

MIGUEL KATZ

**CURSO DE
QUÍMICA
GENERAL**



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

CURSO DE QUÍMICA GENERAL

MIGUEL KATZ

CURSO DE QUÍMICA GENERAL



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

BUENOS AIRES

2018

Katz, Miguel
Curso de Química General. 1ª Edición
1a ed . - Buenos Aires : Asociación Química Argentina, 2018.
Avda. Santas Fe 1145
Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.
Tel-Fax (14 11) 4822 4886
Libro digital, PDF
Archivo Digital: descarga y online
ISBN: 978-987-47159-1-3
CDD 540
Libro de edición electrónica
Hecho en la República Argentina
Hecho el depósito de la Ley 11.723
Derechos reservados

*A la Dra. Lydia Galagovsky,
con el afecto de siempre.*

Agradecimientos
A la Asociación Química Argentina en las personas de
su Presidente, Dr. Carlos Cañellas,
Su Vicepresidente, Dr. Alberto Capparelli
y al impulso de la Dra. Lydia Galagovsky.

PRÓLOGO

Casi medio siglo de docencia en diversas áreas de Química, en el Instituto Superior del Profesorado "Dr. Joaquín V González" de la Ciudad de Buenos Aires, han forjado en la profunda vocación docente del Dr. Miguel Katz la necesidad de ir construyendo su propio material bibliográfico, para utilizar con sus estudiantes.

La unificación de dicho material de enseñanza ha dado lugar al presente libro de "Curso de Química General", que lleva la impronta rica y profunda de sus rigurosos enfoques.

La introducción de datos históricos, la profundización matemática y la introducción de algunas referencias a actuales tecnologías aporta una particular presentación conceptual en el desarrollo de los temas.

El presente libro es una muestra detallada y abarcadora de temas de química general, enmarcada en una organización que expresa la esencia de los contenidos enseñados en la formación docente para Profesores de Química durante el siglo XX.

Dra. Lydia Galagovsky

PREFACIO

A lo largo de varias décadas he dictado cursos de Química General en varias instituciones terciarias y universitarias y he tenido que adaptar los contenidos a los cursos que estaban dirigidos. En las carreras de Química, la Química General se cursa en primer año al mismo tiempo en que el estudiante está haciendo sus primeros pasos en el conocimiento del Cálculo diferencial e integral, por lo que ciertos contenidos de Química, que requieren desarrollos de Análisis Matemático no se pueden dictar. En las carreras de Física, he dictado esta asignatura a estudiantes del primer curso, del segundo y como en el caso del Profesorado de Física del IES "Mariano Acosta" a estudiantes del último año. Por lo que, si algún colega decide guiarse por los contenidos de este pequeño libro, deberá seleccionar los temas que le pueden ser de utilidad a sus educandos según sus conocimientos previos.

Dado que la Química es una ciencia natural, el texto comienza con una reseña de las características epistemológicas de las ciencias, en general, para centrarse luego en las ciencias naturales y en la Química en particular.

Si bien muchos textos modernos comienzan con el estudio de las características submicroscópicas de la materia para luego desarrollar su naturaleza macroscópica y sus propiedades, he preferido

seguir el método tradicional. Tal como sugirió el Dr. Carlos E. Prélat¹, la fundamentación es observacional. Partiendo de las descripciones de las características de diversos tipos de sistemas materiales macroscópicos — y bajo la suposición de que el lector no ha tenido conocimientos de Química,— los sistemas se van agrupando según las variables, intensivas o extensivas que revelan, para luego describir las modificaciones que esos sistemas pueden experimentar. Por ello, luego de una breve síntesis acerca de los rasgos epistemológicos que presentan las ciencias, el texto comienza con la características observables de los sistemas materiales, su clasificación según las variables que exhiben, la manera de separar los sistemas heterogéneos para poder estudiar el comportamiento de sus fases, las variables asignables a los sistemas homogéneos, los criterios empíricos para distinguir sustancias de soluciones, los criterios de pureza que se emplean en esta disciplina, las distintas transformaciones químicas a las que se pueden someter los materiales, en particular, las descomposiciones hasta la obtención de sustancias simples, lo que permite dar una definición operacional de "elemento".

En el tercer Capítulo, previo a la descripción del comportamiento de los gases en condiciones de idealidad, se dan los conceptos de presión y temperatura y se describen las escalas de temperaturas más comunes y las relaciones entre ellas.

El Capítulo siguiente está dedicado a la teoría atómica clásica, sus postulados y cómo a partir de ellos se pueden “deducir” las llamadas leyes gravimétricas.

El Capítulo V, ha sido incluido para los estudiantes que cursan Química en carreras de otras especialidades, como una manera de refrescar los conocimientos sobre fórmulas, ecuaciones y cálculos adquiridos en la escuela secundaria.

El Capítulo VI, está dedicado a los conceptos fundamentales de Calorimetría y de Termodinámica. Luego se hace una descripción histórica de los intentos de clasificar a las sustancias simples según sus propiedades, destacándose la búsqueda de la periodicidad del comportamiento químico.

Los capítulos VIII y IX describen con bastante detalle la estructura atómica lo que permite relacionar esa estructura con la reactividad química de las sustancias.

El Capítulo X está dedicado a las uniones químicas. Partiendo de las energías de ionización y de la electroafinidad se pueden explicar las interacciones de los elementos y con el concepto de electronegatividad se puede dar un panorama bastante completo de las distintas maneras en que las especies químicas se pueden asociar.

El Capítulo XII también está pensado para aquellos estudiantes que cursan Química en una carrera de otra especialidad. El texto tiende a proveer un buen entrenamiento en el manejo de las fórmulas de los compuestos químicos.

El Capítulo siguiente trata los equilibrios físicos y químicos, tanto homogéneos como heterogéneos, de los factores que influyen en el equilibrio y de cómo mejorar el rendimiento de una trans-

¹ Prélat, C. E., (1947): *Epistemología de la Química*, Espasa-Calpe Argentina, Buenos Aires.

formación reversible. Dado que el tema está inserto en un primer curso de Química, lo desarrollamos desde el punto de vista histórico, haciendo notar que, en muchos casos, la cinética de las reacciones químicas, no tiene nada que ver con el tratamiento de Guldberg y Waage, aclarando que la Termodinámica Química suministra una variable, la "actividad", que permite determinar *a priori* que, a una determinada temperatura, la relación entre las actividades de las sustancias actuantes es constante.

Los capítulos XIV y XV están dedicados al estudio de las propiedades de las soluciones, tanto de no electrolitos como de electrolitos, mientras que el Capítulo XVI esta dedicado a la Electroquímica, que incluye desde las leyes de Faraday, hasta conceptos como la conductancia, la atracción interiónica y el grado de disociación, hasta la descripción del funcionamiento de las pilas y baterías más comunes.

En el Capítulo XVII se estudian los sistemas coloidales, sus propiedades ópticas y eléctricas, las distintas maneras de purificarlos y su estabilidad. Luego, el texto se ocupa de las propiedades superficiales de los sistemas y el último capítulo está dedicado a la Cinética Química.

El 16 de noviembre de 2018, mientras se concluía la redacción de este libro, se celebró en París la Conferencia general de Pesos y medidas para votar la redefinición del Sistema Internacional de Unidades (*SI*) para el kilogramo, el ampere, el kelvin y el mol basados, más que sobre las mediciones, sobre las leyes fundamentales de las Ciencias Físicas. La tarea de establecer los valores de las unidades fue realizada por la Task Group on Fundamental Physical Constant de la CODATA. Su trabajo más reciente* ha establecido los valores de la constante de Planck (h), del Committee on Data of the International Council for Science la carga elemental (e), de la constante de Boltzmann (k) y de la constante de Avogadro (N_A), de modo que las unidades *SI* de base, el kilogramo, el ampere, el kelvin y el mol (medidas de masa, corriente eléctrica, temperatura y cantidad de sustancia, respectivamente) ya no se establecen más por mediciones sino que son deducidas a partir de leyes fundamentales. Estas acompañarán a las otras tres unidades de base, el segundo, el metro y la candela (una medida de la percepción del brillo de la luz) que ya se han definido de esta manera.

La decisión ha sido tomada durante la General Conference of the International Bureau of Weights and Measures, una organización intergubernamental establecida en 1875, como autoridad suprema a través de la cual los Estados miembros (60 Estados miembros plenos y 42 Estados asociados) actúan en conjunto para consensuar los valores de las constantes fundamentales.

Los valores establecidos por la CODATA (2017) son:

$$h: 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J.s.}$$

$$e: 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C.}$$

$$k: 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

* "The CODATA 2017 values of h , e , k and N_A , for the revision of the SI," Newell et al. Metrología 55 L 13 – 16 (2017).

$$N_A: 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

CONTENIDOS

	I EL CONOCIMIENTO CIENTÍFICO	1
1.1.-	Introducción.	1
1.2.-	El método científico.	2
1.3.-	El método inductivo.	4
1.4.-	Método hipotético - deductivo.	5
1.5.-	La contrastación de hipótesis.	5
1.6.-	Aceptación y rechazo de hipótesis en una disciplina fáctica.	6
1.7.-	Contrastaciones negativas. El “modus tollens”	7
1.8.-	La versión compleja del método hipotético-deductivo.	9
1.9.-	El uso de las hipótesis “ad hoc”.	10
1.10.-	Modelos.	13
1.11.-	El lenguaje científico.	14
1.12.-	La expresión de las regularidades.	15
1.13.-	La Química. Importancia.	15
	Cómo funciona la ciencia: el horno a microondas	17
	II CLASIFICACIÓN Y RESOLUCIÓN DE SISTEMAS	21
2.1.-	Sistemas materiales	21
2.2.-	Propiedades de los sistemas	23
2.3.-	Condiciones exteriores	24
2.4.-	Variables extensivas e intensivas	25
2.5.-	Estado de un sistema y variables de estado	26
2.6.-	Ecuación de estado	26
2.7.-	Diagramas de estado	27
2.8.-	Modificaciones y transformaciones	28
2.9.-	Modos de agregación	30
2.10.-	Cambios en el modo de agregación	30
2.11.-	Sistemas homogéneos y heterogéneos	31
2.12.-	El concepto de fase	32
2.13.-	Sistemas heterogéneos: separación de fases	33
2.14.-	Composición de un sistema heterogéneo	36
2.15.-	Regla de las mezclas	36
2.16.-	Sistemas homogéneos: Operaciones de fraccionamiento	37
2.17.-	Soluciones y sustancias	39
2.18.-	Soluciones, generalidades	40
2.19.-	Concentración	41
2.20.-	Soluciones saturadas y sobresaturadas	41
2.21.-	Sustancias, transformaciones	42

2.22.-	Sustancias simples y compuestas	43
2.23.-	Noción de elemento. Símbolos	44
2.24.-	Reconocimiento práctico de sustancias. Constantes físicas	46
2.25.-	Modificaciones físicas, químicas y nucleares	46
2.26.-	Ley de la conservación de la masa	47
2.27.-	Composición de una sustancia	48
2.28.-	Modificaciones de síntesis	49
2.29.-	Reacciones químicas. Notación abreviada	49
2.30.-	Ley de Proust	50
2.30.1.-	Ley de las proporciones múltiples	51
	CUESTIONARIO	54
	 III GASES, COMPORTAMIENTO IDEAL	 56
3.1.-	Introducción	56
3.2.-	Presión. Unidades	56
3.3.-	Estados térmicos	58
3.4.-	Temperatura	59
3.5.-	Escala Celsius	60
3.6.-	Relación entre la escala Fahrenheit y la Celsius	62
3.7.-	Ley de la compresibilidad (Boyle – Mariotte)	62
3.8.-	Ley de Charles y Gay–Lussac	65
3.9.-	Relación entre la presión y la temperatura en transformaciones isocoras	68
3.10.-	Temperatura en la “escala del gas ideal” (absoluta)	70
3.11.-	Ecuación de estado del gas de comportamiento ideal	72
	CUESTIONARIO	76
	 IV. TEORÍA ATÓMICO – MOLECULAR	 79
4.1.-	Introducción	79
4.2.	La teoría atómica de Dalton	86
4.3.-	Leyes de la combinación en volumen	88
4.4.-	Dificultades en la teoría atómica	89
4.5.-	La hipótesis de Avogadro	90
4.6.-	Átomos y moléculas	92
4.7.-	Fórmulas de las sustancias gaseosas	92
4.8.-	Atomicidad	93
4.9.-	Masas moleculares relativas	93
4.10.-	Masas atómicas relativas	96
4.11.-	La escala unificada de masas atómicas relativas	97
4.12.-	El concepto de mol	98
4.13.-	Número de Avogadro	99
4.14.-	Átomo-gramo y Masa molar	100
4.15.-	Volumen molar	103
4.17.-	Ecuación general de estado de los gases ideales	105
4.18.-	La constante R	106
4.19.-	Mezcla de gases ideales	108

4.20.-	Fracción molar	109
4.21.-	Determinación experimental de masas moleculares relativas	112
4.22.-	Determinación de las masas atómicas relativas	113
4.23.-	El modelo cinético del gas ideal monoatómico	113
4.23.a.-	Valores medios	115
4.23.b.-	Energía y velocidad	116
4.23.c.-	Presión del gas	117
4.23.d.-	Leyes de los gases	121
4.24.-	Gases reales	122
	CUESTIONARIO	126
	¿MOLÉCULAS DE SUSTANCIA SIMPLE CON 960 ÁTOMOS?	129
	V FÓRMULAS, ECUACIONES Y CÁLCULOS	131
5.1.-	Determinación experimental de la fórmula de una sustancia	131
5.2.-	Masa de combinación (equivalente - gramo)	134
5.3.-	Ley de los equivalentes	135
5.4.-	Valencia	136
5.5.-	Reacciones químicas y ecuaciones químicas	139
5.6.-	Ajuste de coeficientes estequiométricos por el método algebraico	142
5.7.-	Estequiometría	143
5.8.-	La Nomenclatura IUPAC de sustancias simples y compuestos binarios de hidrógeno u oxígeno	146
	CUESTIONARIO	152
	VI TERMOQUÍMICA	156
6.1.-	Introducción	156
6.2.-	El calor como energía en transformación	159
6.3.-	El calor como método de transferencia de energía	161
6.4.-	Calor y temperatura	161
6.5.-	La caloría	163
6.6.-	Capacidad calorífica y calor específico	165
6.7.-	Calor de transición	165
6.8.-	Convención de signos	167
6.9.-	Leyes de la Calorimetría	167
6.10.-	Determinaciones calorimétricas. Calorímetro de las mezclas	168
6.12.-	Trabajo	170
6.13.-	Trabajo de expansión	173
6.14.-	Funciones de estado	176
6.15.-	Primer principio de la Termodinámica	176
6.16.-	Reversibilidad de las transformaciones	181
6.17.-	Trabajo de expansión en transformaciones reversibles	182
6.18.-	La Función de estado entalpía	183
6.19.-	Termoquímica	184
6.20.-	Calor de reacción	185
6.21.-	Calor de formación	186

6.22.-	Calor de combustión	187
6.23.-	Calor de atomización	188
6.24.-	Cambios térmicos a presión constante y a volumen constante	191
6.25.-	Leyes de la Termoquímica	192
6.26.-	Variaciones de entalpía en los cambios en el modo de agregación	194
6.27.-	Calores de disolución y de dilución	194
6.28.-	El Segundo Principio de la Termodinámica	195
6.29.-	Rendimiento de máquinas térmicas reversibles	196
6.30.-	La escala absoluta de temperaturas	197
6.31.-	La función de estado entropía	198
6.32.-	La función de estado “energía libre”.	200
6.33.-	Energía libre estándar de formación	202
6.34.-	Criterio general para predecir la espontaneidad de un proceso	204
	CUESTIONARIO	207
	¿TEMPERATURAS ABSOLUTAS INFINITAMENTE NEGATIVAS?	213
	VII. CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS	222
7.1.-	Introducción	222
7.2.-	Clasificación de las sustancias simples. Primeros intentos	222
7.3.-	Las tríadas de Döbereiner	223
7.4.-	El caracol telúrico de Chancourtois	224
7.5.-	La ley de las octavas de Newlands	224
7.6.-	Los trabajos de Mendelejeff y Meyer	225
7.7.-	La tabla corta	227
7.8.-	La Tabla extendida	229
7.9.-	Tabla Periódica y propiedades	231
7.10.-	Inconvenientes en la Clasificación Periódica	234
7.11.-	Algunas tablas más modernas	235
	CUESTIONARIO	238
	VIII. ESTRUCTURA ATÓMICA	240
8.1.-	Descargas en gases	240
8.2.-	Carga específica y carga absoluta del electrón	243
8.3.-	Masa del electrón	244
8.4.-	Rayos positivos	244
8.5.-	Rayos X	246
8.6.-	Estructura nuclear del átomo	248
8.7.-	Radiactividad natural	249
8.8.-	El modelo de Rutherford	250
8.9.-	Significado de Número Atómico	251
8.10.-	Átomos distintos de un mismo elemento	251
8.11.-	Número másico	252
8.12.-	Escalas de masas atómicas relativas	252
8.13.-	El neutrón	253
8.14.-	Resumen	253

8.15.-	Nucleidos	254
8.16.-	Isótopos	254
8.17.-	Isóbaros	254
8.18.-	Elemento	254
8.19.-	La luz y la materia	255
8.20.-	La teoría clásica de la radiación	255
8.21.-	Frecuencia, energía y efecto fotoeléctrico	257
8.22.-	Espectros de absorción y emisión	258
8.23.-	La teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno	260
8.24.-	Las correcciones de Sommerfeld	263
	CUESTIONARIO	265
	 IX. ESTRUCTURA ATÓMICA (Segunda Parte)	 267
9.1.-	Introducción	267
9.2.-	La hipótesis de De Broglie	267
9.3.-	El principio de incertidumbre	269
9.4.-	Los postulados de la Mecánica Cuántica	270
9.5.-	La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno	273
9.6.-	El concepto de orbital atómico	274
9.7.-	Significado de los números cuánticos en el átomo de hidrógeno	276
9.8.-	Números cuánticos, orbitales y representación espacial	279
9.9.-	Átomos polielectrónicos	281
9.10.-	Números cuánticos de spin	282
9.11.-	El principio de exclusión de Pauli	284
9.12.-	La regla de máxima multiplicidad (Regla de Hund)	286
9.13.-	Números cuánticos y estados cuánticos	290
9.14.-	Energía de orbitales en átomos polielectrónicos	291
9.15.-	Configuración electrónica de los átomos	291
9.16.-	Configuración electrónica y Clasificación Periódica	293
	CUESTIONARIO	295
	¿QUÉ ESA COSA LLAMADA QUARK?	297
	 X. UNIONES QUÍMICAS	 300
10.1.-	Introducción	301
10.2.-	Energía de primera ionización	301
10.3.-	Afinidad electrónica (Electroafinidad)	304
10.4.-	Unión iónica	305
10.5.-	Propiedades de los compuestos iónicos	309
10.6.-	El enlace covalente	310
10.7.-	El enlace covalente polar	312
10.8.-	La regla del octeto	313
10.9.-	Electronegatividad	314
10.10.-	El enlace covalente coordinado o dativo	318
10.11.-	Enlace metálico	319
10.12.-	Asociaciones moleculares	320

10.12.a.-	Asociaciones dipolo – dipolo	321
10.12.b.-	Asociación molecular por puente de hidrógeno	323
10.12.c.-	Asociación ión – dipolo	324
10.12.d.-	Asociaciones de moléculas no polares	325
10.13.-	Cristales moleculares y cristales covalentes	326
10.14.-	Resonancia	326
	CUESTIONARIO	331
	¿PARTÍCULAS GASEOSAS DE DOS MIL ÁTOMOS A TEMPERATURAS CERCANAS AL CERO ABSOLUTO?	332
	XI. GEOMETRÍA MOLECULAR	334
11.1.-	Geometría molecular	334
	CUESTIONARIO	354
	XII COMPUESTOS QUÍMICOS	355
12.1.-	Introducción	355
12.2.-	Compuestos binarios	356
12.2.a.-	Óxidos básicos	356
12.2.b.-	Óxidos ácidos.	357
12.2.c.-	Óxidos anfóteros	358
12.2.d.-	Hidruros no metálicos	358
12.2.e.-	Hidruros metálicos	359
12.2.f.-	Sales binarias	360
12.3.-	Compuestos ternarios	361
12.3.a.-	Hidróxidos	361
12.3.b.-	Oxoácidos	362
12.3.b.1.-	Oxoácidos del grupo 16 (sub-grupo VI A)	363
12.3.b.2.-	Oxoácidos del grupo 15 (sub – grupo VA)	364
12.3.b.3.-	Oxoácidos del carbono y el silicio	365
12.3.b.4.-	Oxoácidos del grupo 17 (sub-grupo VII A)	365
12.3.b.5.-	Oxoácidos del boro	366
12.3.b.6.-	Oxoácidos de los metales de transición	366
12.3.c.-	Obtención de oxoácidos a partir de óxidos ácidos	366
12.3.d.-	Nomenclatura estequiométrica de los oxoácidos	367
12.3.e.-	Propiedades de los oxoácidos	368
12.4.-	Hidrácidos binarios	369
12.5.-	Número de oxidación	370
12.6.-	Nomenclatura sistemática de Stock para los oxoácidos	371
12.7.-	Oxosales	372
12.8.-	Sales derivadas de hidrácidos	374
12.9.-	Sales ácidas	375
	CUESTIONARIO	377
	NANOTUBOS DE CARBONO	380
	XIII. SISTEMAS EN EQUILIBRIO	383

