515. Para la tercera etapa.
 516. 1,80.
 517. 0,7.
 518. 0,9.
 519. 0,75.
 520. 0,75.
 521. 0,04.
 522. 434 kPa.
 523. a.
 524. b.
 525. c.
 526. c.
 527. c.
 528. a.
 529. $a_{K^+} = 0,0164$ mol/l;
 $a_{SO_4^{2-}} = 0,0045$ mol/l.
 530. $a_{Na^+} = 7,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l;
 $a_{Cl^-} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
 531. 0,95.
 532. $f = 0,06$;
 $a_{Ca^{2+}} = 6,4 \times 10^{-3}$ mol/l;
 $a_{Cl^-} = a_{NO_3^-} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
 533. $f = 0,0144$;
 $a_{Ba^{2+}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
 $a_{Cl^-} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
 534. $a_{H^+} = 3,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l.
 535. $f_{Cl^-} = 0,99$; $f_{SO_4^{2-}} = 0,95$;
 $f_{PO_4^{3-}} = 0,90$;
 $f_{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0,83$.
 536. a) 10^{-24} mol/l;
 b) $3,12 \cdot 10^{-9}$ mol/l;
 c) $1,35 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
 537. a) 10^{-12} mol/l;
 b) $1,54 \cdot 10^{-7}$ mol/l;
 c) $7,14 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
 538. a) 6,70; b) 2,09; c) 9,57.
 539. a) 10,86; b) 8,70; c) 5,97.
 540. 3,38.
 541. 11,40.
 542. 1,5 veces.
 543. $[H^+] = 6,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l;
 $[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-8}$ mol/l.
 544. a) 10,78; b) 5,05; c) 2,52;
 d) 3,38.
 545. $2,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
 546. $a_{OH^-} = 0,16$ mol/l;
 $\alpha_{OH^-} = 0,80$.
 547. 2,35.
 548. $[H^+] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
 $[OH^-] = 1,7 \cdot 10^{-12}$ mol/l;
 $pOH = 11,78$.
 549. 0,82.
 550. 4,75.
 551. a) Aumentará en 0,3;
 b) aumentará en 0,15;
 c) no cambiará.
 552. b; c.
 553. a.
 554. b.
 555. c.
 556. c.
 557. c.
 558. b.
 559. $4,8 \cdot 10^{-2}$.
 560. $9,2 \cdot 10^{-4}$.
 561. $4 \cdot 10^{-12}$.
 562. $8 \cdot 10^{-8}$.
 563. $7,1 \cdot 10^{-4}$ g.
 564. $8,36 \cdot 10^{-6}$ g.
 565. 408 l.
 566. $1,6 \cdot 10^{21}$ l.
 567. 32 500 veces.
 568. Si.
 569. Si.
 570. Si.
 571. 2230 veces.
 572. a) $2,15 \cdot 10^{-4}$ mol/l;
 b) $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l;
 15,4 veces.
 573. 72 veces.
 574. a.
 575. b.
 576. a.
 577. c.
 578. a.
 579. a.
 588. $K_b = 1,5 \cdot 10^{-11}$;
 $\lambda = 3,9 \cdot 10^{-4}$; pH = 7,89.
 589. $K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$;
 $\lambda = 2,4 \cdot 10^{-4}$; pH = 5,83.
 590. 11,06.
 591. En la disolución 0,1 M A =
 $= 1,12 \cdot 10^{-3}$ y pH = 11,03;
 en la disolución 0,001 M A =
 $= 0,107$ y pH = 10,03.
 592. 9,15 (25 °C); 9,65 (60 °C).
 593. 10^{-7} .
 595. Anarsujada.

599. b.
 600. a.
 601. a.
 602. b; c.
 603. a; d.
 604. c.
 605. c.
 606. a2.
 607. b; d; f; g.
 8
 615. b; c; e.
 616. a; d; e.
 617. a;
 618. n; b; d.
 641. a) 49,03 g/mol;
 b) 49,03 g/mol;
 c) 12,28 g/mol.
 642. 94,8 g/mol; 6,2 g/mol;
 f) 17,0 g/mol.
 643. a) 1/3 mol; 46,2 g/mol;
 b) 1,7 mol; 19,8 g/mol;
 c) 1/8 mol; 17,3 g/mol.
 644. a) 6; b) 5.
 645. 0,134 g.
 646. 0,126 g.
 647. 0,76 g de I_2 ; 0,134 l de NO.
 648. 248 ml.
 649. 16,3 g.
 651. a) De Mg a Pb; b) de Pb a Cu; c) de Cu a Ag.
 652. 0,80 V.
 653. -0,126 V.
 654. -2,39 V; -2,42 V; -2,45 V.
 655. -0,41 V; -0,21 V; -0,83 V.
 656. 0,01 mol/l.
 657. -0,28 V.
 659. Se puede.
 660. 0,1 mol/l.
 662. 0,74 V.
 663. 7,6.
 664. 0,044.
 666. a.
 667. d.
 668. c.
 669. a.
 670. b; e.
 671. b.
 672. a, b, c, en la directa.
 673. b; c; d.
 674. a) No se puede; b) se puede.
 675. a) $2 \cdot 10^{37}$; b) 2,2.
 676. Se puede, $K \approx 10^{34}$.
 677. a) No se puede.