13.1.-	Introducción	383
13.2.-	Equilibrios físicos y químicos	384
13.3.-	Equilibrios homogéneos y heterogéneos	384
13.4.-	Factores que influyen en el equilibrio. Regla de Le Chatelier – Braun	385
13.5.-	Reversibilidad de las transformaciones	387
13.6.-	Equilibrios físicos	388
13.6.1.-	Equilibrios en sistemas formados por una sola sustancia	388
13.6.1.a.-	Equilibrios en los cambios del modo de agregación	388
13.6.1.b.-	Equilibrios en los cambios de estructura cristalina	390
13.7.-	Equilibrios químicos	392
13.7.1.-	Equilibrios químicos homogéneos	392
13.7.1.a.-	Ley de acción de masas: “constante de equilibrio”	394
13.8.-	Reacciones reversibles	394
13.9.-	Equilibrios químicos en fase gaseosa	397
13.10.-	Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura	398
13.11.-	Cómo mejorar el rendimiento de una reacción reversible	400
13.12.-	El efecto de los catalizadores	401
13.13.-	Reactivo limitante	406
	CUESTIONARIO	409
	 XIV. SOLUCIONES	 412
14.1.-	Modos de expresar las concentraciones en unidades físicas	412
14.2.-	Formas químicas de expresar las concentraciones de solutos en soluciones	413
14.3.-	Resolución de problemas de dilución	415
14.4.-	Soluciones de no electrolitos	416
14.5.-	Ley de Raoult	417
14.6.-	Soluciones ideales	418
14.7.-	Curvas de presión de vapor	418
14.8.-	Constitución de las fases líquida y vapor en el equilibrio	419
14.9.-	La regla de las fases	421
14.10.-	Volatilidad	423
14.11.-	Solubilidad de gases en líquidos. Ley de Henry	424
14.12.-	Variación de la solubilidad de un gas con la temperatura	425
14.13.-	Ascenso ebulloscópico	425
14.14.-	Descenso crioscópico	429
14.15.-	La presión osmótica	429
14.15.a.-	Soluciones isotónicas	431
14.15.b.-	Presión osmótica y concentración	432
14.15.c.-	Ecuación de van't Hoff	432
14.16.-	Puntos de ebullición de soluciones ideales de dos componentes volátiles	434
	CUESTIONARIO	437
	 XV. SOLUCIONES DE ELECTROLITOS	 440
15.1.-	Propiedades constitutivas, aditivas, y coligativas	440
15.2.-	Electrolitos	441

15.3.-	Soluciones de electrolitos	442
15.4.-	Actividades medias de los electrolitos	443
15.5.-	Fuerza iónica de un electrolito	445
15.6.-	Teoría de Debye - Hückel - Onsager	446
15.7.-	Fuerza iónica y coeficientes de actividad	449
	CUESTIONARIO	451
	XVI. ELECTROQUÍMICA	452
16.1.-	Las leyes de la electrólisis de Faraday	452
16.2.-	Migración de iones. Número de transporte	455
16.3.-	Medición del número de transporte. Método de Hittorf	456
16.4.-	El método de la frontera móvil	457
16.5.-	Conductancia equivalente	459
16.6.-	Teoría de la atracción interiónica	462
16.7.-	Grado de disociación	465
16.8.-	Conductancia independiente de los iones	465
16.9.-	<i>F.E.M.</i> y su medición	467
16.10.-	Pilas químicas y de concentración	467
16.11.-	Pilas reversibles	468
16.12.-	Variaciones de energía libre en pilas reversibles	470
16.13.-	Potenciales de electrodos reversibles	471
16.14.-	Pilas de concentración	474
16.15.-	La pila Leclanché	475
16.16.-	La batería de mercurio	476
16.17.-	El acumulador de plomo	477
16.18.-	Batería de litio	478
16.19.-	Determinación del producto iónico del agua	479
	CUESTIONARIO	482
	XVII. EL ESTADO COLOIDAL	485
17.1.-	Dispersiones coloidales	485
17.2.-	Preparación de dispersiones coloidales	486
17.3.-	Purificación de las dispersiones coloidales	487
17.4.-	Propiedades ópticas de los soles	488
17.5.-	Movimiento browniano	489
17.6.-	Propiedades eléctricas de los soles hidrófobos	490
17.7.-	Precipitación de coloides liófilos por electrolitos	491
17.8.-	Propiedades eléctricas de los soles liófilos, viscosidad y electroforesis	492
17.9.-	Estabilidad de los soles liófilos	494
17.10.-	Propiedades eléctricas de los soles hidrófobos	494
17.11.-	Geles	494
17.12.-	Viscosidad de los fluidos	495
17.13.-	Emulsiones	497
	CUESTIONARIO	501

	XVIII. FÍSICOQUÍMICA DE SUPERFICIES	503
18.1.-	Introducción	503
18.2.-	Superficie, interfaz e interfase	503
18.3.-	Importancia de las interfases	505
18.4.-	Interfase líquido - gas	506
18.5.-	Energía libre interfacial	509
18.6.-	Variación de la tensión superficial con la temperatura y la presión	510
18.7.-	Ecuación de Young - Laplace	511
18.8.-	Capilaridad	514
18.9.-	Ecuación de Kelvin	517
18.10.-	Tensión superficial de soluciones	519
18.11.-	Agentes tensioactivos	520
18.12.-	Determinación de la tensión superficial	520
18.13.-	Tensión interfacial entre dos líquidos	523
18.14.-	Adhesión y cohesión	524
18.15.-	La ecuación de adsorción de Gibbs	525
18.16.-	Exceso interfacial relativo	527
18.17.-	Películas superficiales	528
18.18.-	“Estado físico” de las capas monomoleculares	530
18.19.-	Adsorción de sólidos	532
18.20.-	Adsorción de gases	533
18.21.-	Fenómenos eléctricos en las interfases. Doble capa eléctrica	537
18.22.	Efectos electrocinéticos	541
	CUESTIONARIO	543
	XIX. CINÉTICA QUÍMICA	545
19.1.-	Cinética química	545
19.2.-	Velocidad de reacción	546
19.3.-	Medida de la velocidad de reacción	547
19.4.-	Análisis de los resultados experimentales	549
19.5.-	Factores que influyen en la velocidad de una reacción química dada	549
19.6.-	Reacciones químicas en sistemas homogéneos. Orden y molecularidad	549
19.7.-	Reacciones simples y compuestas	550
19.8.-	Reacciones de primer orden	551
19.9.-	Reacciones de segundo orden	553
19.10.-	Degeneración del orden. Reacciones de seudoprimer orden	555
19.11.-	Reacciones de tercer orden	555
19.12.-	Reacciones que se producen en etapas	556
19.13.-	Determinación del orden de reacción	557
19.14.-	Reacciones compuestas	558
19.15.-	Reacciones de equilibrio u opuestas	559
19.16.-	Reacciones paralelas	560
19.17.-	Reacciones consecutivas	562
19.18.-	Reacciones en cadena	564
19.19.-	Fisión nuclear	567

19.20.-	Reacciones homogéneas en fase líquida	568
19.21.-	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción	569
19.22.-	Velocidad de reacción y teoría del complejo activado	572
19.23.-	Reacciones en soluciones de electrolitos. Efecto salino	574
19.24.-	Catálisis	577
19.25.-	Catálisis enzimática	578
	CUESTIONARIO	582
	RELOJES QUÍMICOS	584
	Índice alfabético	599

I EL CONOCIMIENTO CIENTÍFICO

1.1.- Introducción.

A menudo, el medio que nos rodea nos llama la atención y los cambios que en él se producen despiertan nuestra curiosidad. El hombre prehistórico solía asustarse ante la producción de un fenómeno natural. A medida que fue transcurriendo su evolución le fue perdiendo el miedo a la ocurrencia de ciertos eventos y comenzó a preguntarse ¿Qué está ocurriendo? ¿Cómo está ocurriendo?

Si bien el porqué tenía casi siempre alguna connotación mística o religiosa, esto no le impidió, por ejemplo, observar que las épocas de las lluvias o de las sequías se producían con cierta regularidad. Así los antiguos egipcios llevaban un registro minucioso de las crecidas del Nilo, del movimiento de la Luna, de las posiciones relativas de las estrellas, etc.

Los interrogantes que nos planteamos ante los cambios que observamos a nuestro alrededor no siempre encuentran la respuesta apropiada. La respuesta correcta es, en la mayoría de los casos, el



producto de nuestro conocimiento sobre el tema. Ese conocimiento puede ser la resultante de un conjunto de experiencias adquiridas al azar, a lo largo de nuestra vida, o ser la consecuencia de una serie ordenada y metódica de investigaciones acerca del tema en cuestión. En el primer caso, nuestro conocimiento es intuitivo, en el segundo es metódico. El conocimiento constituye así una visión ordenada de la realidad que se adquiere en forma sistemática.

No todo conocimiento metódico de un campo de la realidad es una ciencia. Un chofer de taxímetro puede tener un conocimiento ordenado de todas las calles de la ciudad donde trabaja y conocer la manera más eficiente para trasladar a sus pasajeros desde una ubicación hasta otra, pero no por eso diríamos que su actividad es una ciencia.

Al observar las peculiaridades de todas las disciplinas que usualmente se catalogan como “ciencias” encontramos que buena parte de ellas tiene enunciados generales, a partir de los cuales se pueden deducir las leyes que rigen en sus ámbitos y se pueden explicar todos los problemas que aparecen cuando se las investiga. Esos enunciados reciben distintos nombres según sea la disciplina. Así en algunos casos, como en Geometría, se los llama postulados o axiomas en otros se los llama principios, y se aceptan sin demostración. A partir de estos enunciados se derivan lógicamente otras conclusiones generales, algunas de las cuales pueden contrastarse con la realidad. Si la contrastación concuerda con el enunciado de partida, se dice que corrobora dicho enunciado. En cambio, si contradice en parte o en todo, el enunciado de partida debe modificarse o desecharse.

En algunas disciplinas, aunque el campo de acción es el mismo, existen grupos de practicantes que sostienen principios diferentes. Así, por ejemplo, en Economía, hay quienes sostienen los postulados de Adam Smith, otros que sostienen postulados diferentes, como los de John Maynard Keynes, otros los de Karl Marx, etc. Según el epistemólogo Thomas S. Kuhn, autor de la famosa obra *La estructura de las Revoluciones científicas*, las disciplinas como la Economía están en una etapa a la que él llamó "preciencia".

Las disciplinas que tienen postulados, axiomas o principios, que no pueden deducirse de ninguna otra disciplina y que son aceptados por la mayoría de los que las estudian — como la Mecánica, la Química, la Matemática, la Óptica, la Biología, etc. —, se consideran, hoy en día, verdaderas ciencias. Otras disciplinas, aún siendo valiosas para el desarrollo humano y social, al carecer de tales enunciados, no se consideran verdaderas ciencias. Así, la Educación, carece de enunciados a partir de los cuales se pueda determinar que mediante tal o cual técnica se logre transmitir un conocimiento a la totalidad de una clase de educandos, por lo que no se considera una ciencia. Análogamente, — tal como enseña el Dr. César Lorenzano, médico, epistemólogo y Miembro del Comité Ejecutivo de la Federación Internacional de Sociedades de Filosofía, — no existen en la Medicina principios a partir de los cuales se pueda lograr la cura total de todos los enfermos tratados con un medicamento o mediante una intervención quirúrgica. Más allá de su contribución a mejorar la calidad de vida — y a prolongarla en el tiempo —, la Medicina no es una ciencia.

Toda ciencia se caracteriza por tener un objeto de conocimiento propio, uno o varios métodos de estudio y fines determinados.

El campo de la realidad que estudia cada ciencia no tiene límites estrictos sino que se amplían a medida que esa ciencia progresa. Las ciencias afines se van interrelacionando y, a menudo, terminan formando nuevas disciplinas científicas como la Bioquímica, la Física Biológica, etc.

Existen varias maneras de clasificar a las ciencias. De entre ellas, elegiremos una, muy general, basada sobre su objeto de conocimiento. Distinguiremos entre ciencias naturales y ciencias del espíritu, según estudien alguna porción del Universo físico o abstracciones producidas por el intelecto. Dentro del primer grupo incluimos a la Física, la Química, la Biología, la Astronomía, la Geología, etc. Son ejemplos de ciencias del espíritu, la Matemática, la Psicología, la Historia, etc.

1.2.- Las ciencias y las metodologías.

Toda ciencia intenta ofrecer una descripción de una parte de la realidad a la vez de explicar los cambios que en ese campo se producen. Para un logro eficiente de sus objetivos, la actividad científica debe estar despojada de creencias religiosas o mágicas. Para un desarrollo exitoso de la actividad científica es también necesario el ordenamiento adecuado de la masa de datos y de la información que se dispone. Pero esa actividad no se limita a dar explicaciones que puedan corroborarse empíricamente sino que trata de anticipar o predecir cambios futuros o manipular las condiciones existentes para evitar, provocar o modificar ciertos cambios en su objeto de estudio.

Uno de los temas centrales de la Filosofía de la Ciencia lo constituye el método que emplea cada ciencia para el logro de sus objetivos, aunque más de un filósofo ha cuestionado la existencia de tal método. Este supuesto método sería un conjunto de reglas que establecerían la manera más eficiente en que se debe actuar para obtener datos, formular hipótesis y comprobar si tales hipótesis son correctas. A pesar de los múltiples intentos por especificar esta especie de "receta", los metodólogos no han podido acordar más que en algunos lineamientos generales, que a veces parecen seguir los científicos, pero que presentan tantas dificultades que no alcanzan a constituir un método certero para la obtención de los resultados que se proponen o de formular una descripción "correcta" del objeto de estudio. Por ello, hay quienes sostienen que la investigación científica se parece más a una actividad creativa, — dentro de ciertos límites impuestos por los datos disponibles — que a una actividad clasificatoria y metódica que paso a paso lleve a conocimientos más completos de la realidad y sus transformaciones. Para un mismo conjunto de datos suele haber diversas explicaciones satisfactorias, por lo que se torna necesario ponerlas a prueba para ver cuál de ellas puede predecir mejor cambios todavía no observados. Pero aún en el caso de una articulación de los datos que permita una predicción correcta, este éxito no garantiza que las predicciones posteriores sean satisfactorias.

Otro de los factores que hacen imposible obtener una "receta para hacer teorías científicas" es que en ellas aparecen términos teóricos. Estos términos son inobservables y se establecen provisoriamente sobre la base de alguna "ley de correspondencia" que los vinculan con entidades consideradas empíricas. Pero muchas veces se producen nuevos resultados experimentales que contradicen la correspondencia entre entidades teóricas y empíricas, por lo que las predicciones fallan. Para "explicar" la mecánica de los cuerpos celestes, Isaac Newton propuso la ley de la gravitación universal sobre la base de que existe "interacción a distancia". Durante casi tres siglos la inobservable "interacción a distancia" fue aceptada unánimemente por la comunidad científica. Sin embargo, ciertos resultados obtenidos mediante la Mecánica Cuántica llevaron a negar su existencia y, hoy en día, uno de los principios de la llamada "Teoría del campo cuántico" establece que no existe interacción a distancia. Toda interacción entre cuerpos es mediada por algún tipo de entidad (fotones, gluones, gravitones, etc.)

La inexistencia de un método científico cuya eficacia sea universal hace que, cada tanto, las teorías sean dejadas de lado y reemplazadas por otras que hasta suelen ser incompatibles con las abandonadas. No obstante, las ciencias progresan. Pero ese progreso no se debe a una receta infalible sino a la inventiva de los investigadores para proponer descripciones satisfactorias de la realidad que estudian y a la articulación de la disciplina en cuestión con otros saberes.

En 1938, Hans Reichenbach¹ postuló que el ámbito de la creación o formación de la teoría, muestra dos contextos: el contexto de descubrimiento y el contexto de justificación. El "contexto de descubrimiento" corresponde a la etapa en que los científicos proponen hipótesis que puedan servir para explicar un conjunto de observaciones. En cambio, en el "contexto de justificación" se ponen a

¹ **Reichenbach, H.;** (1938): *Experience and Prediction: An Analysis of the Foundations and the Structure of Knowledge*, University of Chicago Press, Chicago, pp. 6 – 7.

prueba las hipótesis explicativas propuestas en el contexto de descubrimiento y se pretende averiguar si la hipótesis propuesta es confirmada o no por los hechos.

Sobre el tema del método científico es altamente recomendable la lectura de "*Qué tienen de "naturales" las Ciencias Naturales?*", Galagovsky, L. (Directora), Editorial Biblos, Buenos Aires, Argentina. (1908).

1.3.- El método inductivo.

Para comenzar la descripción de la etapa de formación de la teoría (contexto del descubrimiento), tomaremos como ejemplo algún conjunto de observaciones que motivó la necesidad de una teoría o hipótesis que lo explique.

El desarrollo de la Química durante los siglos XVII y XVIII, mostró que hay 5 sustancias formadas por nitrógeno y oxígeno, dos sustancias formadas por azufre y oxígeno, una sola formada por cloro e hidrógeno, etc. Joseph Louis Proust (1754 – 1826) se dedicó a analizar la composición de diversas sustancias y encontró que, cualquiera fuese la muestra de una sustancia dada, la proporción entre las masas de sus elementos era siempre la misma. Sobre la base de sus resultados experimentales, corroborados por muchos otros, formuló una generalización empírica: "En cada sustancia compuesta, la relación de masas entre los elementos que la forman es constante"². De esta manera, al agrupar un cierto número de observaciones del mismo tipo, descubrió cierta constancia o regularidad: en todos los casos observados el análisis de una determinada sustancia compuesta muestra una constancia en las proporciones de masa de sus elementos constitutivos. De allí que esa regularidad se pueda enunciar como una ley en la que figura un cuantificador universal: "*Toda sustancia compuesta tiene una composición definida*".

El ejemplo que acabamos de presentar, es una "afirmación empírica general" ya que alude a cosas observables como las masas de las sustancias compuestas y a las masas de las sustancias simples mediante las cuales se pueden obtener dichas sustancias compuestas. Pero no sólo alude a los casos efectivamente observados sino que ese enunciado se extiende a todos los casos posibles. De modo que al aludir a casos aún no observados, constituye una suerte de predicción.

Las afirmaciones empíricas generales se llaman también *leyes naturales*.

² Claude-Louis Berthollet (1748-1822) se opuso a la conclusión de Proust afirmando que existen compuestos de composición variable dando una cantidad de ejemplos. Proust demostró que los ejemplos de Berthollet eran soluciones o mezclas de varias sustancias formadas por los mismos elementos. No obstante la constancia de la composición de un gran número de sustancias, hoy se conocen muchas cuya composición es variable, como el sulfuro de hierro (II), algunas variedades cristalinas del óxido de hierro (II) como la wüstita y diversos semiconductores. En estos casos, la composición varía debido a que hay defectos en los cristales resultantes de la falta de ciertos átomos o iones. También es común la variación de la composición en polímeros de alto peso molecular.

Esta manera de obtener leyes empíricas se ha denominado "*método inductivo*". Podríamos decir que el método inductivo consiste en generalizar la regularidad encontrada en un conjunto de observaciones que fueron realizadas dentro de una gran diversidad de condiciones. A partir de las leyes así obtenidas, se podrán deducir tanto el conjunto de observaciones de que se disponía previamente como nuevos enunciados de observación aún no registrados, es decir, efectuar predicciones sobre el comportamiento de las entidades que tratan las leyes.

Una característica esencial de las generalizaciones empíricas es que en sus enunciados no hay términos teóricos.

1.4.- Método hipotético - deductivo.

En 1789, William Higgins al analizar las composiciones de los diversos óxidos de nitrógeno conocidos, propuso que en cada uno de ellos cada átomo de nitrógeno está unido a uno, dos, tres, cuatro y cinco átomos de oxígeno. Al hacerlo, no estaba generalizando observaciones previas ya que los átomos son inobservables. Es decir, Higgins postuló su existencia y comportamiento sin demostrarlos. Obviamente, el proceso que llevó a Higgins a proponer tal hipótesis no fue un método inductivo, sino que tuvo que conjeturar la existencia de entidades no observables, (los átomos) que se comportaban de una manera especial. Este tipo de postulaciones, resultan de imaginar las características de entes inobservables que harían posible explicar el comportamiento de lo observable y a esta clase de imaginación se la suele llamar "*salto creativo*".

Una vez que esa postulación se formula, a modo de hipótesis, mediante un proceso deductivo se extraerán de ella algunas conclusiones o consecuencias que permitan contrastarla con los resultados experimentales.

Mediante un salto creativo se puede pasar de las afirmaciones empíricas generales a las generalizaciones teóricas.

A partir de múltiples ejemplos como el de la postulación de William Higgins, muchos epistemólogos sostienen que la obtención de leyes empíricas y teóricas involucra un "salto creativo" y que la formulación de una ley no necesariamente resulta de la generalización de un gran número de observaciones. Más aún, un científico puede formular una generalización teórica aun habiendo observado un solo caso. Por lo tanto, no es correcto hablar de inducción en la obtención de la ley a partir de un solo caso o de un número reducido de casos y muchos especialistas rechazan el método inductivo como explicación de la manera en que los científicos llegan a formular sus leyes. Esta posición epistemológica se conoce como "*descripción hipotético – deductivista de la ciencia*" para distinguirla de la "*descripción inductivista de la ciencia*". Ambas posturas disienten también en la forma de describir la obtención de las leyes empíricas.

Resumiendo, según la descripción hipotético – deductiva, la formulación de toda ley o conjunto de leyes implica un salto creativo por parte de quien la formula. Una vez que dichas leyes se formulan, mediante un proceso deductivo se extraerán de ellas algunas conclusiones o consecuencias que permitan contrastar esas leyes con los resultados experimentales.

1.5.- La contrastación de hipótesis.

Ya sea que una generalización se obtenga por inducción o resulte de un salto creativo, es necesario ponerla a prueba para determinar si ese enunciado es verdadero, para lo cual deberá ser confirmado por los hechos, Caso contrario, el enunciado será refutado por la evidencia experimental.

Supongamos que queremos poner a prueba la ley:

“La solubilidades en agua de todos los gases que no reaccionan con ella, disminuye con el aumento de la temperatura”

Si este enunciado resultó de la observación de la solubilidad del oxígeno, el nitrógeno y el helio, la primera puesta a prueba consiste en observar si el enunciado se cumple para estos tres gases. Es decir,

El enunciado propuesto debe explicar todas las observaciones ya realizadas.

El hecho que el enunciado haya dado una explicación satisfactoria a las observaciones anteriores, no garantiza que explique todos los casos que aún no se han observado. Por lo tanto,

Las predicciones que derivan de la hipótesis propuesta deben cumplirse para los casos aun no observados.

Mediante este razonamiento predecimos que la solubilidad del neón disminuye con el aumento de la temperatura.

Aplicando un proceso deductivo efectuamos un enunciado a partir de una generalización. Al enunciado así deducido se lo llama "*consecuencia observacional*".

Efectuada la predicción se plantean dos resultados posibles. O bien la solubilidad del neón disminuye al aumentar la temperatura o bien no disminuye. Si la solubilidad disminuye, la consecuencia observacional "*corrobor*" la ley. Si se encuentra un gas, que no reaccione con el agua, cuya solubilidad aumenta con la temperatura, la consecuencia observacional no se cumple. En ese caso se dice que la consecuencia observacional es *falsa*. Como la afirmación general pretende ser verdadera para todos los casos, al no cumplirse para uno o más casos, podría decirse que también ella es *falsa*. En términos estrictos, se afirma que si una de sus consecuencias observacionales es falsa, entonces la afirmación general ha sido *refutada*. La refutación de una afirmación general consiste en hallar que una de sus consecuencias observacionales no se cumple.

Podríamos seguir haciendo predicciones acerca de la solubilidad del metano, del acetileno, del freón 22 y otros gases, en los cuales la consecuencia observacional corrobora esta ley natural. ¿Podríamos afirmar que la ley es verdadera? Lo único que podríamos decir es que las evidencias

con que contamos son compatibles con la suposición de que la ley es verdadera o que, hasta ahora, ninguna consecuencia observacional la ha refutado. Como la ley pretende ser aplicable a infinitos casos, es imposible saber si en el futuro alguna consecuencia observacional la refutará.

1.6.- Aceptación y rechazo de hipótesis en una disciplina fáctica.

Si una hipótesis contiene términos teóricos, resulta imposible comprobarla directamente, ya que los términos teóricos son inobservables. Si, además, esa hipótesis se refiere a un número grande o infinito de casos posibles, la imposibilidad de verificarla resulta harto evidente. Por ello, en el contexto de justificación, el científico trata de contrastar experimentalmente alguna consecuencia observacional de las hipótesis que contienen términos teóricos. Esta contrastación debe cumplir una de las reglas de la lógica: si la hipótesis es verdadera, entonces, la consecuencia observacional también lo es.

Si de la hipótesis se deduce que necesariamente se debería producir una determinada consecuencia comprobable empíricamente, parecería obvio que un resultado negativo de esa comprobación debe derrumbar a la hipótesis y que un resultado positivo la haría aceptable.

Tomemos como ejemplo la hipótesis “*todos los cisnes son blancos*”. Al emplear el cuantificador universal “*todos*” extendemos la afirmación a un número infinito de casos, tanto a los cisnes que existen en la actualidad, como los que existieron en el pasado y los que existirán en el futuro. Podríamos ir a un zoológico donde hay cisnes blancos y comprobar la hipótesis. Podríamos hacer una excursión a campo y, si los cisnes que encontramos son blancos, corroboraríamos la hipótesis. Pero cabe preguntarse ¿Es esto una *verificación* de la hipótesis? Hasta ahora sólo hemos hallado un número finito de casos presentes en el que la hipótesis se cumple. Bastaría encontrar un cisne que no sea de plumaje blanco para invalidar el uso del cuantificador “*todos*” y, por ende, nuestra hipótesis.

Durante siglos sólo se conocieron cisnes blancos, por lo que una hipótesis como la formulada más arriba se consideraba verificada. Pero en 1697 fueron descubiertos “cisnes negros” (*Cygnus atratus*) en Tasmania, una isla situada al sur de Australia, lo que invalidó la generalización. Por ello, en vez de emplear el término “*verificación*” se usa la palabra “*corroboración*” para hacer referencia a los resultados positivos en las contrastaciones de las hipótesis. Cuando una consecuencia observacional está de acuerdo con lo formulado por una hipótesis general, la consecuencia observacional *corrobor*a la hipótesis, no la *verifica*.

1.7.- Contrastaciones negativas. El “modus tollens”.

En la llamada “*versión simple*” del método hipotético deductivo, basta que una contrastación de la hipótesis dé resultado negativo para que la misma deba descartarse. Esta versión recurre a un tipo de razonamiento que se emplea en la Lógica llamado “*modus tollendo tollens*” (del latín modo que negando niega). Este es un razonamiento indirecto, cuyo nombre formal es “*prueba indirecta*” o “*inferencia contrapositiva*”.

El silogismo modus tollens toma la siguiente forma de ley lógica:

Si P , entonces Q .

Q es falso.

Entonces P es falso.

El argumento tiene dos *premisas*. La primera es el condicional " P implica Q ". La segunda premisa indica que Q es falsa. De estas dos premisas se deduce la *conclusión* de que P debe ser falsa. Si P fuera verdadera, entonces Q lo sería también por la primera premisa, pero no lo es, por la segunda.

En una notación diferente, utilizando operadores lógicos:

$$[(p \rightarrow q) \wedge \sim q] \rightarrow \sim p$$

O también:

$$p \rightarrow q$$

$$\sim q$$

$$\sim p$$

El modus tollendo tollens fue utilizado por Karl Popper (1902 – 1994) en su respuesta al problema de la inducción, conocida como "*Falsacionismo*", ya que este filósofo llamaba "*falsación*" a la refutación de una hipótesis cuando no se verifica alguna de sus consecuencias observacionales.

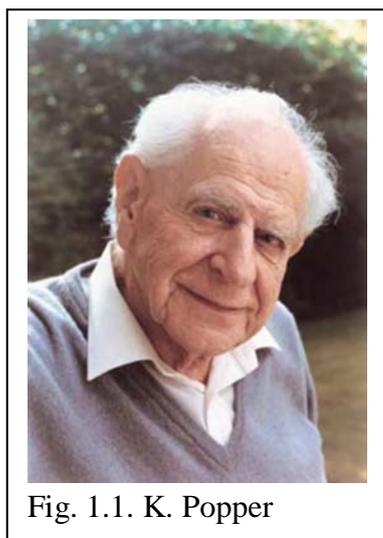


Fig. 1.1. K. Popper

La manera radical en que Popper consideraba que una hipótesis debía rechazarse, no fue aceptada por muchos epistemólogos. En la práctica, ante la producción de una contrastación negativa, la mayoría de los científicos se niegan a descartar las hipótesis que formularon y tratan de buscar una hipótesis que permita explicar el fallo de la predicción. Para ello, suelen introducir hipótesis auxiliares, como por ejemplo "en ausencia de campos magnéticos" o "despreciando la interacción gravitatoria", o "siempre que la temperatura no exceda de...", etc.

La práctica científica está llena de ejemplos en donde, frente a una refutación, los científicos no abandonan la hipótesis sino que dan argumentos adicionales para explicar la aparente contradicción entre las predicciones de esa ley y las observaciones registradas.

En general, cuando un enunciado general contiene términos teóricos, cabe la posibilidad de neutralizar las refutaciones empíricas formulando *hipótesis ad hoc* que modifiquen parcialmente el enunciado general o que muestren una falla en alguna de las hipótesis auxiliares³. En enunciados generales que no contienen términos teóricos, se suelen formular *hipótesis ad hoc* que se refieren a errores en la observación.

En todos los casos en que se formula una *hipótesis ad hoc*, esta debe ser contrastada en forma independiente poniéndola a prueba en otros casos que no sean aquellos para los que fue formulada.

El recurso de las hipótesis ad hoc dificulta la refutación de enunciados generales y, por consiguiente, es la mayor traba a la aceptación de la versión simple del método hipotético deductivo. Por otro lado, suelen hacer que los enunciados que contienen términos teóricos mejoren respecto de sus formulaciones originales. En otros casos, — como la introducción de la hipótesis de la existencia del éter para justificar el comportamiento de la luz — pueden ocultar la falsedad de una teoría o retardar su abandono. En cualquiera de estos casos, la introducción de las hipótesis ad hoc tiene la virtud de refinar conceptos teóricos o métodos de comprobación experimentales.

1.8.- La versión compleja del método hipotético-deductivo.

Cuando una consecuencia observacional arroja resultado negativo, la precaución elemental que debe tomar quien la realiza es repetir las observaciones a fin de detectar algún error en sus determinaciones. De no hallarlo, debería revisar los datos que surgen de la teoría para comprobar su corrección. Si estas tareas no permiten encontrar las causas del resultado negativo, entonces hay que dejar de lado la búsqueda en el ámbito de los resultados experimentales y tratar de encontrar el origen de la falla entre las hipótesis auxiliares.

Las hipótesis auxiliares no expresan un conocimiento adquirido anteriormente. Son suposiciones que no han sido contrastadas con anterioridad y que se plantean para poder llevar a cabo la investigación. A veces se las identifica con las “*hipótesis de trabajo*”, formulaciones puntuales que sirven como guías para ordenar el curso de una investigación y que deben ser confirmadas por los resultados experimentales.

En la práctica científica es bastante común la formulación de hipótesis auxiliares. Estas hipótesis suelen ser de lo más variadas y plantearlas surge de alguna situación particular.

Supongamos que se quiere llevar a cabo una transformación química en fase condensada que corrobore o no la reactividad de dos tipos de sustancias orgánicas. En este caso se podrían considerar diversas hipótesis: que el resultado puede estar afectado por la temperatura a la cual se lleva a cabo, por la presión ambiental, por el *pH* del medio, etc. Planteadas las diversas hipótesis ¿cómo determinar que tales o cuales factores son pertinentes, en el sentido que pueden condicionar o modificar el

³ Una hipótesis ad hoc, sería una hipótesis que se introduce *a posteriori* para evitar que un enunciado general sea refutado.

resultado? Obviamente, si se controlan las condiciones exteriores, la hora en que se efectúa el ensayo no es relevante y el investigador parecería actuar correctamente al desdeñarla. También podría considerar que la presión ambiental no influye (sensiblemente) sobre las fases condensadas. Podría considerar que el pH del medio o la temperatura sí pueden afectar el resultado de la prueba. De modo que considerará que hay factores que influyen y otros que no lo hacen. Cuando el que investiga toma la decisión de declarar que un factor es pertinente para la obtención de un resultado, está formulando una hipótesis que se denomina “*hipótesis factorial*”.

En aquellos casos en los que una hipótesis factorial no está sustentada por investigaciones anteriores, actúa como “*hipótesis auxiliar*”. En otros casos, la experiencia previa aconseja tomar en cuenta determinado factor que podría alterar el resultado de una investigación. En este caso, la hipótesis factorial tiene las características de las “*hipótesis subsidiarias*”.

1.9. - El uso de las hipótesis “ad hoc”.

Hemos dicho que una hipótesis ad hoc es aquella creada expresamente para explicar un hecho que contradice una teoría que a uno le interesa defender.

Por ejemplo, a fines del siglo XVII, las observaciones astronómicas mostraron que había una diferencia significativa entre el período de revolución de Júpiter y el que surgía de aplicar la ley de la gravitación universal de Newton. En 1705, Edmond Halley postuló que la diferencia se debía a la interacción gravitatoria con un cometa que ya había sido avistado en 1681. Rehaciendo los cálculos mediante la consideración de esa interacción el período orbital de Júpiter coincidía bastante bien con la ley de Newton. Halley fue más allá y postuló que el cometa iba a ser visualizado desde la Tierra en 1758. Falleció en 1742 por lo que no pudo disfrutar de ver cumplida su predicción.

Un requisito indispensable para la aceptación de una hipótesis ad hoc es que debe ser corroborada independientemente de la situación en que se la introdujo (con lo que dejaría de ser una hipótesis ad hoc).

El uso de las hipótesis ad hoc fue muy criticado por Popper. Él las consideró “argucias” injustificables destinadas a sostener una teoría aunque fuera falsa. No obstante, el uso de este tipo de hipótesis es bastante común en la actividad científica. En algunos casos permite mantener vigente una teoría defectuosa. En otros casos, como en el experimento de Geiger y Marsden⁴, la hipótesis de que el rebote de las partículas alfa se debe a que impacta sobre un punto que contiene la carga positiva del átomo, puede potenciar el desarrollo científico.

Cuando un científico tiene una idea y la formula como hipótesis o teoría, se resiste a descartarla, especialmente si la considera buena. Por ello, si la falla que provoca la refutación no se encuentra

⁴ En 1911, Hans Geiger y Ernest Marsden, bombardearon una muy delgada lámina de oro con partículas α (partículas subatómicas con carga eléctrica positiva) y observaron que algunas de esas partículas rebotaban. Era como “dispararle con una pistola a un hoja de papel y que la bala rebote”.

en los datos, ni en las observaciones, ni en las hipótesis auxiliares ni en las hipótesis subsidiarias comienza a cuestionarse: ¿No será que estoy presuponiendo teorías erróneas? Y, en muchos casos, comienza a poner en duda las teorías presupuestas, es decir, el marco teórico dentro del cual elaboró su teoría específica y realizó sus investigaciones.

A principios del siglo XX estaba bien establecido el carácter ondulatorio de la luz. Pero con el marco teórico de la óptica ondulatoria, no podía explicarse el llamado “efecto fotoeléctrico” según el cual cuando la radiación electromagnética impacta sobre una superficie metálica provoca que esta emita electrones y que la emisión sólo ocurre si la frecuencia de la radiación supera un cierto valor mínimo. Albert Einstein dio una explicación de este fenómeno rechazando la concepción clásica según la cual la luz es una perturbación ondulatoria que se propaga a una velocidad c , que depende del medio, y cuya energía varía continuamente en función de su amplitud. Postuló, en cambio, que la luz se puede comportar como si fuese un haz de entidades (fotones) que, al igual que los corpúsculos, pueden intercambiar energía y cantidad de movimiento con los átomos de la superficie metálica. Que la energía de cada uno de esos fotones depende de la frecuencia de la luz y no de su amplitud y que esa energía no podía variar en forma continua sino en forma discreta. Modificando el marco teórico de esta manera, pudo lograrse una concordancia entre la teoría específica de la fotoelectricidad y los resultados experimentales.



Fig. 1.2. Claudio Ptolomeo.

La historia de la ciencia ha demostrado que en la mayoría de los casos, la versión simple del método hipotético deductivo no se aplica, sino que ante una contrastación negativa de una teoría, se rehacen los cálculos, se controlan los datos, se revisan las hipótesis auxiliares y las subsidiarias y hasta se cuestionan las teorías presupuestas. Una teoría específica tiene que ser groseramente inconsistente para que se derrumbe ante la primera refutación.

Quizás uno de los ejemplos que demuestran lo que hemos llamado “versión compleja” del método hipotético deductivo lo constituya el geocentrismo. Esta teoría fue compilada por Claudio Ptolomeo, el más famoso de los astrónomos de la antigüedad. Alrededor del año 150 d.C., escribió una monumental obra con características de una enciclopedia de astronomía. Su nombre original “La Colección Matemática” cambió luego a “El Gran Astrónomo”, para distinguirla dentro de un conjunto de otros textos editados por otros autores, como Euclides y Menelaus, agrupados bajo el título “El Pequeño Astrónomo”. Para poder explicar, sus anomalías, los astrónomos árabes le fueron introduciendo modificaciones y ya en el siglo IX, se comenzó a conocerla como el “Almagesto”, o “El Gran Tratado”. En el siglo X, el Almagesto con sus modificaciones constaba de trece volúmenes que describían el sistema geocéntrico, los planetas, el Sol y las estrellas fijas, de los eclipses, la geometría y trigonometría aplicables y la construcción de instrumentos y observatorios astronómicos.

En el modelo geocéntrico se usan tres construcciones básicas para explicar el movimiento de los cuerpos celestes: la excéntrica, la epicíclica, y una ecuatorial. En la construcción excéntrica algunos

planetas giran describiendo una circunferencia alrededor de la Tierra pero no exactamente con centro en la misma. Esta no es una trayectoria fija sino variable.

En la construcción epicíclica los planetas se movilizan en círculos que rotan sobre la circunferencia del círculo mayor cuyo centro se encuentra sobre la Tierra. Con esto se explicaba el retroceso aparente en la trayectoria de Marte⁵.

Como las dos construcciones anteriores no lograban una explicación satisfactoria para los movimientos observados de algunos planetas, se le agregó una tercera, la ecuatorial. Esta era una combinación de las otras dos.

La concepción geocéntrica fue prácticamente indiscutida hasta principios del siglo XVI a pesar de que las predicciones sobre la posición de los cuerpos celestes o las descripciones de sus trayectorias a menudo fallaban. Para corregir esas fallas los astrónomos ptolemaicos recurrían a agregar nuevos epiciclos y modificaban su trayectoria circular centrada en la Tierra (*deferente*) a la manera de hipótesis ad hoc.

Poco antes de morir, Mikolaj Kopernik (Nicolaus Copernicus, 1473 - 1543) publicó un modelo matemático para describir los movimientos planetarios basado en un sistema heliocéntrico. En este modelo las llamadas estrellas fijas dejaban de tener que girar en torno a la Tierra en 24 horas. Básicamente, en la construcción de su sistema, Copérnico trasladó toda la descripción del Universo y sus movimientos, de la Tierra al Sol. La esfera última de las estrellas fijas marcaba el límite del Universo de la misma manera que lo hacía en el geocentrismo cosmológico. La gran diferencia que se establece entre el modelo geocéntrico y el que propugnó Copernicus radica en la recreación que

hacen cada uno de ellos del movimiento de los planetas. En el sistema cosmológico ptolemaico, se debían introducir diversos epiciclos mayores y menores, además de los deferentes; Copérnico, en cambio, eliminó los epiciclos mayores para explicar el fenómeno de la retrogradación de los planetas. El movimiento característico de un planeta es tan sólo aparente, su trayectoria cambia de dirección por efecto del movimiento de la Tierra en su traslación alrededor del Sol.

El aparato matemático de Copérnico fue completado por Kepler, quien propuso la hipótesis de órbitas elípticas en lugar de circulares y estableció las tres leyes que llevan su nombre.

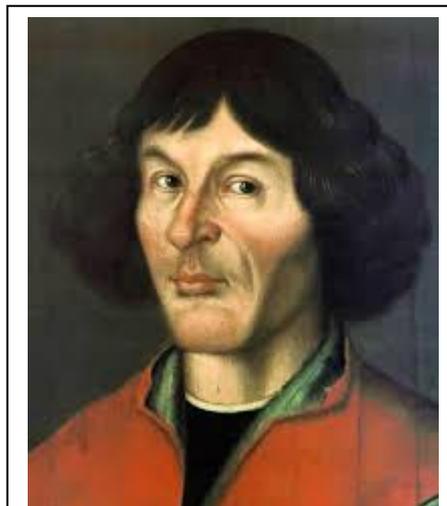


Fig. 1.3. N. Copérnico.

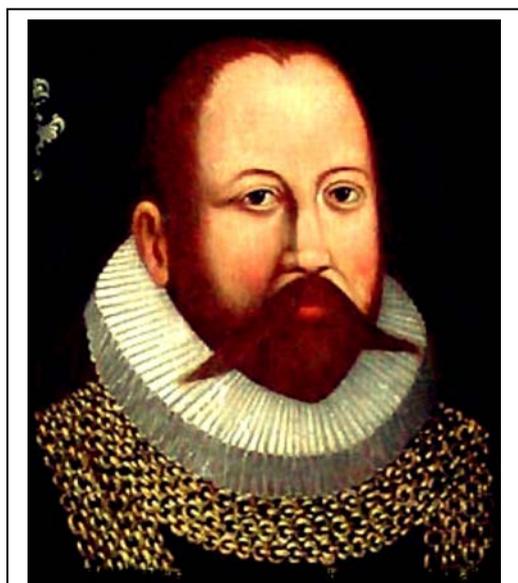


Fig. 1.4. T. Brahe

⁵ En el firmamento, Marte parece moverse de Este a Oeste, durante unos 780 días. Luego parece detenerse y comenzar a retroceder de Oeste a Este, durante un lapso de tiempo variable.

El gran astrónomo danés Tyge Ottesen Brahe (Tycho Brahe, 1546 – 1601) descreyó del modelo heliocéntrico y planteó el problema del paralaje estelar. Si la Tierra describe un movimiento circular (o elíptico) anual alrededor del Sol en junio y diciembre se encuentra en posiciones diametralmente opuestas de su órbita. Por lo tanto si se observan las llamadas “estrellas fijas” en diciembre su dirección deberá ser diferente a la observada en junio. El ángulo formado entre ambas direcciones se llama ángulo de paralaje estelar. Brahe, utilizando su famoso sextante no pudo observar cambios en la dirección y, por lo tanto, se manifestó en contra de la teoría copernicana.

La teoría heliocéntrica fue teniendo aceptación, especialmente a partir de la aparición de una supernova en 1572 que brilló enormemente durante 18 meses y a partir de las observaciones de Galileo quien encontró que las lunas de Júpiter orbitaban alrededor de ese planeta y no alrededor de la Tierra. Sin embargo, los partidarios del geocentrismo seguían insistiendo en que la Tierra era el centro del Universo (por lo que era un origen de coordenadas universal) a la vez que refutaban al heliocentrismo mediante el resultado negativo de la determinación del ángulo de paralaje.

Las estrellas fijas están a una distancia tan grande de nuestro sistema solar que el ángulo de paralaje sólo pudo ser observado en 1838 gracias a la construcción de telescopios más potentes. Con estos resultados, la teoría geocéntrica entró decididamente en decadencia, pero tuvieron que transcurrir más de 1600 años para que fuera descartada. Hoy el mundo en general acepta el heliocentrismo, exceptuando algunos astrónomos musulmanes, como Fadhel Al-Sa’d que, basándose sobre lo que establece el Corán siguen sosteniendo que el Sol gira alrededor de la Tierra.