 $K = 6,0 \cdot 10^{-14}$;
 b) se puede, $K = 2,2$.
 678. b.
 679. a; e.
680. a.
 681. a; b; d.
 682. e.
 683. e.
 684. e.
 685. a.
 692. Ag, Cu, Ni.
 693. Ag, Bi, Pb, Fe.
 698. 1,60 g.
 699. 12 g.
 700. 53,8 h.
 701. $4 \cdot 10^3$ C.
 702. 627 ml.
 703. 1,25 l.
 704. a) $1,93 \cdot 10^3$ C; b) $2,41 \cdot 10^4$ C.
 705. 6,19 h.
 706. 23,7 g.
 707. 48,8 g/mol.
 708. 56,2 g/mol.
 709. 114,8.
 710. a.
 711. c.
 712. b.
 713. a.
 714. b.
 715. d.
- g
719. 40 ml.
 730. $9,3 \cdot 10^{-9}$ mol/l.
 731. $7,8 \cdot 10^{-10}$ mol/l.
 732. $5,9 \cdot 10^{-11}$ g.
 733. a) No; b) sí.
 734. Más que 1,0 mol.
 735. $[Ag^+] = 7,4 \cdot 10^{-9}$ mol/l;
 no más que 1,4 g de NaCl.
 736. a.
 737. a.
 738. c.
 740. a) Paramagnético;
 b) diamagnético.
 742. 349 kJ·mol⁻¹; 326 kJ·mol⁻¹.
 743. Anaranjada; 472 nm.
 744. Incolores; 376 nm.
 746. d^2sp^3 .
 747. sp^3 .
 748. d^2sp^3 .
 749. Tetraedro; paramagnético.
 750. Tetraedro.
 751. Cuadrado plano.
 752. d^2sp^3 .
 753. a.
 754. a3; c3; o3; f3.
 755. a3; c3; d2; e2.
 756. b2.
- 10
763. 46,2 g.
 764. 750 g.

765. 64,1 g.
 766. Mg_3Sb_2 .
 767. $MgCu_2$ y $MgCo$.
 768. 617,3 g.
 770. 170 kg de CaH_2 ; 1400 kg de Zn y 2150 kg de H_2SO_4 .
 801. 2,02%.
 801. a1; e1.
 805. b3.
 805. b2.
 807. b.
 815. 0,12 mol/l.
 827. 91,2 g.
 832. d.
 833. af; ei; e1,3; f4.
 839. 1000 ml de O_2 ; 0,44 kJ.
 858. 9,1.
 862. 13,44 l.
 864. 2,08 g de $NaHCO_3$.
 868. 48,92 g; 21,46 g.
 869. 133,6 g y 86,86 g; para la oxidación en ambos casos se consume igual cantidad de ácido.
 872. a; e.
 873. c.
 874. cf; d3; e1; h2; i1.
 875. a2,3; d1; e1.
 876. e2,3.
 877. c2; d3; ef; f2; h2; i1.
 883. 197 g y 152 g.
 886. 7,2 l.
 887. 67,2 l.
 893. $pH = 8,70$; $h = 5,2 \cdot 10^{-3}$.
 913. De 4 y de 2.
 914. $5,4 \cdot 10^3$ kJ.
 934. a; b.
 935. e4.
 936. n3.
 937. b3; b4.
 938. n2.
 939. a3; b2; d2; ef; f2.
 940. a; c.
 941. a.
 942. a2.
 948. 215 l.
 950. 11,16.
 954. a) 28 l; b) 56 l.
 959. 5,6 t; 2240 m³.
 960. a2.
 967. b; e.
 970. 5,75%.
 977. 23,0% de KCl ; 70,4 % de $NaCl$.
 979. 4,47 kJ.
 990. 375 ml.
 981. 27,8 kJ.
 995. 49,9%.
 996. 28,77% de Cu , 3,98 de Sn , 67,25% de Zn .
 997. a; b.
 998. c.
 999. a1; b1; c2.
 1000. c.
 1001. b; c.
 1002. b.
 1003. d.
 1013. —744,8 kJ.
 1015. 1164 kJ.
 1017. $CuSO_4 \cdot 2H_2O$.
 1018. 12,5%.
 1023. 40,2% de $ZnCO_3$; 59,8% de ZnO .
 1024. 2950 kJ.
 1030. 106 g.
 1031. 5 mequiv/l.
 1032. 2 mequiv/l.
 1033. 144,7 mg.
 1034. 1,22 g.
 1035. 8,52 mequiv/l.
 1036. 0,28 mequiv/l.
 1038. a; d; f.
 1039. b; e; d.
 1040. b.
 1041. a.
 1042. a.
 1043. c.
 1051. 5,49 g.
 1054. En 18,2 mg.
 1060. $6,26 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
 1063. a2.
 1064. a; c; d.
 1065. e; d.
 1066. a.
 1067. a; c; d.
 1069. 294,7 g.
 1093. 67,2 l.
 1098. 2,63 g; 1,58 g.
 1104. c.
 1105. c.
 1106. b; c.
 1107. c.
 1108. a.
 1111. 28,8%.
 1118. $\Delta H^\circ = 39,7$ kJ.
 1127. 0,5173 mol/l.
 1134. cf.
 1135. c.
 1136. c; d.
 1137. a2.
 1138. a.
 1139. b3.