Resumiendo, en la versión simple se supone que una teoría científica es un conjunto de hipótesis que puede ser comparado, mediante relaciones deductivas, con lo que muestra la base empírica. Si no hay concordancia, la teoría debe descartarse. A lo largo de la historia de la ciencia, el abandono continuo de teorías equivocadas es lo que provoca el progreso científico. En tanto no se produzca una refutación la teoría se mantiene corroborada. Pero no deja de ser una teoría provisoria ya que en algún momento puede ocurrir que alguna contrastación la refute.

En cambio, el método hipotético deductivo en versión compleja concibe a una teoría científica como formando parte, según el contexto y las circunstancias, de una red de hipótesis vinculadas con el material de trabajo, con teorías presupuestas y con observaciones que pueden ponerse en duda y ser responsables de las refutaciones. En el caso de no existir concordancia entre lo que predice la teoría específica y los resultados experimentales, el método propone examinar las distintas hipótesis y observaciones presentes en la contrastación y tratar de encontrar qué dato de la base empírica o qué hipótesis son los responsables del resultado negativo. De este modo, una teoría no se abandona porque presenta refutaciones, ya que la responsabilidad podría recaer sobre hipótesis ajenas a ella o sobre las observaciones.

Además, una teoría descartada en cierto momento puede volver a ser aceptada por la comunidad científica si se ponen en tela de juicio los datos que han servido para refutarla o las hipótesis auxiliares que han intervenido en la refutación.

1.10.- Modelos.

Generalmente, las teorías se estructuran buscando analogías entre lo que se estudia y un sistema modelo estudiado anteriormente. Cuando las regularidades en el comportamiento del objeto de la investigación y el modelo han sido estudiados a fondo y cuando existe similitud entre ambos, pueden transferirse toda la experiencia y los conocimientos acumulados acerca del sistema modelo conocido para intentar una explicación coherente del sistema que se investiga.

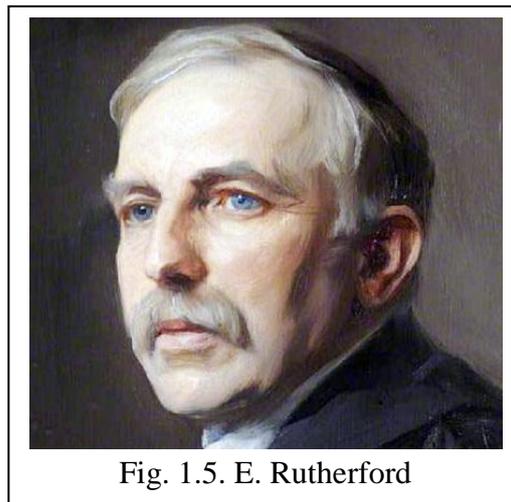


Fig. 1.5. E. Rutherford

A partir de los experimentos de Geiger y Marsden,⁶ Ernest Rutherford (1871 – 1937) supuso que toda la carga positiva del átomo estaba concentrada en una pequeñísima zona de su interior y que los electrones se movían, a distancias considerables alrededor de esa carga, compensando la atracción electrostática con la fuerza centrífuga asociada a su movimiento. Rutherford comparó el movimiento de los electrones alrededor de un núcleo cargado positivamente con el movimiento de los planetas alrededor del Sol. Dos años más tarde, Niels Bohr usó ese “modelo planetario” para encontrar una ecuación que daba los niveles de energía del átomo de hidrógeno coincidentes con los valores que se obtienen a partir del espectro de emisión del hidrógeno atómico.

Sobre estos temas, son particularmente interesantes los conceptos que se analizan en "*Didáctica de las ciencias naturales. El caso de los modelos científicos.*", Galagovsky, L. (Directora), Lugar Editorial, Buenos Aires, 2011.

1.11.- El lenguaje científico.

Uno de los factores primordiales en el desarrollo de una ciencia lo constituye el uso apropiado del lenguaje para la comunicación de leyes, descubrimientos, hipótesis, etc. Si una idea se expresa de manera confusa difícilmente se la entienda con claridad; por otra parte, la ambigüedad le resta fuerzas a la argumentación y, en muchos casos, un exceso de palabras puede diluir una idea fundamental.

En todas las Ciencias Naturales se utilizan ciertos términos no definidos tales como tiempo, espacio, sustancia, etc. a los cuales se accede de manera intuitiva. Tales términos se suelen llamar *conceptos primarios*. Otros términos son susceptibles de *definiciones conceptuales*, es decir estableciendo el género próximo y la diferencia específica, así por ejemplo se define oxácido como un ácido que contiene oxígeno. Por último, existe un tipo de conceptos que se definen mediante una operación por ejemplo, la densidad de un cuerpo se define como la relación entre su masa y el volumen que ocupa. Estas definiciones se llaman *operacionales*.

⁶ Ver nota al pie de la Sección 1. 9.

Un paso importante en el ordenamiento del lenguaje lo dio la Royal Society of London en 1664, al establecer que todas las comunicaciones presentadas ante esa Sociedad, para su publicación, debían estar redactadas en latín. Hoy en día, el idioma inglés es un requisito indispensable para la presentación de trabajos ante las sociedades científicas más importantes del mundo.

Cada Ciencia Natural emplea un vocabulario que le es propio y en el que, exceptuando los términos no definidos, cada palabra tiene un significado preciso y cada concepto una definición unívoca. El significado y la definición, de los términos científicos suelen ser establecidos por instituciones internacionales que nuclean a asociaciones científicas de determinada especialidad. Así, por ejemplo, los significados, definiciones y usos de los términos empleados en Química, son establecidos por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (I.U.P.A.Q. de su sigla en inglés)

1.12.- La expresión de las regularidades.

La manera en que se presenta una idea depende, en cierto modo, de su finalidad y del tipo de información disponible. Cuanto más precisa en la exposición de una regularidad tanto más valiosa resulta. La expresión de una generalización puede efectuarse de varias maneras:

Cualitativamente, cuando se enuncian los efectos producidos por una causa dada bajo las condiciones fijadas.

Cuantitativamente, cuando se indican además los resultados de la medición de esos efectos.

Gráficamente, cuando se utilizan diagramas apropiados para la expresión cuantitativa.

Matemáticamente, cuando la expresión cuantitativa viene dada por una ecuación matemática.

De entre todas estas, es la última la que suministra una información más precisa, aunque para el estudiante sea a veces la más difícil de comprender debido a su carácter eminentemente abstracto.

1.13.- La Química. Importancia.

Al comenzar su primer curso de Química, el estudiante suele preguntarse ¿Qué es la Química? Para encontrar una respuesta apropiada suele recurrir a un diccionario o a algún texto de la materia encontrando definiciones como la siguiente: “Ciencia que estudia la composición de las sustancias y sus reacciones”. Luego de la lectura seguirá sin saber qué es la Química ya que ignora el significado de los términos composición, sustancia y reacciones. Definir es limitar, y limitar el campo de lo que aún no se conoce resulta generalmente poco práctico y, muchas veces, inútil. Por ello preferimos no dar una definición *a priori* de la Química. Ella surgirá, casi espontáneamente, al cabo del curso. Solamente diremos que, como toda Ciencia Natural, es una ciencia de la materia y que la estudia con prescindencia del lugar donde se encuentra. Para lograr resultados eficientes recurre al auxilio de otras disciplinas como la Física y la Matemática. Esta última es una herramienta valiosa e indispen-

sable para la concreción de generalizaciones y hasta podríamos afirmar que ninguna generalización experimental es concreta si no puede expresarse mediante una relación matemática.

Entre los fines que persigue la Química podemos mencionar: el de averiguar cómo pueden identificarse y distinguirse los materiales que integran el Universo, qué cambios pueden sufrir esos materiales al ponerlos en contacto con otros materiales o al someterlos a la acción del calor o a la presión y los intercambios energéticos asociados a esos cambios. La Química extiende su finalidad a la generación de nuevos materiales, cuyas propiedades y aplicaciones los hacen, en muchos casos, de un valor incalculable.

Muchos aspectos de nuestro bienestar material dependen de la Química en la medida que esta ciencia proporciona los medios adecuados para hacerlo posible, ya sea creando fertilizantes artificiales que aumentan el rendimiento agrícola y proporcionan una mayor cantidad de alimentos a la Humanidad, descubriendo o sintetizando medicamentos que ayudan a aliviar o curar enfermedades, fibras sintéticas para la industria textil, aleaciones livianas y resistentes para la aeronavegación, materiales plásticos y elásticos, combustibles sólidos para naves espaciales, colorantes, cosméticos, adhesivos y una enorme cantidad de productos que han permitido a la civilización avanzar en los últimos tres siglos mucho más que en toda su evolución anterior. Pese a los progresos alcanzados, la Naturaleza guarda todavía muchos secretos, por lo tanto la Química continuará cumpliendo un papel imprescindible para lo cual se requerirá del esfuerzo de los científicos de hoy y del mañana. Tal vez uno de ellos sea Ud.

CÓMO FUNCIONA LA CIENCIA: EL HORNO A MICROONDAS

A principios de la década del 1940 la Segunda Guerra Mundial arrasaba Europa, el Norte de África y buena parte del continente asiático. Los mares y los océanos eran prácticamente intransitables aún para los barcos de carga. En los laboratorios Raytheon de los EE.UU. los científicos devanaban sus sesos para perfeccionar un instrumento de detección llamado radar⁷.

Básicamente, un radar consiste en un emisor de radiaciones electromagnéticas, similares a la de la luz pero de una frecuencia tal que no son visibles. Esas radiaciones al impactar sobre un cuerpo sólido de determinadas características y consistencia, se reflejan en él y al “rebotar” son capturadas por el mismo aparato, el que posee un dispositivo adecuado que permite detectar la posición y la distancia a la cual se halla el cuerpo que reflejó la radiación.



Fig. 1.6. Percy Spencer

El problema que se les planteaba a los científicos de Raytheon era encontrar una banda de frecuencias óptima de tales radiaciones. En efecto, se requería emitir radiaciones de un determinado intervalo de frecuencias que pudieran atravesar brumas, nieblas y nubes pero que no fueran absorbidas por los cuerpos que se deseaban detectar y que, además, se reflejasen eficazmente. Cuando estaban ensayando con radiaciones de la llamada “banda de microondas” que son ondas de frecuencias menores que la luz visible pero mayores que las ondas de radio, se produjo un pequeño accidente: a uno de los ingenieros, Percy Spencer, (1894 – 1970) se le derritió el chocolate que llevaba bien guardado en uno de los bolsillos de su pantalón.

A un hombre común, la ocurrencia de un hecho anormal como ese le podría haber provocado desde indiferencia hasta contrariedad o enojo, pero para un científico este hecho era algo más que un inconveniente molesto, era un fenómeno que contradecía la experiencia cotidiana. ¿Cómo podía haberse derretido el chocolate si a la temperatura ambiente debía mantener su consistencia?

Si bien los científicos del laboratorio continuaron con sus investigaciones sobre el radar, el accidente del chocolate motivó que se iniciase una línea de trabajo para averiguar las causas del mismo. Para ello presentaron un protocolo de investigación, el que fue evaluado por las autoridades de la empresa, diseñándose un programa de investigación al cual se le asignó un presupuesto económico adecuado.

⁷ Sigla de “radio detection and ranging” (detección por ondas de radio y localización a distancia)

En el desarrollo del proyecto hubo experimentos exitosos y otros frustrantes, marchas y contramarchas de acuerdo a lo que revelaban los ensayos. Un resumen de las principales etapas del mismo se sintetiza de la siguiente manera:

La observación demostró que el chocolatín perdía su consistencia cuando el emisor de microondas estaba en funcionamiento aún cuando la temperatura ambiente permanecía constante. Utilizando termómetros apropiados se observó que la temperatura del chocolatín aumentaba cuando era irradiado. Sin embargo, el recipiente que lo contenía — una cápsula de porcelana — no variaba sensiblemente su temperatura.

En la etapa de la experimentación cualitativa probaron con distintos materiales y encontraron que aquellos que, como los alimentos, contenían agua aumentaban su temperatura, mientras que los que no contenían agua — como los productos cerámicos, vidrios, materiales plásticos, etc. — no lo hacían.



Comprobado el efecto de las microondas sobre los materiales que contienen agua, comenzó la experimentación cuantitativa. Se ensayaron distintas frecuencias entre los 1000 y los 10000 MHz encontrándose un resultado óptimo con un haz cuyo valor central es de 2450 MHz. Algunas de las radiaciones de frecuencias mayores son absorbidas en mayor o menor grado por materiales anhidros los que incrementan su temperatura. Las radiaciones de frecuencias menores que este valor no tienen prácticamente ningún efecto sobre los materiales que contienen agua.

Como resultado de múltiples experimentos pudo llegarse a la siguiente generalización: “El agua presente en cualquier material incrementa su temperatura cuando este es irradiada con microondas cuyo valor central es 2450 MHz”

Para intentar explicar estos resultados se han planteado varias hipótesis. La más aceptada hoy en día es que la energía asociada a la radiación de esta frecuencia es absorbida por las moléculas de agua, las que comienzan a vibrar y esto se traduce en un incremento de la temperatura. Esta hipótesis se encuadra dentro de una teoría llamada “mecánica cuántica” que postula que las moléculas no pueden absorber energía de cualquier valor sino que, de acuerdo con su naturaleza, absorben energía de determinados valores.

Para explicar el comportamiento se puede recurrir al siguiente modelo: se asimilan las radiaciones a millones de pelotitas moviéndose dentro del horno. Cada una de ellas transporta la energía adecuada para hacer vibrar a una molécula de agua. Las pelotitas que no chocan con moléculas rebotan contra las paredes metálicas de la caja de cocción con un choque elástico perfecto lo que posibilita nuevos choques efectivos con las moléculas de agua. Si las pelotitas son demasiado chicas — en nuestro caso radiaciones de baja energía — el choque no es lo suficientemente “fuerte” como para producir la vibración de las moléculas. Si son demasiado grandes, los choques que impactan

sobre las paredes del horno le transmiten parte de su energía. Como consecuencia los choques dejan de ser elásticos y además las paredes se calientan.

El estudio de como llevar a la práctica los descubrimientos científicos es tema de la *Tecnología*.

En nuestro caso se plantearon dos problemas: el diseño del generador de microondas y el de un dispositivo que permita concentrar las radiaciones impidiendo que escapen del recinto en el que se irradian.

El generador de energía de microondas se llama magnetrón y es el corazón del equipo: es un dispositivo que, ayudado por un transformador eleva la tensión de línea de 220 volts unas diez veces. Mediante un circuito de capacitor y diodo la corriente se transforma y rectifica convirtiéndose en un haz de electrones que se mueven por acción de una diferencia de potencial mayor a los 4.000 voltios. Cuando estos “rayos catódicos” atraviesan un campo magnético formado por los dos imanes generan energía en forma de microondas.

La radiación de microondas queda contenida en una jaula de Faraday, que, en este caso particular, está formado por la caja de cocción. Como las microondas no atraviesan superficies metálicas sino que se reflejan en ellas, la caja metálica que conforma el horno impide que la radiación escape. Si se la observa detenidamente se nota que inclusive el panel a través del cual se puede ver su interior mientras funciona está compuesto por una chapa metálica con gran cantidad de pequeños orificios que impide la fuga de radiación.

Una de las normas de seguridad que se adoptan internacionalmente consiste en que los hornos a microondas desconecten su magnetrón automáticamente cuando se abre la puerta, con lo que la radiación cae inmediatamente a cero. Por lo tanto, es falso que alguien, tratando de secarse el cabello, se haya secado el cerebro al introducir la cabeza dentro de un horno a microondas. Es imposible que el horno funcione con la puerta abierta, a menos que el usuario desarme el horno y teniendo grandes conocimientos de electrónica realice una serie de conexiones externas (también es imposible que se corte la cabeza y él mismo la introduzca en el horno, cierre la puerta y lo haga funcionar). Al ser abierta la puerta, el horno automáticamente se desconecta.

Las continuas innovaciones tecnológicas han ido produciendo mejoras en los hornos a microondas.



En la actualidad hay equipos con y sin plato giratorio: son dos formas distintas de lograr el mismo objetivo, que es dispersar la radiación de la manera más pareja posible para que la cocción del alimento sea uniforme.

Hay una variedad muy amplia de hornos a microondas domésticos. Las diferencias entre ellos pasan por la calidad y por las funciones y prestaciones que pueden dar. Un equipo puede ser tan simple o com-

plicado como se quiera. Hay equipos que descongelan según el peso y el producto ingresado: la división básica es pescados, vegetales y carnes. Hay aparatos que además cuentan con un sensor (muy utilizado para cocinar carnes rojas) que sirve para que la temperatura de los alimentos no sobrepase aquella que se programa para la cocción y hasta algunos hornos inteligentes (interactivos) con menú en pantalla que guían los pasos a seguir como si fuera un manual.

Además de los de uso doméstico hay otros dos grandes grupos: los hornos industriales y los comerciales.

Los hornos industriales son de uso continuo y se emplean en la pasteurización y conservación de distintos productos líquidos o sólidos (pastas, leche, etc.) y también son utilizados en el tratamiento de residuos hospitalarios para su homologación como basura libre de peligros.

Los equipos de uso comercial están pensados para su utilización intensiva: son los que se ven en los fast-foods o en algunas casas de comidas o restaurantes de cierta magnitud en los que se los emplea tanto para cocinar como para calentar alimentos ya preparados.

Raytheon es hoy la empresa número uno en fabricación de hornos a nivel mundial: sus principales marcas, Amana y MenuMaster, son las más importantes en microondas para la gastronomía.

El desarrollo completo del proyecto demoró más de cinco años. La fabricación de estos aparatos comenzó en el año 1948 y la producción recién cobró relevancia en la década del '70, cuando realmente empezó a verse una evolución importante de su utilización en todo el mundo. En nuestro país el horno a microondas ya lleva prácticamente 30 años de eficaz aporte a la gastronomía.

De esta manera, un hecho casual, observado científicamente dio lugar a un invento tendiente a mejorar la calidad de vida de la gente. No fue obra de un genio ni de un iluminado, sino el esfuerzo mancomunado de físicos, químicos, ingenieros en distintas especialidades, técnicos, etc. que siguiendo un programa de investigación lo suficientemente flexible y versátil llegaron a un resultado exitoso.

Bibliografía

Bar-Hillel, Y, Bunge, M., Mostowski, A., Piaget, J., Salam, A., Tonal, L. y Watanabe, S.: (1983): *El pensamiento científico. Conceptos, avances, métodos*. Ed. Tecnos-Unesco. Madrid.

Chalmers, A.F., (1988): *Qué es esa cosa llamada ciencia*, Siglo XXI Editores, Buenos Aires.

Klimovsky, G., (2005): *Las desventuras del conocimiento científico*, 6ª Edición, AZ editora, Buenos Aires.

Lorenzano, C. J., (1994): *La estructura del conocimiento científico*, 2ª Edición, Editorial Bibles, Buenos Aires.

II CLASIFICACIÓN Y RESOLUCIÓN DE SISTEMAS

2.1.- Sistemas materiales.

Para poder hacer más ordenado el estudio de la naturaleza del Universo físico y de los fenómenos que en él ocurren, se lo suele dividir en regiones encerradas por superficies geométricas arbitrarias, elegidas convenientemente de acuerdo con el fin perseguido por dicho estudio. Esa porción debe estar perfectamente definida. Cada una de esas regiones constituye un sistema físico. A los sistemas físicos cuya masa es detectable mediante técnicas instrumentales, se los llama *sistemas materiales*. De modo que cada sistema material tiene una superficie que lo separa del medio que lo rodea y una masa determinada.

Cuando la masa de un sistema es muy pequeña, su determinación en forma directa, aún con balanzas de gran sensibilidad y precisión, puede dar lugar a errores que obliguen a descartar los resultados. En otros casos, la masa en vez de medirse, puede calcularse a partir de su relación con otras variables, lo que permite estudiar cuantitativamente a esos sistemas materiales.

En el curso de Química sólo nos referiremos a sistemas materiales y en muchas oportunidades, por razones de comodidad, los llamaremos simplemente *sistemas*.

Problema 2.1.

Mediante una bomba de vacío apropiada, se extrae el oxígeno contenido en un tubo de vidrio de 10^{-3} m^3 de volumen, que pesa 320g. Al cabo de la operación la presión en su interior — determinada con un manómetro sensible — alcanza $1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ a 300 K. ¿La masa encerrada en el tubo es un sistema material?

Solución:

La indeterminación en la masa del tubo torna imposible calcular la masa encerrada por diferencia de pesadas entre el tubo lleno de oxígeno y el tubo evacuado. Sin embargo, la experiencia acerca del comportamiento de los gases indica que a una presión tan reducida y a temperaturas ambientales el oxígeno se comporta idealmente. Por consiguiente, su masa se puede estimar a partir de la ecuación de estado de los gases ideales. De esa ecuación encontramos que $m = MpV/RT = 1,7 \times 10^{-9} \text{ kg}$.

Este resultado nos indica que el tubo en cuestión puede estudiarse como un sistema material.

Ejemplo 2.1.

Si nos abocamos al estudio un sistema constituido exclusivamente por ondas electromagnéticas, tal sistema es un sistema físico pero no material.

La superficie geométrica que encierra a un sistema material, separa al mismo del resto del Universo, el cual es llamado *medio exterior*. Obviamente, el Universo es demasiado grande para que su interacción con un sistema material pueda repercutir en cualquiera de sus puntos. Es por ello que el medio exterior se suele circunscribir a la zona en los alrededores del sistema donde se pueden apreciar las interacciones con el mismo. A esta zona se la acostumbra a llamar “*medio ambiente*”, “*ambiente*” o “*entorno*”¹. Dado un sistema material y un ente físico² cualquiera, podrá ocurrir, en un instante particular, que la porción del espacio que ocupa el ente físico sea interior al sistema o exterior al mismo, en estos casos diremos que el ente físico pertenece, respectivamente, al sistema o al medio exterior³.

De acuerdo con las posibles interacciones entre los sistemas y el medio exterior, los primeros se clasifican en:

Sistemas abiertos. Son aquellos que permiten el intercambio de materia con el medio exterior.

Sistemas cerrados. Dentro de esta clase se agrupan aquellos sistemas materiales imposibilitados de intercambiar materia con el medio exterior.

Como hasta ahora no hemos hecho referencia alguna al término “energía” lo utilizaremos intuitivamente, aunque más adelante lo analizaremos con cierto detalle. En el lenguaje cotidiano usamos palabras como “energía eléctrica”, “energía mecánica”, “energía química”, etc., los que nos da una idea que esa “energía” puede ser provista por distintos medios: electricidad, acciones mecánicas, reacciones químicas, etc.

Un caso especial de sistemas cerrados son los llamados sistemas aislados. Serían aquellos sistemas que no pueden intercambiar ni materia ni energía (en ninguna de sus clases) con el medio exterior. En rigor, no existen tales sistemas en el Universo⁴. Este tipo de sistemas tiene cierto in-

¹ La noción de medio ambiente no es, evidentemente, muy precisa; pero en muchos casos su uso resulta cómodo.

² Entendiendo por tal, todo ente para el cual tenga sentido decir que se halla en un cierto lugar del espacio.

³ Un caso especial es aquel en que la región ocupada por el ente físico pertenece en parte al sistema y en parte al medio exterior. Diremos entonces que el ente físico pertenece *parcialmente* al sistema.

⁴ Se podría evitar el intercambio de calor recubriendo al sistema de un buen aislante térmico y sumergiéndolo en un baño termostático a la misma temperatura del interior del sistema. Se podrían construir las paredes del sistema de un material lo suficientemente rígido e indeformable como para que su volumen no varíe por los cambios que experimenta. Se podrían realizar cambios en el sistema en ausencia de campos eléctricos o magnéticos. Pero lo que

terés teórico ya que permite especular acerca de “qué ocurriría si no hubiese ninguna interacción con el medio exterior”.

Los sistemas aislados constituyen una subclase de sistemas cerrados debido a que los sistemas abiertos no pueden impedir el intercambio de energía con el medio que los rodea.

Podemos imaginar la existencia de sistemas cerrados capaces de intercambiar algunas formas de energía (por ejemplo, que puedan absorber energía mecánica por compresión o que, mediante el suministro de energía eléctrica, efectúen algún trabajo o alguna reacción química, etc.) pero que estén imposibilitados de intercambiar calor con el medio exterior. Tales sistemas se denominan *adiabáticos* o térmicamente aislados. (Nuevamente, aquí usamos el concepto de calor en forma intuitiva).⁵

Ejemplo 2.2.

Dado que no se conocen aislantes térmicos perfectos, los sistemas adiabáticos son siempre ideales. Sin embargo, ciertos materiales, como la espuma de poliuretano o la lana de vidrio, son muy buenos aislantes térmicos y, en primera aproximación, podríamos imaginar un sistema aislado como un recipiente indeformable, herméticamente cerrado, recubierto por un material aislante tanto térmico como eléctrico.

2.2.- Propiedades de los sistemas.

Si bien podemos individualizar a un sistema especificando su masa y el lugar que ocupa en el espacio en un instante dado, nuestro conocimiento sobre el mismo no queda agotado. De manera que, para describir un sistema, utilizaremos ciertos atributos de los entes físicos que le pertenecen. Estos atributos impresionan nuestros sentidos, ya sea directamente o en forma indirecta si utilizamos instrumentos apropiados. De nuestra observación podríamos decir, por ejemplo, que un sistema es bonito o que tiene olor desagradable. En una comunidad científica, no necesariamente habrá unanimidad de criterio sobre estas apreciaciones subjetivas. Por lo tanto, se necesita que los atributos que presentan los entes físicos puedan ser valorados con objetividad. Para ello se requiere que puedan ser cuantificados mediante procedimientos apropiados y que los resultados de la cuantificación sean reproducibles. A aquellas características que son susceptibles de ser

no se puede, es construir un sistema que sea aislante de cualquier radiación del espectro electromagnético o que no interactúe gravitatoriamente con su entorno.

⁵ Si se quiere evitar el uso del término “calor” antes de dar una definición del mismo, se puede decir que un sistema es adiabático, cuando los cambios que se producen en el mismo sólo se logran variando sus dimensiones o colocándolo en un campo eléctrico o en un campo magnético.

representadas mediante valores numéricos se las llaman usualmente propiedades. No pretendemos dar una definición rigurosa del término “propiedad” ya que es uno de los conceptos primarios de la Química. Simplemente diremos que mediante la asignación de una propiedad a un ente físico detallamos cuantitativamente sus atributos y comportamiento bajo las circunstancias especiales en que ha sido observado. Como ejemplos de propiedades podemos mencionar, la densidad, el peso, la resistividad eléctrica, la masa, el coeficiente de viscosidad, el volumen, el coeficiente de dilatación térmico, el índice de refracción, etc.

Al decir que una propiedad debe expresarse cuantitativamente, nos referimos a que la misma debe ser mensurable — y entonces incluimos en ella el concepto de medida — o que pueda ser ordenada según un criterio cuantitativo en una determinada escala convencional. La tendencia contemporánea es la de sustituir el término *propiedad* por el de *variable* o *coordenada* pues esta expresión da una idea más acabada de la naturaleza cuantitativa del atributo que se considera.

Ejemplo 2.3.

La masa es una magnitud y como tal es mensurable. En cambio, la dureza⁶ no lo es. Sin embargo, podemos comparar la dureza de un cuerpo con respecto a ciertos patrones establecidos en una escala arbitraria (escalas de dureza de Mohs, de Brinell o de Rockwell) y asignarle un valor numérico en dicha escala.

Ejemplo 2.4.

Los caracteres organolépticos — sabor, olor, aspereza al tacto, etc. — si bien son atributos de los cuerpos presentes en los sistemas materiales, no se toman en cuenta como variables ya que no pueden expresarse cuantitativamente.

2.3.- Condiciones exteriores.

Si, por ejemplo, consideramos como sistema el aire encerrado en un globo, sabemos, de nuestra experiencia, que un incremento de la presión exterior reducirá su volumen o que un aumento de la temperatura ambiente lo agrandará.

⁶ Entendiendo por dureza de un material, su resistencia a ser rayado por otro de naturaleza distinta.

En general, los valores de muchas de las propiedades de un sistema, abierto o cerrado, están vinculados a los de ciertas propiedades del medio que lo rodea. Aquellas propiedades del medio ambiente que condicionan los valores de las de un sistema se llaman *condiciones exteriores*.

Ejemplo 2.5.

La temperatura del medio exterior es una condición exterior de todo sistema abierto o cerrado no adiabático, ya que su variación puede modificar los valores de algunas de las propiedades del sistema.

Ejemplo 2.6.

La temperatura del medio exterior no es condición exterior de los sistemas adiabáticos, ya que al estar el sistema térmicamente aislado, los cambios de la temperatura ambiente no modifican la temperatura del sistema y, por ende, el valor de ninguna de las propiedades del sistema que dependen de su temperatura.

2.4.- Variables extensivas e intensivas.

Imaginemos un sistema material abierto en el que se encuentra un trozo de hierro. Si aumentamos la temperatura del medio ambiente observaremos variaciones en los valores de algunas de las propiedades de ese cuerpo: temperatura, volumen, densidad, resistividad eléctrica, etc. En este caso, la temperatura es condición exterior de este sistema. También lo serán, la presión, el campo magnético, etc. Supongamos que dividimos el trozo de hierro manteniendo constante las condiciones exteriores. Indudablemente, el volumen y el peso de cada uno de los fragmentos diferirán de los correspondientes al trozo original. En cambio no se observarán variaciones en la densidad, conductividad eléctrica, dureza, etc.

A aquellas variables de un sistema que — manteniendo constantes sus condiciones exteriores,— dependen de la masa de la porción del sistema que se considera se las llama *variables extensivas* mientras que aquellas cuyos valores son independientes de la masa se las llama *variables intensivas*^{7 8}.

⁷ Ciertas propiedades intensivas, como la densidad, cuyo valor se halla dividiendo los valores de dos propiedades extensivas, en este caso la masa y el volumen, se suelen llamar también *específicas*.

Ejemplo 2.7.

El volumen de un material de densidad uniforme es una típica propiedad extensiva. En efecto, si manteniendo constantes las condiciones exteriores de un sistema, consideramos porciones del mismo que difieran en sus masas también diferirán en sus volúmenes.

Ejemplo 2.8.

En la escuela hemos aprendido que la energía potencial de un cuerpo en un campo gravitatorio viene dada por $m.g.h$, donde m es la masa del cuerpo, g la “aceleración de la gravedad” y h la altura respecto de un nivel de referencia. También sabemos que la energía cinética de un cuerpo en movimiento es $m.v^2/2$, expresión en la que v es la velocidad del cuerpo. Notamos que estas manifestaciones de la energía, son dependientes de la masa. Por lo tanto, la energía potencial de todo cuerpo y su energía cinética son variables extensivas. Más adelante veremos que la energía, en todas sus manifestaciones, es una típica coordenada extensiva.

2.5.- Estado de un sistema y variables de estado.

En Química, el estado de un sistema es un concepto primario. Podemos aproximarnos a este concepto si consideramos que viene representado por el conjunto completo de todas sus variables que pueden cambiar durante los procesos que el sistema sufre. El número de coordenadas es siempre indeterminado, ya que las propiedades que comprende este conjunto dependen de las clases de interacciones que pueden ocurrir tanto dentro del sistema como entre el sistema y su entorno. Es por ello que estado no es susceptible de definición. Si dos o más sistemas cualesquiera son sometidos al mismo grupo de operaciones y como consecuencia de las mismas, los valores de cada una de las coordenadas son iguales en todos los sistemas, los mismos son indistinguibles y podemos describirlos como estando en *estados equivalentes*.

Parecería necesario que, para conocer el estado de un sistema, se debería realizar un gran número de determinaciones experimentales para obtener los valores de todas sus variables. Afortunadamente, existen interdependencias entre las distintas propiedades, lo que reduce considerablemente el número de las mismas que se requiere para identificar en qué estado se encuentra el sistema. Así, por ejemplo, conocidos la masa y el volumen queda definida la densidad, conocidas la naturaleza y la temperatura, quedan determinadas, la resistividad eléctrica, la viscosidad, etc.

Aquellas propiedades cuyos valores permiten determinar el estado de un sistema se llaman *variables de estado*.

⁸ Además de las propiedades extensivas e intensivas, existen algunas que dependen de la naturaleza y extensión de la superficie, como la tensión superficial, el coeficiente de adsorción, etc. Tales propiedades se llaman *propiedades superficiales* y son objeto de estudio de una disciplina llamada Físicoquímica de las superficies.

Conocidos los valores de las variables de estado quedan unívocamente determinados los correspondientes a todas las demás propiedades.

2.6.- Ecuación de estado.

Supongamos que las variables de estado de un sistema de naturaleza conocida sean la masa (m), el volumen (V), la presión (p) y la temperatura (t). Dado que el volumen depende de la masa y varía con la temperatura o con la presión, se requiere encontrar las leyes que vinculan a estas variables. Estas leyes se pueden expresar matemáticamente mediante una ecuación del tipo.

$$f(m, V, p, t) = 0$$

La expresión matemática que vincula a las variables de estado de un sistema se llama *ecuación de estado*.

Ejemplo 2.9.

Para un sistema cerrado de composición constante que se encuentra a la misma temperatura del medio exterior, las variables de estado son: la presión (p), el volumen (V), la temperatura (T) y la entalpía (H) — coordenada que viene medida por el calor que el sistema puede intercambiar con el medio exterior a presión constante, — la ecuación de estado es

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

2.7.- Diagramas de estado.

Cuando el número de variables de estado es reducido, suelen utilizarse representaciones gráficas apropiadas para “visualizar” el estado de un sistema y sus cambios. Cuando un sistema es tal que su estado queda determinado por los valores de dos variables, basta un sistema de coordenadas cartesianas en el que cada punto representa un estado dado. Si las variables son tres, se recurre a la representación tridimensional. Si el número de variables de estado es cuatro o más la representación gráfica es impracticable.

Aquellas representaciones gráficas que permiten definir el estado de un sistema y los cambios que experimenta se llaman *diagramas de estado*.

Ejemplo 2.10.

Para un sistema cerrado en el cual la presión y el volumen sean variables de estado, el estado suele representarse mediante un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales con el volumen en abscisas y la presión en ordenadas. Tales representaciones se llaman *diagramas de Clapeyron*.⁹

2.8.- Modificaciones y transformaciones.

Si en un sistema varía el valor de, por lo menos, una de sus propiedades, su estado se modifica. Al decir que se produce una *modificación* sólo nos referimos al cambio producido en el sistema al pasar de un estado a otro. Es decir, sólo nos interesa el estado inicial y el estado final. Ahora bien, una misma modificación puede producirse de distintas maneras. La forma en que se realiza una modificación se llama *transformación*. En una transformación no sólo interesan los estados inicial y final sino, además, todos los estados intermedios.

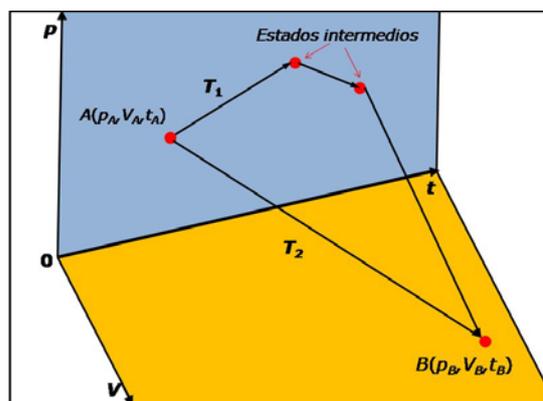


Figura 2.1. Las transformaciones T_1 y T_2 son equivalentes

Una misma modificación puede hacerse por distintos “caminos”, es decir mediante transformaciones distintas. Aquellas transformaciones caracterizadas por los mismos estados inicial y final se llaman *transformaciones equivalentes*. En el diagrama de estado de la Figura 2.1 se representan dos transformaciones equivalentes. (T_1 y T_2).

Existen ciertos pares de transformaciones en las cuales el estado inicial de cada una de ellas coincide con el estado final de la otra. Tales transformaciones se llaman *recíprocas*. En el diagrama de estado de la Figura 2.2 se representa un par de transformaciones recíprocas.

Un caso particular de transformaciones recíprocas lo constituyen las transformaciones inversas, que son aquellas recíprocas en las cuales coinciden todos los estados intermedios. En el diagrama de estado de la Figura 2.3 se representa un par de transformaciones inversas.

⁹ **Benoit Paul Emile Clapeyron** (1799 – 1864). Físico e ingeniero francés y Profesor de la Escuela de Caminos de París fue quien popularizó el uso de estos diagramas.

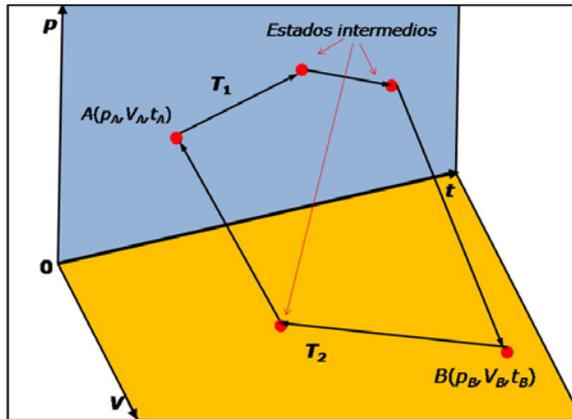


Figura 2.2. Las transformaciones $T_1 (A \rightarrow B)$ y $T_2 (B \rightarrow A)$ son recíprocas.

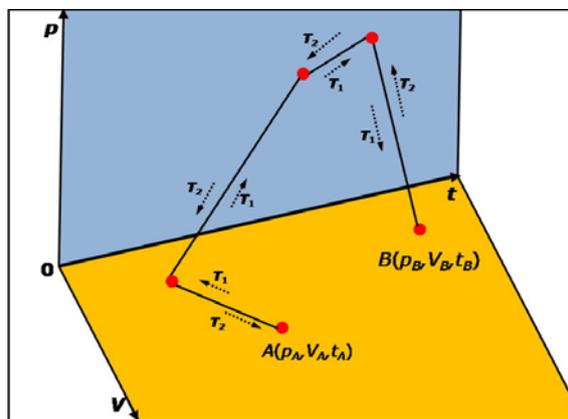


Figura 2.3. Las transformaciones $T_1 (A \rightarrow B)$ y $T_2 (B \rightarrow A)$ son inversas.

Existen transformaciones que no producen ninguna modificación en el sistema. Son las llamadas *transformaciones cerradas*, cíclicas o, simplemente, *ciclos*. En una transformación cíclica el sistema, luego de atravesar distintos estados intermedios, vuelve al estado inicial. En el diagrama de estado de la Figura 2.4 se representa una transformación cíclica.

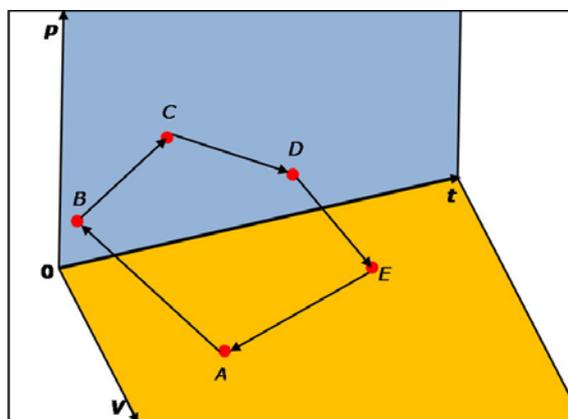


Figura 2.4. La transformación $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow A$ es cíclica

Aquellas transformaciones que se realizan manteniendo constante la presión se llaman *transformaciones isobáricas*; las que se efectúan manteniendo constante la temperatura se denominan *transformaciones isotérmicas* y las que se llevan a cabo a volumen constante se llaman *transformaciones isocoras* o *isométricas*.

2.9.- Modos de agregación.

La observación macroscópica ¹⁰ permite clasificar a los cuerpos de acuerdo con su consistencia y con la posibilidad de tener volumen propio en: sólidos, líquidos y gases.

De manera preliminar, podemos caracterizar (macroscópicamente) a los sólidos por tener forma y volumen propios. En la mayoría de los casos son bastante resistentes a cambiar su volumen por compresión y se dilatan en muy pequeño porcentaje por un aumento de su temperatura.

Los líquidos poseen volumen propio pero carecen de forma propia. Si bien son poco compresibles, su resistencia al cambio de volumen por compresión es algo menor que la de los sólidos. Si bien su dilatación debida a un aumento de temperatura no suele ser perceptible a la vista, se dilatan, por efecto térmico, en un porcentaje mayor que los sólidos.

Los gases carecen de forma determinada y de volumen propio, son muy compresibles y sus volúmenes son muy sensibles a los cambios de temperatura.

Esta clasificación presenta algunos inconvenientes, como ser, adjudicarle un modo de agregación definido a vidrios, jaleas, colas, resinas, elastómeros, etc. El conocimiento de la estructura de la materia permite hacer una clasificación más rigurosa sobre la base de observaciones submicroscópicas.

2.10.- Cambios en el modo de agregación.

Variando apropiadamente las condiciones exteriores se puede lograr que un cuerpo pase de un modo de agregación a otro.

El pasaje del modo de agregación sólido al líquido se denomina *fusión* y el pasaje de líquido a sólido, *solidificación*.

¹⁰ La observación microscópica lleva a distinguir solamente dos modos de agregación: sólidos, que comprende a todos aquellos cuerpos que presentan estructura cristalina y fluidos, que comprende a todos aquellos cuerpos que carecen de estructura cristalina definida.

El pasaje del modo de agregación líquido al gaseoso se llama *vaporización*. Cuando la vaporización se produce exclusivamente en la superficie del líquido se la llama *evaporación*, en cambio, cuando se produce en cualquier punto de la masa líquida se la llama *ebullición*.

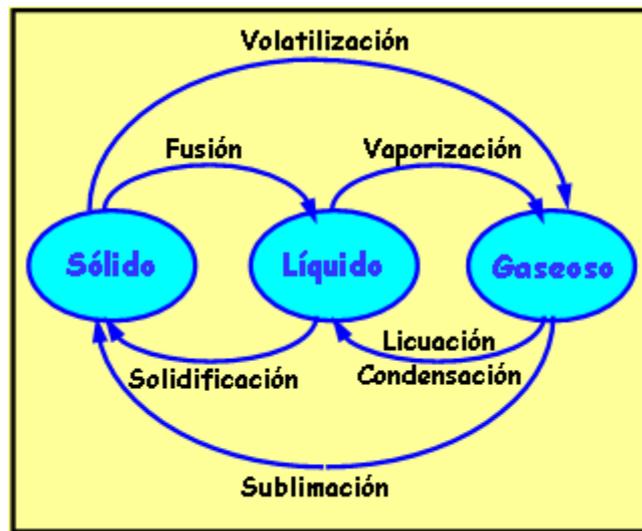


Figura 2.5. Cambios en el modo de agregación

El pasaje del modo de agregación gaseoso al líquido se denomina *licuación* o *condensación*¹¹.

En algunos casos pueden producirse las transiciones sólido a gas y viceversa sin pasar por el modo de agregación líquido. Tales cambios se denominan *volatilización* y *sublimación*, respectivamente.

Los cambios en los modos de agregación se esquematizan en la Figura 2.5.

2.11.- Sistemas homogéneos y heterogéneos.

Se dice que un sistema es *homogéneo* cuando la observación revela que cada una de sus variables intensivas tiene un valor único en todas sus partes. Cuando esto no ocurre el sistema se dice *heterogéneo*.

El concepto de homogeneidad de un sistema es observacional y, por lo tanto, es relativo. Un sistema que parece homogéneo a simple vista puede no serlo si se lo examina con una lupa o con un microscopio. De allí que el concepto de homogeneidad guarda siempre un significado preciso si se indica que ella resulta de la observación con tal o cual procedimiento. Con más rigor, dire-

¹¹ Se suele usar el término *licuación* cuando el cambio en el modo de agregación se debe a un aumento de la presión. En cambio, cuando el cambio se produce por un descenso de la temperatura se emplea el vocablo *condensación*.

mos que un sistema es homogéneo, cuando la menor porción, accesible al método de observación utilizado, muestra que cada propiedad intensiva tiene el mismo valor en cualquiera de las porciones que se examinen.

Algunos sistemas homogéneos presentan una característica particular: los valores de ciertas propiedades mecánicas, ópticas, acústicas, eléctricas, etc. dependen de la dirección en que se miden. Así, por ejemplo, el índice de refracción del cuarzo depende de la cara del cristal sobre la que incide la luz. Tal característica recibe el nombre de *anisotropía* y dichos sistemas se dicen *anisótrpos* respecto de la propiedad considerada. Los sistemas homogéneos en los que no se da esta particularidad se llaman *isótrpos*.

Un sistema *homogéneo* es *isótrpo*, para un determinado método de observación, cuando los valores de las propiedades intensivas de un elemento de volumen del mismo — correspondiente a la menor porción accesible al citado método, — son independientes de la posición y de la orientación de ese elemento en el volumen total considerado. Si los valores de ciertas propiedades intensivas son independientes de la posición cuando la orientación permanece fija y cambian cuando esta orientación varía, se dice que el sistema es *homogéneo* y *anisótrpo* respecto de las mismas.

Con las técnicas modernas, se han logrado desarrollar aparatos muy poderosos que permiten “visualizar” porciones muy pequeñas de materia. Así, el llamado microscopio de emisión de campo permite obtener fotografías con alrededor de un millón de aumentos y con un poder de resolución de 10^{-11} m. Es decir, con él se pueden distinguir dos puntos que estén separados entre sí por una distancia de 0.0000000001 m. Con tales instrumentos de observación, prácticamente todos los sistemas resultan heterogéneos. Sin embargo, a los efectos prácticos, consideraremos la homogeneidad o heterogeneidad de un sistema basándonos en la observación de porciones cuyas dimensiones lineales sean superiores a 2×10^{-9} m, que es el límite inferior de visibilidad en el ultramicroscopio¹².

Existen algunos sistemas en los cuales las variaciones de los valores de alguna o algunas propiedades intensivas no son bruscas sino graduales. Un ejemplo típico lo constituye la atmósfera terrestre, en la que las propiedades intensivas varían con la altura sin que se observe ninguna superficie de discontinuidad. Tales sistemas se llaman *inhomogéneos*. El número de sistemas inhomogéneos que se estudia en un curso de Química es muy reducido y generalmente se los incluye dentro de los heterogéneos.

¹² Un caso particular lo constituyen las llamadas *dispersiones coloidales* en las cuales las partículas dispersas son tan pequeñas que sólo pueden apreciarse mediante el ultramicroscopio. Tales sistemas poseen características particulares como la de dispersar lateralmente la luz que las atraviesa (efecto Tyndall) o mostrar un movimiento caótico incesante en zigzag (movimiento browniano). Su estudio es tema de la Fisicoquímica de las dispersiones coloidales.

2.12.- El concepto de fase.

En los sistemas heterogéneos hay porciones del mismo en las que cada una de las variables intensivas tiene un valor único. El conjunto de todas esas porciones del sistema heterogéneo se denomina *fase*.

El concepto de fase se debe aplicar estrictamente a sistemas heterogéneos. Sin embargo, es muy frecuente encontrar en la bibliografía afirmaciones según las cuales un sistema homogéneo está formado por una sola fase, o que es un sistema “*monofásico*”.

Ejemplo 2.11.

Sea un sistema heterogéneo formado por granallas de cinc y virutas de cobre que está a la misma temperatura y a la misma presión que el medio exterior. Todas las granallas de cinc tienen la misma densidad, la misma resistividad eléctrica, la misma dureza, etc. De modo que el conjunto de todas las granallas de cinc constituye una fase. De manera similar, todas las virutas de cobre tienen la misma densidad (por supuesto, distinta a la del cinc), el mismo coeficiente de elasticidad, la misma conductividad térmica, etc. Por lo que el conjunto de todas las virutas de cobre, constituyen una fase. De modo que el sistema heterogéneo tiene dos fases (También se dice que es bifásico)

Ejemplo 2.12.

Un sistema formado por diversos trozos de alambre de cobre y virutas de cobre, no es un sistema heterogéneo sino homogéneo, debido a que cada una de las variables intensivas tiene un valor único en cualquier porción del sistema que se observe. Lo que varía es la forma — lo que incluye el volumen, el contorno, las longitudes o las superficies que al depender de la masa considerada, son variables extensivas.

Ejemplo 2.13.

Un sistema formado por azufre sólido en equilibrio con azufre líquido, es un sistema heterogéneo. Variables intensivas como la densidad, la conductividad térmica, etc., tendrán valores distintos en el líquido que en el sólido. Este sistema tiene dos fases.

2.13.- Sistemas heterogéneos: separación de fases.

En los sistemas heterogéneos, cada fase tiene sus propias variables de estado y la misma variable puede tener valores diferentes en distintos puntos del sistema, lo que dificulta notablemente su estudio. En estos casos la experiencia aconseja separar las distintas fases para estudiar el comportamiento y las propiedades de cada una independientemente de las otras.

La separación de las fases de un sistema heterogéneo se efectúa mediante métodos mecánicos, eléctricos, magnéticos o térmicos o cualquier combinación que el ingenio descubre para lograrlo. Entre la infinidad de técnicas podemos mencionar:

El *tamizado*. Esta técnica se utiliza para separar fases sólidas que difieren en el tamaño de sus partículas. Se realiza haciendo pasar el sistema a través de una superficie provista de orificios de tamaño adecuado que dejan pasar las partículas más finas y retienen las más gruesas. El aparato puede estar formado por barras fijas o móviles, por placas metálicas perforadas o por tejidos de hilo metálico. La operación se puede efectuar “en seco” o “en húmedo”, en este último caso se adiciona agua para que arrastre a las partículas más finas a través del tamiz.

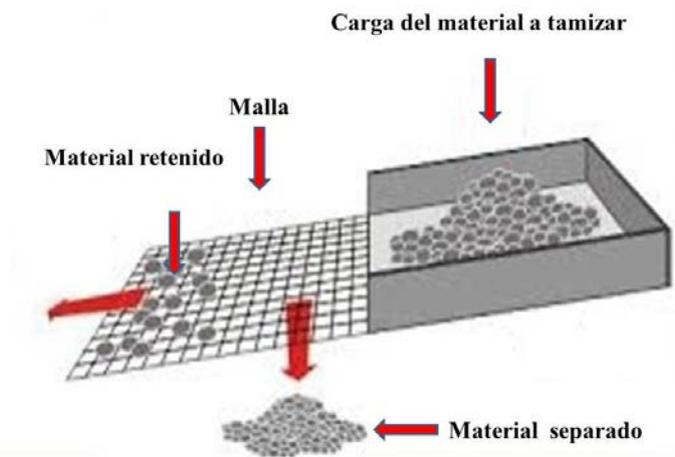


Figura 2. 6. Tamizado, esquema del funcionamiento.

Diferencia de densidad. Como su nombre lo indica, este método se utiliza para separar fases sólidas que difieren en sus densidades. Consiste en introducir el sistema a separar en un líquido de densidad mayor que una de las fases y menor que las densidades de las otras. La fase menos densa se recoge en la superficie del líquido mientras que las demás se depositan en el fondo.

Levigación. Se utiliza para separar sólidos cuyas partículas sean de tamaños similares pero que difieran en las densidades. La separación se efectúa mediante una corriente líquida que arrastra a las partículas menos densas.

Ventilación. Esta técnica es similar a la levigación. La diferencia radica en que se utiliza una corriente de aire en vez de una corriente líquida.

Flotación. Se utiliza para separar fases sólidas finamente pulverizadas aprovechando la diferencia de sus propiedades superficiales. El sistema a separar es tratado con ciertos materiales de consistencia aceitosa llamados “agentes de flotación” que permiten que una sola fase sea mojada por el agua. El sistema se introduce en un medio acuoso donde la fase que se “moja” se hunde completamente. Se insufla aire y las partículas de la fase que no se moja quedan adheridas a las burbujas adquiriendo una densidad aparente menor a la del medio acuoso. Forman así una espuma que se hace rebosar continuamente por el borde superior. Esta técnica se emplea en minería para separar minerales de su ganga.

Separación magnética. Si alguna de las fases experimenta atracción magnética, su separación puede efectuarse mediante un imán.

Sedimentación y decantación. La sedimentación es un proceso en el cual, por acción de la gravedad, se separan espontáneamente los sólidos de los líquidos o líquidos no miscibles entre sí. La mezcla se deja en reposo durante un cierto tiempo para que la fase más densa se deposite en el fondo del recipiente. La separación posterior de ambas fases se llama decantación. El líquido menos denso se retira por la parte superior ya sea inclinando el recipiente o mediante succión quedando el sólido en la parte inferior de donde puede retirarse. En el caso de líquidos no miscibles, el más denso se puede separar abriendo una llave de paso ubicada debajo del recipiente que los contiene.



Figura 2.7. Embudo de decantación para separar líquidos inmiscibles de diferente densidad.

Filtración. Este procedimiento se usa para separar sólidos de líquidos o gases. Consiste en hacer pasar el sistema a través de un material poroso que deje pasar el fluido y retenga los sólidos. Como material filtrante se puede utilizar papel sin encolar, porcelana porosa, amianto, lana de vidrio, carbón de madera en polvo, arena, etc. Si se aumenta la presión sobre el sistema a filtrar el proceso se acelera, este es el fundamento de los llamados *filtros-prensa*. La velocidad de filtración puede incrementarse haciendo un vacío parcial por debajo del filtro. Tal técnica se denomina *filtración a presión reducida* o *filtración al vacío*.



Figura 2.8. Filtración con embudo y papel de filtro.

Centrifugación. Se aplica por igual a la separación de sólidos y líquidos y a líquidos no miscibles. La centrifugación aumenta la velocidad de sedimentación mediante la aplicación de una fuerza centrífuga. El sistema a separar se coloca en recipientes cilíndricos o tronco-cónicos que se hacen girar a gran velocidad con lo que las fases más densas se ubican en el fondo quedando superpuestas las menos densas.



Figura 2.9. Centrífuga de laboratorio

Precipitación mecánica. Para separar sólidos de gases se recurre generalmente a la sedimentación, pero a veces resulta conveniente acelerar el proceso, lo que se consigue utilizando recipientes de gran tamaño provistos de numerosos tabiques. Mediante una diferencia de presión, se hace circular la mezcla a través del precipitador y en los choques con sus tabiques, el gas va desprendiendo los sólidos que arrastra.

2.14.- Composición de un sistema heterogéneo.

Dado un sistema heterogéneo, se define como título de una fase en ese sistema a la relación entre la masa de esa fase y la masa total del sistema. Si la masa de una cierta fase i es m_i y la masa total del sistema es m , el título de esa fase i será

$$t_i = \frac{m_i}{m} \quad (2 - 1)$$

El conjunto de los títulos de las fases de un sistema heterogéneo expresa la composición de ese sistema. Obviamente, la suma de los títulos de todas las fases de un sistema es igual a 1.

Evidentemente, el título de una fase expresa cuántos gramos de la misma hay en un gramo de sistema, es decir, el tanto por uno. Si se multiplican los títulos por 100, se obtiene el *tanto por ciento*. El conjunto de los porcentajes de todas las fases de un sistema heterogéneo expresa la *composición centesimal* del mismo.

2.15.- Regla de las mezclas.

Los valores de las propiedades de una fase son independientes de los correspondientes a las demás fases. Por eso, cada fase contribuye independientemente de las otras al valor de cada propiedad del sistema. Si los valores de una propiedad en las fases A, B, C,...N son respectivamente, $p_A, p_B, p_C, \dots, p_N$, y los títulos son $t_A, t_B, t_C, \dots, t_N$, el valor de la propiedad P del sistema estará dado por

$$P = p_A t_A + p_B t_B + p_C t_C + \dots + p_N t_N \quad (2 - 2)$$

Esta expresión se conoce como *regla de las mezclas* y permite predecir el valor de una propiedad de un sistema heterogéneo de composición conocida.

2.16.- Sistemas homogéneos: Operaciones de fraccionamiento.

Mediante las técnicas de separación de fases pueden obtenerse dos o más sistemas homogéneos a partir de un sistema heterogéneo. De cada uno de estos podemos estudiar sus propiedades, sus variables y, encontrando su ecuación de estado o determinar su comportamiento bajo condiciones especiales. Con ello, sin embargo, nuestro conocimiento no se agota.

Sabemos que si mezclamos tinta azul con tinta amarilla obtenemos tinta verde. Es decir a partir de dos sistemas homogéneos obtenemos un sistema homogéneo con propiedades diferentes a los originales. En algunos casos, cabría esperar la recíproca: a partir de un sistema homogéneo obtener dos o más sistemas homogéneos de propiedades intensivas distintas al original. Las operaciones que se realizan para lograr tal cometido se llaman *operaciones de fraccionamiento*.

En cada operación de fraccionamiento, el sistema se somete a un tratamiento particular de manera que una parte del mismo se desdoble en dos o más fracciones separadas físicamente. Hecha la operación se comparan los valores de las propiedades intensivas de las fracciones obtenidas con las del sistema original. Si todas las porciones estudiadas tienen los mismos valores de sus propiedades intensivas (medidos a la misma presión y temperatura) se dice que el fraccionamiento es *negativo*. Cuando entre las porciones estudiadas hay, al menos, dos que tienen valores

diferentes de sus propiedades intensivas se dice que el fraccionamiento es *positivo* o que el sistema original se ha fraccionado.

Entre las distintas operaciones de fraccionamiento existen algunas que implican cambios en el modo de agregación, por ejemplo:

Solidificación fraccionada. En esta operación el sistema homogéneo líquido se enfría hasta transformarlo — por solidificación parcial — en un sistema heterogéneo sólido - líquido. Cuando se forma una masa apropiada de la fase sólida, se la separa por filtración, se la calienta hasta que funde y se comparan las propiedades intensivas del líquido así obtenido con el remanente de la filtración.

Destilación fraccionada. Esta técnica se aplica a sistemas homogéneos líquidos que, colocados en recipientes adecuados, se someten a vaporización de modo que los vapores producidos se condensen en otro recipiente. En un determinado momento se suspende la operación y se comparan los valores de las mismas propiedades intensivas de las fracciones recogidas con las del sistema original, a fin de determinar si el fraccionamiento ha sido positivo o negativo.

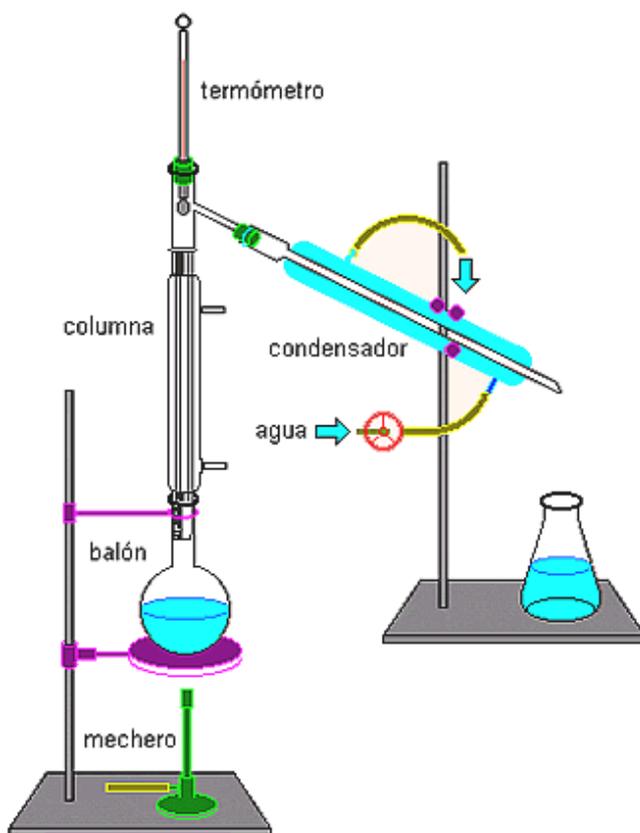


Figura 2.10. Esquema de un aparato de destilación utilizado en el laboratorio.

Fusión fraccionada. Consiste en calentar un sistema homogéneo sólido hasta lograr su fusión parcial. Cuando las masas de las fases están en una relación conveniente, se las separa, se solidifican los líquidos y se comparan sus propiedades intensivas con las del sólido que quedó de la fusión.

Otras operaciones de fraccionamiento que implican cambios en el modo de agregación son la licuación fraccionada, la volatilización fraccionada y la sublimación fraccionada.

Existen operaciones de fraccionamiento que no implican cambios en el modo de agregación. Entre ellas podemos mencionar:

La difusión fraccionada. Esta operación se aplica exclusivamente a los sistemas gaseosos. Consiste en hacer circular el gas a través de una pared porosa adecuada con lo cual el sistema original queda separado en dos porciones: la que atravesó la pared y la que no la hizo. Al cabo de un cierto tiempo se toman muestras a ambos lados del tabique poroso y se comparan los valores de sus propiedades intensivas para saber si el fraccionamiento ha sido positivo o no.

La cromatografía. Consiste en hacer pasar el sistema homogéneo en estudio (llamado *fase móvil*) a través de un material (llamado *fase fija*) que retiene selectivamente distintas porciones del mismo. Al cabo de un tiempo las porciones separadas se retiran y se comparan los valores de sus propiedades intensivas. Según el modo de agregación de la fase móvil los procesos se clasifican en: *cromatografía en fase líquida* y *cromatografía en fase gaseosa*. Cada una de estas clases se subdivide según el modo de agregación de la fase fija en líquido - líquido, líquido - sólido, gas - líquido y gas - sólido. Asimismo, y de acuerdo con las características de la fase fija, la técnica cromatográfica toma distintos nombres: cromatografía en papel, en columna, en placa delgada, etc.

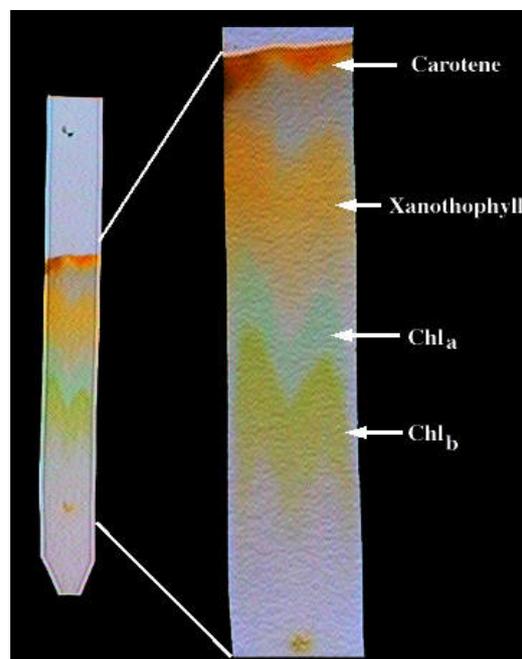


Figura 2.11. Cromatografía sobre papel.

Además de las operaciones de fraccionamiento mencionadas, existen otras, basadas sobre propiedades eléctricas o superficiales de los sistemas homogéneos cuyos fundamentos daremos más adelante.

Suele ocurrir que, ante una determinada operación realizada en ciertas condiciones, el fraccionamiento de un sistema homogéneo resulte negativo. En estos casos se somete el sistema a la misma operación pero modificando las condiciones en que se lleva a cabo. Si, por ejemplo, se destila un líquido homogéneo a una determinada presión y el resultado es negativo, se repite la destilación a otras presiones. Cuando aún así el resultado es negativo, se aplican otras operaciones de fraccionamiento. A aquellos sistemas homogéneos que no se fraccionan por ninguna técnica los llamaremos *sustancias* mientras que a aquellos sistemas homogéneos que dan fraccionamiento positivo por una o más técnicas los llamaremos *soluciones*.

2.17.- Soluciones y sustancias.

Al decir que un sistema homogéneo es una sustancia o una solución según resista o no a los métodos de fraccionamiento ensayados, estamos haciendo una clasificación operacional. Si las operaciones han sido realizadas en un rango de temperaturas $t_1 - t_2$, deberíamos aclarar que el sistema se comporta como sustancia en el intervalo de temperaturas ensayado. La experiencia prueba que las sustancias se comportan como tales (dan fraccionamiento negativo) a temperaturas menores que la mínima ensayada, en este caso t_1 , pero no hay ninguna seguridad de que lo hagan por encima de la máxima, en este caso t_2 . Por lo tanto, podemos definir a una sustancia como un sistema homogéneo que resiste todos los métodos de fraccionamiento ensayados y por debajo de la temperatura máxima a la cual se lo intentó fraccionar.

El conocimiento de la estructura de la materia nos permitirá llegar al concepto de sustancia independientemente del resultado de las operaciones que se efectúan para reconocerla.

2.18.- Soluciones, generalidades.

Como ya hemos dicho, un sistema homogéneo que da fraccionamiento positivo por una o más técnicas es una *solución*. De las soluciones pueden obtenerse sustancias por distintos procedimientos. La experiencia prueba que si a partir de una masa m de solución se obtienen una masa m_A de la sustancia A, una masa m_B de la sustancia B, ... , una masa m_N de la sustancia N, se verifica que

$$m_A + m_B + \dots + m_N = m$$

Diremos que las sustancias que pueden obtenerse de una solución forman dicha solución, o que la solución las contiene o que están contenidas en ella. De la expresión anterior se deduce que la masa de una solución es igual a la suma de las masas de todas las sustancias que contiene. Esta afirmación se verifica experimentalmente siempre y tiene validez dentro de los valores de precisión de los instrumentos utilizados. Se la conoce como *ley de la conservación de las masas de las sustancias en una solución*.

El título de una sustancia en una solución se expresa como la relación entre la masa de esa sustancia y la masa de toda la solución. El conjunto de todos los títulos de las sustancias que forman una solución expresa la constitución de la misma.

Las soluciones pueden ser:

sólidas — como el acero inoxidable, el bronce, los latones, el oro 18 quilates .

líquidas, — como el agua potable, el aceite comestible, el alcohol de uso clínico, la nafta súper.

gaseosas, — como el aire filtrado y seco, el gas natural, etc.

La mezcla mecánica que permite la formación de una solución se llama *disolución*. Las soluciones líquidas pueden obtenerse a partir de sustancias con diferente modo de agregación: a partir de sustancias líquidas como el alcohol y el agua, o disolviendo sólidos en líquidos como las salmueras o disolviendo gases en líquidos, como el agua de cloro o el formol.

La constitución de las soluciones líquidas y sólidas puede variar dentro de ciertos límites que dependen de la naturaleza de las sustancias que las forman y de la temperatura. Para el caso de soluciones líquidas, el constituyente líquido de mayor título se suele llamar *disolvente* o *solvente* y los demás constituyentes se llaman *solutos*, sean líquidos, sólidos o gases. Esta distinción entre solvente y soluto es completamente artificial y en muchos casos — como para sistemas como alcohol - agua — los términos son intercambiables según predomine uno u otro constituyente.

2.19.- Concentración.

Recibe el nombre de *concentración* de un constituyente en una solución, la relación entre la cantidad (en masa o volumen) de ese constituyente y la masa o volumen de la solución. La concentración puede expresarse de distintas maneras, por ejemplo, en porcentaje peso – peso, en porcentaje peso – volumen, en porcentaje volumen – volumen, en masa por unidad de volumen, en masa de constituyente por 100 unidades de masa o volumen de solvente, etc.

Cuando la concentración de un constituyente es elevada, se dice que la solución es *concentrada* respecto del mismo. Cuando es baja, se dice que es *diluida*.

2.20.- Soluciones saturadas y sobresaturadas.

Si a un vaso con agua le agregamos unos gramos de sal común, observamos que, mediante una simple agitación, la sal se disuelve. Podemos disolver más sal hasta que alcanza una concentración límite, superada la cual todo exceso de sal se deposita en el fondo formando un sistema

heterogéneo. Este sistema estará formado por una solución, — la salmuera — y soluto sin disolver. Si cerramos el sistema y mantenemos constante la temperatura, no se verificarán modificaciones macroscópicas con el transcurso del tiempo. Es decir, las propiedades de cada fase mantienen sus respectivos valores y el sistema se encuentra en equilibrio. Si agregásemos más sal, observaríamos que la constitución y propiedades de la solución permanecen invariables. Una solución que puede estar en equilibrio con soluto sin disolver está *saturada* respecto del mismo. Una solución saturada es un sistema homogéneo y no es necesario que esté efectivamente en equilibrio con soluto sin disolver, *es suficiente que pueda estarlo*. Para asegurarse que una solución está saturada respecto de un constituyente bastaría agregarle una pequeña cantidad del mismo, si la concentración permanece constante, significa que el exceso agregado no se disuelve y que la solución está saturada, en caso contrario no lo estaba.

La concentración de un constituyente en su solución saturada se llama su *solubilidad*. La solubilidad de una sustancia en un solvente dado depende de su naturaleza, de la temperatura y, en menor medida, de la presencia de otras sustancias disueltas. Las solubilidades de los gases en líquidos dependen, además, de la presión.

La dependencia de la solubilidad con la temperatura se suele representar gráficamente mediante las llamadas “*curvas de solubilidad*”. En la Figura 2.12 se muestran las curvas de solubilidad en agua de algunas sustancias.

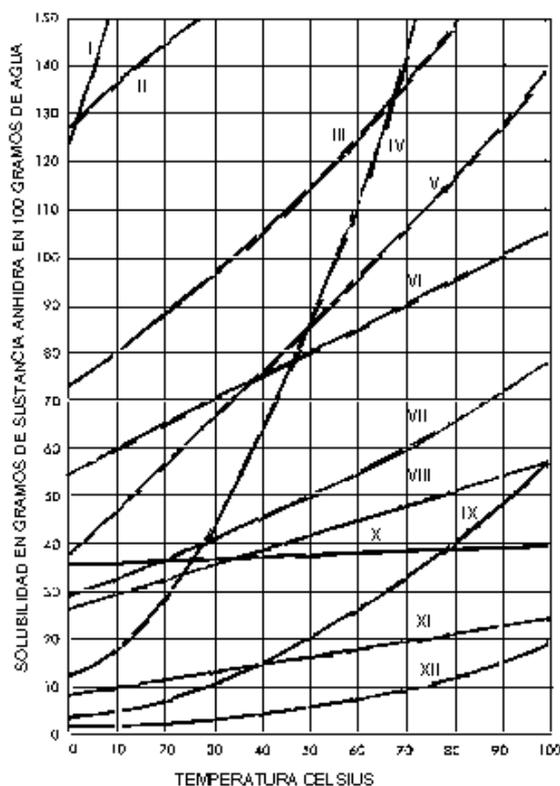


Figura 2.12. Curvas de solubilidad en agua de I: nitrato de plata. II: yoduro de potasio. III: nitrato de sodio. IV: nitrato de potasio. V: nitrato de plomo (II). VI: bromuro de potasio. VII: sulfato de aluminio. VIII: cloruro de amonio. IX: clorato de potasio. X: cloruro de sodio. XI: sulfato de potasio. XII: perclorato de potasio.

Generalmente, la solubilidad de los sólidos en líquidos crece con la temperatura, si bien existen notables excepciones.

Si se satura una solución a una temperatura dada y luego se la enfría puede ocurrir que la misma permanezca transitoriamente homogénea pese a contener un exceso de soluto. Tales soluciones reciben el nombre de *sobresaturadas*. El exceso de soluto lo abandonan lentamente por simple reposo o inmediatamente si se las agita enérgicamente o se les agrega una pequeña porción de soluto.

2.21.- Sustancias, transformaciones.

Las sustancias pueden experimentar distintas transformaciones. Entre ellas podemos mencionar:

Transformaciones simples. Son aquellas producidas por la variación de la temperatura o la presión.

Cambios en el modo de agregación. Para cada sustancia los cambios en el modo de agregación son isotérmicos si son isobáricos.

Transformaciones polimórficas. Se producen exclusivamente en las sustancias sólidas y consisten en un cambio de su estructura cristalina. Al igual que los cambios en el modo de agregación son isotérmicas si son isobáricas.

Polimerizaciones y despolimerizaciones. Son transformaciones en las cuales a partir de una sustancia se obtiene una solución, un sistema heterogéneo o una nueva sustancia. Lo que caracteriza a estas transformaciones es que tanto la sustancia final como las que forman la solución o el sistema heterogéneo pueden por sí mismas regenerar la inicial.

Descomposiciones. Son transformaciones en las que a partir de una sustancia se obtiene una solución o un sistema heterogéneo. Ninguna de las nuevas sustancias puede por sí sola regenerar la inicial.

Algunas sustancias pueden experimentar transformaciones de las cinco clases, mientras que otras sólo pueden sufrir algunas de las mencionadas.

Supongamos que un trozo de hierro experimenta una transformación simple, por ejemplo, su temperatura se eleva de 20 a 100° C. Producida la transformación, sus propiedades intensivas, densidad, conductividad eléctrica, etc., tendrán nuevos valores. Sin embargo, el material seguirá siendo hierro. Es decir, producida una modificación simple, la naturaleza de una sustancia no se modifica. Si calentamos el trozo de hierro hasta que alcance los 758° C, se producirá un cambio en su estructura cristalina, que irá acompañado por la variación de los valores de sus propiedades intensivas. No obstante, seguirá siendo un trozo de hierro. A 1535°C el hierro funde y tendremos hierro líquido. Convenimos en afirmar que al producirse una transformación simple, polimórfica

o un cambio en el modo de agregación de una sustancia, la naturaleza de la misma no cambia sino que solo se modifican los valores de sus propiedades.

2.22.- Sustancias simples y compuestas.

Para la mayoría de las sustancias conocidas existen límites de temperatura y de presión, bien determinados, fuera de los cuales no existen como tales. Sometidas a la acción de agentes físicos (calor, presión, electricidad, etc.) puede ocurrir que se descompongan o bien permanezcan inalteradas. Las sustancias que pueden experimentar descomposiciones se llaman *sustancias compuestas* (o, simplemente, *compuestos*) y las que no se pueden descomponer se llaman *sustancias simples*.

La descomposición debida a la acción del calor se llama *descomposición térmica*. Para cada sustancia compuesta esa modificación se produce a una temperatura característica llamada *temperatura de descomposición* cuyo valor depende de la presión. Cuando la descomposición se efectúa por acción de una corriente eléctrica se llama *electrólisis*. Algunas sustancias se descomponen por un aumento de presión y otras, como los detonadores de explosivos, por un simple golpe.

En la descomposición de una sustancia se obtienen dos o más. Esta condición es necesaria pero no suficiente. Para que la transformación sea realmente una descomposición se requiere, además, que ninguna de las sustancias obtenidas pueda, por sí misma, regenerar la original. Así por ejemplo, el óxido de mercurio, que es un sólido rojo de densidad $2,5 \text{ g/cm}^3$, calentado a 400°C y a 1 atm , se transforma en una fase gaseosa. Si se lleva esa fase a la temperatura original se obtiene un líquido plateado, brillante de densidad $13,6 \text{ g/cm}^3$ que hierve a 357°C , llamado mercurio y un gas incoloro que hierve a -183°C , llamado oxígeno. Es decir, se obtiene un sistema heterogéneo formado por dos fases: una líquida — el mercurio — y otra gaseosa — el oxígeno. Cada fase está formada por una sustancia nueva diferente a la original. Además, ni el oxígeno ni el mercurio pueden, por si solos, regenerar el óxido de mercurio.

Las sustancias que se obtienen mediante las transformaciones de descomposición pueden ser simples, compuestas o de ambos tipos. Por sucesivas descomposiciones puede lograrse la descomposición completa, o sea, a partir de una sustancia compuesta se pueden obtener, mediante sucesivas transformaciones, exclusivamente sustancias simples. La descomposición completa se suele llamar también *análisis*.

2.23.- Noción de elemento. Símbolos.

En el aire se encuentra disuelta una sustancia simple llamada oxígeno. Esta sustancia es, a temperatura y presión ambientales, un gas incoloro, inodoro e insípido, muy poco soluble en agua, que aviva la llama de un material que esté ardiendo, etc. Por descomposición del agua, del óxido de mercurio y de otras sustancias compuestas, se obtiene también oxígeno. Resultaría im-

propio decir que en el agua o en óxido de mercurio se encuentra la sustancia simple oxígeno, ya que en ninguna de las sustancias compuestas mencionadas pueden observarse las propiedades intensivas de la sustancia gaseosa oxígeno. Esta consideración puede extenderse a todas las sustancias compuestas y a las simples que de ellas se obtienen. Es por eso que utilizamos el término elemento¹³ para referirnos a la parte común a las sustancias compuestas y a las simples que de aquellas se pueden obtener. Ante la pregunta ¿Qué tienen en común las sustancias agua, óxido de mercurio y oxígeno? responderemos: el elemento oxígeno.

Las sustancias simples están formadas por un sólo elemento¹⁴ en tanto que las compuestas están formadas por dos o más elementos.

En la Naturaleza se han encontrado 90 elementos diferentes y 19 más se han obtenido artificialmente hasta la fecha. Cada elemento tiene un nombre que casi siempre coincide con el de la sustancia simple que lo forma (si forma una sola). Los nombres de los elementos derivan etimológicamente de las propiedades más notorias de sus sustancias simples, de las circunstancias geográficas o históricas referidas a sus descubrimientos, o de nombres de personas que han contribuido al desarrollo de la Ciencia.

Cada elemento tiene un símbolo químico que lo caracteriza y que deriva de la primera letra de su nombre en latín (escrita con mayúscula y en caracteres de imprenta) seguida o no de otra letra del mismo nombre (escrita con minúscula y en caracteres de imprenta). Los nombres de los elementos y sus símbolos se dan en la Tabla de la Figura 2.13.

NOMBRE	SIMBOLO	NOMBRE	SIMBOLO	NOMBRE	SIMBOLO	NOMBRE	SIMBOLO
Actinio	Ac	Curio	Cm	Magnesio	Mg	Renio	Re
Aluminio	Al	Disproso	Dy	Manganeso	Mn	Rodio	Rh
Americio	Am	Einsteinio	Es	Mendelevio	Md	Rubidio	Rb
Antimonio	Sb	Erbio	Er	Mercurio	Hg	Rutenio	Ru
Argón	Ar	Escandio	Sc	Molibdeno	Mo	Samario	Sm
Arsénico	As	Estaño	Sn	Neodimio	Nd	Selenio	Se
Astato	At	Estroncio	Sr	Neón	Ne	Silicio	Si
Azufre	S	Europio	Eu	Neptunio	Np	Sodio	Na
Bario	Ba	Fermio	Fm	Niobio	Nb	Talio	Tl
Berilio	Be	Flúor	F	Níquel	Ni	Tántalo	Ta
Berkelio	Bk	Fósforo	P	Nitrógeno	N	Tecnecio	Tc
Bismuto	Bi	Francio	Fr	Nobelio	No	Telurio	Te
Boro	B	Gadolinio	Gd	Oro	Au	Terbio	Tb
Bromo	Br	Galio	Ga	Osmio	Os	Titanio	Ti

¹³ Debemos notar que no pretendemos dar una definición de elemento. Este término, al igual que otros (propiedad, estado, etc.) es un concepto primario y como tal no se define.

¹⁴ Existen sustancias simples formadas por el mismo elemento que, sin embargo, poseen propiedades intensivas diferentes. Tal el caso del diamante, el grafito y los fullerenos, todas formadas por un único elemento: el carbono. Tales sustancias se llaman *alótropas*.

Cadmio	Cd	Germanio	Ge	Oxígeno	O	Torio	Th
Calcio	Ca	Hafnio	Hf	Paladio	Pd	Tulio	Tm
Californio	Cf	Helio	He	Plata	Ag	Tungsteno	W
Carbono	C	Hidrógeno	H	Platino	Pt	Unnihepto	Uns
Cerio	Ce	Hierro	Fe	Plomo	Pb	Unnihexo	Unh
Cesio	Cs	Holmio	Ho	Plutonio	Pu	Unnipento	Unp
Cinc	Zn	Indio	In	Polonio	Po	Unniquadio	Unq
Circonio	Zr	Iodo	I	Potasio	K	Unnioctio	Uno
Cloro	Cl	Iridio	Ir	Praseodimio	Pr	Uranio	U
Cobalto	Co	Lantano	La	Promecio	Pm	Vanadio	V
Cobre	Cu	Laurencio	Lw	Protactinio	Pa	Xenón	Xe
Criptón	Kr	Litio	Li	Radio	Ra	Yterbio	Yb
Cromo	Cr	Lutecio	Lu	Radón	Rn		

Figura 2.13. Nombres y símbolos químicos de los elementos.

2.24.- Reconocimiento práctico de sustancias. Constantes físicas.

Las sustancias puras se caracterizan por resistir todas las operaciones de fraccionamiento. A una determinada presión y temperatura, los valores de sus propiedades intensivas son constantes por lo que sirven para reconocerlas. Así, tienen puntos de fusión y de ebullición constantes (si no se descomponen antes). Para cada solvente tienen curvas de solubilidades características.

Los puntos de fusión y de ebullición, o de descomposición de las sustancias, así como sus solubilidades, se utilizan como criterios para determinar su pureza y se los llama, precisamente, *criterios de pureza*.

Para el reconocimiento práctico de sustancias se suelen utilizar también otras constantes físicas como la densidad, el índice de refracción, las formas cristalográficas, los coeficientes de dilatación térmica, resistividad eléctrica, conductibilidad térmica, presión de vapor, coeficiente de viscosidad, coeficiente de elasticidad, etc.

Las sustancias compuestas mantienen el carácter de tales sólo dentro de determinados límites de presión y temperatura por encima de los cuales se descomponen. Tales límites definen las zonas de estabilidad de las mismas.

2.25.- Modificaciones físicas, químicas y nucleares.

Cuando al producirse una modificación en un sistema cerrado no varían las masas de ninguna de las sustancias presentes, se dice que dicha modificación es *física*.

Cuando en un sistema material cerrado ocurre una modificación y al cabo de la misma varían las masas de dos o más sustancias, se dice que la modificación es *química*. Las sustancias cuyas masas varían se llaman sustancias *actuales* y aquellas cuyas masas permanecen constantes durante la modificación se llaman sustancias *inertes*. Como ejemplo de modificación química podemos citar la descomposición.

Si al producirse una modificación en un sistema cerrado, varían las masas de, por lo menos, dos elementos se dice que la misma es *nuclear*.

Elementos como el uranio, el plutonio, el radio, el torio y otros, se desintegran espontáneamente dando lugar a la formación de otros elementos. Los elementos que sufren este proceso espontáneo se llaman *radiactivos*.

Las variaciones de masa a las que nos referimos en los párrafos anteriores pueden comprender el caso particular en el que la masa inicial o la masa final de una sustancia o de un elemento sean nulas.

De la definición de modificación nuclear, resulta que toda modificación de este tipo es también química, ya que al variar la masa de un elemento, también lo hace la masa de la sustancia por él formada.

Cuando, además de indicarse los estados iniciales y finales de los cambios que ocurren en un sistema, se explicitan de alguna manera los estados intermedios, en vez de modificaciones se las debe mencionar como *transformaciones* (físicas, químicas o nucleares).

2.26.- Ley de la conservación de la masa.

Esta ley fue encontrada experimentalmente por Antoine Laurent Lavoisier¹⁵ en 1774 y expresa que en todo sistema cerrado la masa permanece constante cualesquiera sean las modificaciones físicas o químicas que en él ocurran.

En términos matemáticos

$$\sum m_i = \sum m_f \quad (2-3)$$

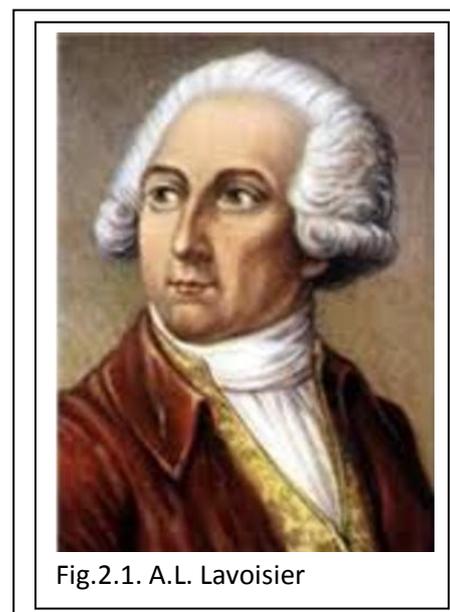


Fig.2.1. A.L. Lavoisier

¹⁵ **Antoine Laurent Lavoisier** (1743 – 1794) Notable químico francés, quien desarrolló una teoría acerca de la combustión, estableció el uso sistemático de la balanza para todas las investigaciones químicas, Enunció el concepto de elemento como el límite de subdivisión de una sustancia estableciendo una lista de 33 elementos, la mayoría de los cuales son correctos y dio una definición de ácidos que tuvo vigencia durante unos 40 años.

Entre 1893 y 1908 Hans Heinrich Landolt¹⁶ hizo una serie de experimentos para establecer la constancia de la masa en tantas transformaciones físicas y químicas. En sendos tubos de vidrio Jena, como los que se esquematizan en la Figura 2.14b., fue introduciendo sustancias que al reaccionar liberaban vamente poco calor. Una vez introducidas las sustancias, sellaba a la llama los tubos y pesaba el dispositivo en una balanza que detectaba variaciones de 0,0001g con sobrecargas de 1 kg en cada platillo. Luego giraba el dispositivo para que las sustancias pudiesen entrar en contacto y reaccionar. Una vez producida la transformación dejaba reposar el sistema para que recupere su temperatura y volumen original y volvía a pesar el sistema detectando que las variaciones en la masa eran del orden de



Fig. 2.14a. H. H. Landolt

1:10000000, es decir, dentro del error experimental.

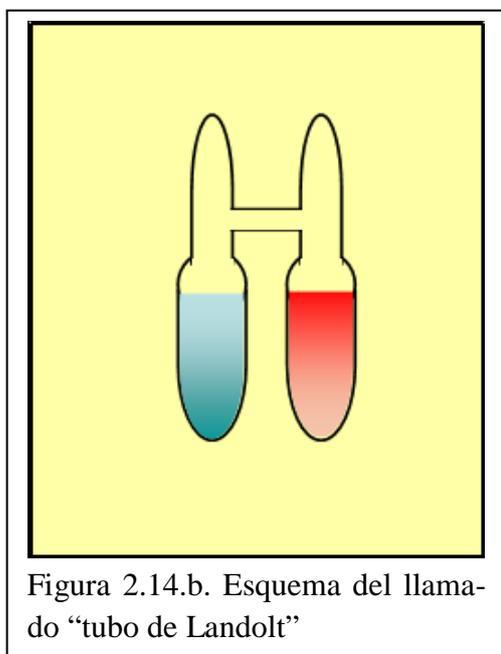


Figura 2.14.b. Esquema del llamado “tubo de Landolt”

Entre las transformaciones que ensayó, podemos mencionar la reacción del sulfato de plata con sulfato ferroso en la que precipita plata metálica; la reacción de ácido yodhídrico con ácido yódico, en la que se deposita yodo; hidrato de cloral con potasa cáustica, y otras.

La masa de un cuerpo o de un sistema, varía con su velocidad — si está en movimiento — y con la energía que intercambia con el entorno. Esas variaciones solo se tornan observables a los instrumentos usuales de laboratorio cuando la velocidad es significativa respecto de la de la luz o cuando la energía intercambiada con el medio exterior es considerable (lo que ocurre, por ejemplo, en las modificaciones nucleares). Los sistemas que se estudian en Química suelen permanecer en reposo y la energía puesta en juego es demasiado pequeña como

para producir variaciones de masa que sean apreciables aún con los instrumentos más sensibles. Por lo tanto, y dado el carácter observacional del resultado, podemos considerar perfectamente válida la ley de la conservación de la masa para todas las modificaciones físicas o químicas.

De las definiciones de modificación química y física dadas en la sección 2.25 surge como corolario la conservación de la masa de los elementos, la que puede enunciarse de la siguiente manera: En todo sistema cerrado en el que no ocurren modificaciones nucleares, la masa de cada elemento permanece constante cualquiera sea el cambio producido.

¹⁶ **Hans Heinrich Landolt** (1831 -1910). Físico y Químico suizo. Trabajó en diversas Universidades y fue miembro de la Academia de Berlín. Descubrió el “reloj químico” entre el ácido yódico y el ácido sulfuroso. Conjuntamente con Max Bodenstein fue el fundador de una de las bases de datos físico-químicos más importantes que se utilizan en ciencia.

2.27.- Composición de una sustancia.

Dada una sustancia compuesta, se llama *título de un elemento* en la misma a la relación entre la masa de ese elemento y la masa de toda la sustancia. El conjunto de los valores de los títulos de los elementos que forman una sustancia se llama su *composición*.

Si se multiplican los respectivos títulos por 100 se obtienen los porcentajes de los elementos en la sustancia considerada. El conjunto de todos los porcentajes da la *composición centesimal*.

2.28.- Modificaciones de síntesis.

Cuando en una modificación química el número de sustancias obtenidas es menor que el número de sustancias iniciales, la misma se denomina síntesis. En el caso particular de la obtención de una sustancia compuesta a partir de, exclusivamente, sustancias simples la modificación se llama *síntesis total o completa*.

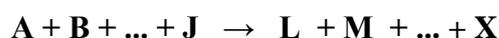
2.29.- Reacciones químicas. Notación abreviada.

Las transformaciones químicas se llaman usualmente reacciones químicas. Así se habla de reacción química de descomposición, de síntesis, etc. Las sustancias actuantes que disminuyen su masa durante el transcurso de una reacción química se llaman sustancias reaccionantes o simplemente reactantes. Aquellas sustancias cuya masa aumenta durante la transformación se llaman productos de la reacción o, simplemente, productos.

Para indicar una reacción dada, recurriremos a una notación abreviada. Escribiremos los nombres de los reactantes a la izquierda de la página y a la derecha los nombres de los productos. Entre reactantes y productos intercalaremos una flecha indicadora del sentido en el que la reacción se produce. Es decir, escribiremos



Si los reactantes son, por ejemplo, las sustancias A, B, ... , J y los productos son L, M, ... , X escribiremos los respectivos nombres interponiendo el signo de adición, o sea



Debemos notar que el uso del signo + no implica una mera adición. En efecto, si adicionamos hierro y azufre sólo obtendremos una mezcla mecánica (sistema heterogéneo) en la cual cada sustancia conserva sus propiedades y puede separarse por varias técnicas. En cambio, si reaccionan hierro y azufre (en cantidades apropiadas) se forma una nueva sustancia (sistema homogé-

neo) que resiste los métodos de separación y de fraccionamiento. Los signos + entre los reactivos se deben leer como las palabras: “*reacciona con*” o “*se combina con*” y los signos + entre los productos se deben leer como si fueran la conjunción “y”. Si, por ejemplo, escribimos



Esto debe leerse “*el sodio reacciona con agua dando hidróxido de sodio e hidrógeno*”

2.30.- Ley de Proust.

A principios del siglo XIX se planteó una controversia científica entre dos químicos franceses, Claude Louis Berthollet¹⁷ y Louis Joseph Proust¹⁸, debida principalmente a que muchos sistemas homogéneos que eran soluciones se tomaban por sustancias.

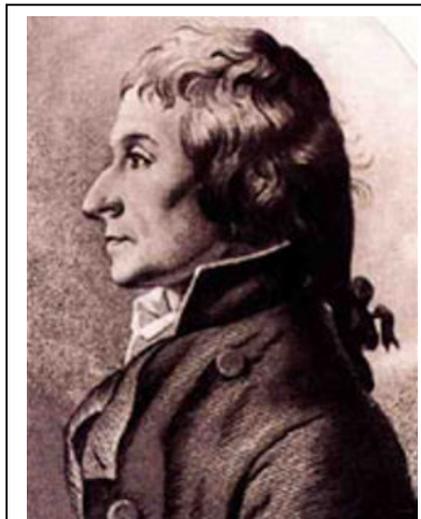


Fig. 2.15. J. L. Proust

Mientras Proust sostenía que las sustancias se combinan en proporciones cuantitativas definidas que dependen de sus naturalezas, Berthollet afirmaba que estas proporciones son indeterminadas y variables dependiendo exclusivamente de las cantidades de sustancias que se someten a reacción. En el primer caso cabría esperar la formación de unos pocos compuestos que diferirán notablemente en sus composiciones. En el segundo caso se podría obtener una serie de compuestos cuya composición variase gradualmente.

La suposición de Proust fue comprobada experimentalmente por Jean Servais Stas¹⁹ quien obtuvo cloruro de plata por varios métodos encontrando en todos los casos la misma composición. Así quedó establecida una de las leyes fundamentales de la Química:

“Cada sustancia compuesta tiene una composición constante y definida que es independiente del método empleado para obtenerla”.

Si un compuesto se obtiene por síntesis total, la ley de Proust puede enunciarse de la siguiente manera:

¹⁷ **Claude Louis Berthollet** (1748 - 1822) Químico francés. Se doctoró en Medicina en Turín (1770) y posteriormente se trasladó a París donde se doctoró nuevamente en Medicina en 1778. Académico electo en 1780, sus investigaciones sobre el cianuro de hidrógeno y sus soluciones acuosas lo llevaron a discrepar con Lavoisier, quien afirmaba que en todos los ácidos está presente el elemento oxígeno. Berthollet descubrió la composición del amoníaco e introdujo el uso del hipoclorito de sodio (agua lavandina) como agente blanqueador.

¹⁸ **Louis Joseph Proust** (1754 – 1826). Estudió en la Universidad de París. Lavoisier lo recomendó para trabajar en España donde, bajo la protección de Carlos V, ejerció la docencia y dirigió el Laboratorio Real de Madrid. Hizo valiosas contribuciones a la Química de los glúcidos.

¹⁹ **Jean Servais Stas** (1813 - 1891) Químico belga. Fue colaborador de Dumas y realizó trabajos muy importantes en la determinación de las masas atómicas relativas de diversos elementos.

“Cuando dos (o más) sustancias simples se combinan para dar un determinado compuesto, lo hacen en una relación de masas definida”.

Si denotamos a las sustancias simples con A y B y al compuesto que de ellas se obtiene con C, tendremos que para la reacción



$$\frac{m_A}{m_B} = \text{constante} \quad (2-4)$$

Esto es una consecuencia directa de la ley de la conservación de la masa y de la ley de la conservación de los elementos. En efecto, la masa de C que se obtiene será igual a la suma de las masas de A y B que han reaccionado

$$m_C = m_A + m_B$$

y, como en una reacción química la masa de los elementos se conserva, la masa de los elementos A y B en el compuesto C serán las mismas que en las sustancias simples A y B que reaccionaron. Por lo tanto, puede calcularse la relación de masas en un compuesto, midiendo las masas de las respectivas sustancias simples que se combinan.

Las sustancias compuestas de composición fija y definida reciben el nombre de *daltónidos* en homenaje a John Dalton²⁰. Se han encontrado algunos compuestos sólidos, como el óxido de hierro II, el óxido de titanio, el óxido de cadmio, que presentan una ligera variación en su composición. En la mayoría de los casos esa variación se debe a defectos en los cristales o porque

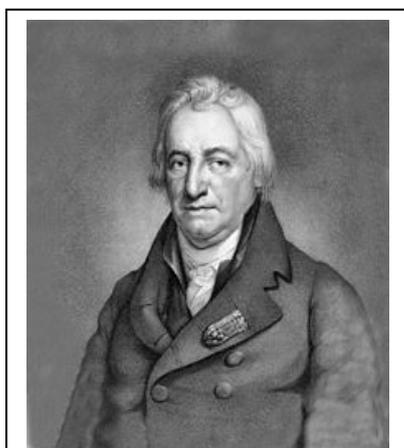


Fig. 2.16. C.L. Berthollet

hay átomos metálicos con varios estados de oxidación. A estos compuestos se los llama, en general, *berthólidos*. Suelen ser berthólidos muchos polímeros como el polietileno, el poliestireno, el cloruro de polivinilo (PVC), etc., en los que la variación de la composición se debe a su síntesis es irregular.

2.30.1.- Ley de las proporciones múltiples.

En la Naturaleza se encuentran muchas sustancias compuestas que siendo diferentes en cuanto a sus propiedades están formadas por los mismos elementos, combinados entre sí en proporciones diferentes. En el laboratorio se pueden obtener muchos más. Consideremos dos compuestos diferentes formados por cobre y oxígeno a los que llamamos óxido de cobre (I) y óxido de

²⁰ **John Dalton** (1766 – 1844). Autodidacta y maestro de escuela, en 1808 publicó “A New System of Natural Philosophy” donde estableció un conjunto de principios sobre la naturaleza de la materia y sus transformaciones que constituirían una Teoría Atómica que tuvo vigencia durante casi un siglo.

cobre (II). El óxido de cobre (I) es un sólido de color anaranjado cuya composición centesimal es:

Óxido de cobre (I) Cu: 88.83 % O: 11.17 %

El óxido de cobre (II) es un sólido de color negro cuya composición centesimal es:

Óxido de cobre (II) Cu: 79.90 % O: 20.10 %

Establecemos la relación de masas de acuerdo con la Ley de Proust. Para el óxido de cobre (I) será

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{O}}} = \frac{88.83}{11.17} = 7.953$$

Para el óxido de cobre (II) será

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{O}}} = \frac{79.90}{20.10} = 3.975$$

Estas relaciones de masa implican que en el óxido de cobre (I) hay 7.953 g de cobre por cada gramo de oxígeno mientras que el óxido de cobre (II) hay 3.975 g de cobre por cada gramo de oxígeno. Por lo tanto, las masas de cobre que se combinan con un gramo de oxígeno en ambos compuestos guarda la siguiente relación:

$$\frac{7.953}{3.975} = \frac{2}{1}$$

Al experimentar con otros pares de sustancias simples que se combinan en distintas proporciones también se encuentran relaciones sencillas como la expuesta. Esos resultados experimentales permitieron establecer la siguiente generalización: “*Las masas de un mismo elemento combinadas con la misma masa de otro en compuestos distintos están en una relación de números enteros y pequeños (1:2, 1:1, 2:1, 2:3, etc.)*”

Esta generalización constituye la llamada Ley de las proporciones múltiples y fue establecida por William Higgins²¹ en 1789 y explicitada por John Dalton en 1803 siendo confirmada a través de un gran número de experimentos por Jöns Jakob Berzelius²². Como consecuencia de la vali-

²¹ **William Higgins** (1763 – 1825). Químico irlandés. Estudió en Oxford. Fue químico de la Royal Society de Dublin y miembro de la Royal Society. En 1789, publicó *A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories* donde mediante una gran variedad de experimentos estableció las bases de la Teoría Atómica que, años más tarde, formalizó John Dalton.

²² **Jöns Jakob Berzelius** (1779 - 1848). Médico y químico sueco. Miembro de la Real Academia Sueca de Ciencias, Desarrolló una vasta labor experimental, estableció un sistema de notación y nomenclatura química que es la base de la actual. Descubrió varios elementos, como el cerio, el selenio y el torio. Propuso una “teoría dualista”

dez de las leyes de la conservación de la masa y de la conservación de los elementos, la ley de las proporciones múltiples puede enunciarse de la siguiente manera:

“Cuando dos o más sustancias simples se combinan entre sí para dar más de un compuesto, las masas de una de ellas, que reaccionan con la misma masa de la otra guardan entre sí una relación sencilla”.

Si las sustancias simples que reaccionan son A y B dando en un caso C y en el otro D tendremos que para la síntesis de C



y para



de acuerdo con la Ley de las proporciones múltiples

$$\frac{m_A}{m'_A} = \frac{p}{q}$$

donde p y q son números enteros y pequeños.

Bibliografía

Recoder R., (1948): *Química General*. I.N.S.P, Buenos Aires.

Partington, J.R.,(1945): *Historia de la Química*, Espasa- Calpe Argentina S. A, Buenos Aires.

Prélat, C.E., (1947): *Epistemología de la Química*, Espasa - Calpe Argentina S.A, Bs. Aires.

Prélat, C. E., (1962): *Química General*, Ed. Kapelus, Bs. Aires.

Perrin, J., (1948): *Los principios de la Química Física*, Espasa - Calpe Argentina S.A, Buenos Aires.

para las sustancias compuestas, según la cual en cada una de sus partículas hay una parte electropositiva y otra electronegativa y fue el primero en publicar una tabla de masas atómicas relativas con valores aceptables.

CUESTIONARIO

2.1. ¿Qué entiende por sistema físico?

2.2. ¿Cuándo un sistema físico se dice material?

2.3. Se elige como sistema una pava conteniendo agua. Si se coloca este sistema sobre el mechero de una cocina a gas, al cabo de un tiempo el agua en su interior hierve. Indique si el sistema es abierto o cerrado, aislado o no. Justifique su respuesta.

2.4. ¿Cuándo una propiedad se dice extensiva? ¿Cuándo se dice intensiva?

2.5. ¿A qué se llaman condiciones exteriores?

2.6. ¿Qué entiende por variable de estado?

2.7. ¿Qué entiende por ecuación de estado?

2.8. ¿Qué diferencia conceptual existe entre evaporación y ebullición?

2.9. ¿Cómo se llama el pasaje del modo de agregación sólido al gaseoso?

2.10. ¿Cuál es la definición observacional de sistema homogéneo?

2.11. ¿Qué entiende por fase?

2.12. Se tiene un sistema formado por hielo, agua y vapor de agua a $0,0024^{\circ}\text{C}$ y $6,10$ hectopascasles. Indique cuantas fases tiene.

2.13. En el hogar suelen encontrarse ciertos utensilios y electrodomésticos como: filtro de café, cernidor de harina, colador de té, aspiradora y secarropas centrífugo. El filtro de café podría utilizarse para separar partículas sólidas dispersas en un líquido. ¿En qué casos podría utilizar los otros para efectuar separaciones de fases aunque sean groseras?

- 2.14.** Describa brevemente en que consiste una operación de fraccionamiento.
- 2.15.** ¿Cuál es la definición observacional de sustancia?
- 2.16.** ¿Qué entiende por disolución?
- 2.17.** ¿Cómo se define solubilidad?
- 2.18.** ¿A qué se llama descomposición completa?
- 2.19.** ¿Cuándo se dice que una modificación es nuclear?
- 2.20.** Enuncie la ley de conservación de la masa.
- 2.21.** En un sistema cerrado se hacen reaccionar 3,0g de hidrógeno con 16,0g de oxígeno. Luego de la reacción se verifica que se ha formado 18,0g de agua y que no quedan rastros de oxígeno y hay un sobrante de hidrógeno. ¿Cuál es la masa de dicho sobrante? ¿Cuántos gramos del elemento oxígeno habrá en la masa de agua formada?
- 2.22.** Utilizando los datos y resultados del ejercicio 2.21 ¿Cuál es la composición del agua? ¿Cuál es su composición centesimal?
- 2.23.** ¿En qué casos se dice que una modificación química es de síntesis?
- 2.24.** ¿A qué se llama síntesis completa o total?
- 2.25.** ¿Cuál es el significado del signo “+” entre las sustancias reaccionantes?
- 2.26.** Enuncie la ley de Proust.
- 2.27.** Usando los datos y resultados del ejercicio 2.21 ¿Cuál es la relación entre la masa del oxígeno y la masa del hidrógeno en el agua.
- 2.28.** En un recipiente cerrado en el que se encuentran 6,0g de hidrógeno gaseoso y 22,0g g de oxígeno gaseoso se hace saltar una chispa eléctrica formándose agua. Queda algún gas sobrante. Indique cual y calcule, sobre la base del ejercicio anterior, cuánta masa de sobrante queda.
- 2.29.** Se realizaron los siguientes experimentos: a) en un recinto cerrado reaccionaron totalmente 1,6g de azufre con 2,4g de oxígeno b) en otro recipiente cerrado se combinaron 7,53g de azufre con 7,53g de oxígeno. Compruebe la verificación de la ley de las proporciones múltiples.

III GASES, COMPORTAMIENTO IDEAL

3.1.– Introducción.

El término gas deriva del griego chaos (caos) y fue propuesto por Johann Baptiste van Helmont¹, justificando el nombre ya que “...No pueden ser contenidos en vaso abierto, ni reducirse a cuerpos visibles, ni dominarse...”.

A pesar de su apariencia caótica el comportamiento de los gases es, en primera aproximación, bastante sencillo. A lo largo de este capítulo trataremos de encontrar una ecuación de estado aplicable a algunos sistemas gaseosos, lo que nos permitirá, más adelante, establecer un modelo de la estructura sub – microscópica de tales sistemas.

Si encerramos una cierta cantidad de gas en un recipiente, podemos medir su masa, el volumen que ocupa, la presión que ejerce sobre las paredes y su temperatura. La experiencia muestra que estas son las variables que definen el estado del sistema.

Antes de estudiar las leyes que vinculan a las variables de estado y que nos conducirán a establecer una ecuación de estado para los sistemas gaseosos, conviene precisar algunos conceptos.

3.2.- Presión. Unidades.

La presión es una magnitud escalar cuyo valor se obtiene dividiendo la fuerza ejercida perpendicularmente a una superficie por el área de dicha superficie. Si indicamos con F a esa fuerza y con s al área de la superficie, la presión p estará dada por

$$p = \frac{F}{s} \quad (3 - 1)$$

De la definición surge que el valor numérico de la presión coincide con el de la fuerza ejercida sobre una superficie de área unitaria.

En el Sistema Internacional de Unidades (S.I.) la unidad de fuerza es el newton (N)

¹ Johann Baptiste van Helmont (1577 – 1644). Médico belga, incursionó en temas como astronomía, filosofía, teología y botánica. Consideraba que el agua era el elemento primordial presente en todos los cuerpos, negando que la tierra fuese un elemento. Buena parte de su obra está dedicada al estudio de los gases.

$$1N = 1 \frac{kg \cdot m}{s^2} \quad (3 - 2)$$

y la unidad de presión es el pascal (Pa)

$$1Pa = 1 \frac{N}{m^2} \quad (3 - 3)$$

Para los sistemas fluidos (líquidos y gases), se suelen utilizar otras unidades de presión. Entre ellas podemos mencionar la atmósfera estándar (*atm*) definida como la presión equivalente a la ejercida por una columna de mercurio de 76 *cm* a 0 °C, 45° de latitud y a nivel del mar. El peso de 1 *cm*³ de mercurio en esas condiciones es 13,3214 *N* y 1 *cm*² = 10⁻⁴ *m*². Por lo tanto

$$1 \text{ atm} = \frac{13.33214 \times 0.76}{10^{-4}} = 101325 \text{ Pa}$$

En Meteorología se utiliza un múltiplo del pascal para medir la presión atmosférica: el hectopascal (*hPa*)

$$1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$$

por lo tanto

$$1 \text{ atm} = 1013,25 \text{ hPa} \quad (3 - 4)$$

La tendencia contemporánea en Física y en Química es usar como unidad de presión el *bar*. Por definición:

$$1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

Ejemplo 3.1.

Cuando en un lugar geográfico dado la presión atmosférica es superior a 1013,25 *hPa* la calificamos como alta; cuando es inferior a ese valor decimos que la presión atmosférica es baja.

En muchos textos aún se suele utilizar otra unidad de presión, especialmente cuando se refieren a presiones bajas. Esa unidad es el torricelli (*torr*), antiguamente llamado “milímetro de mercurio” (*mm de Hg*). Por definición

$$1\text{torr} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 1,3322 \text{ hPa} \quad (3 - 5)$$

De la definición surge que 1 *torr* es la presión equivalente a la ejercida por una columna de mercurio de 1 *mm* de altura en las condiciones estándar antes mencionadas.

3.3.- Estados térmicos.

Mediante nuestros sentidos podemos apreciar muchas propiedades del medio que nos rodea. Nuestras sensaciones táctiles nos permiten, a menudo, decir que un cuerpo está más frío o más caliente que otro y establecer una gradación subjetiva de ciertos estados de los cuerpos asignándoles los vocablos frío, tibio, templado y caliente. Sin embargo, el tacto no nos permite apreciar pequeñas diferencias de intensidad sensitiva y tampoco nos sirve cuando la intensidad es excesiva. Esas limitaciones nos llevan a tratar de cuantificar las sensaciones de frío y de calor por un método indirecto.

Sabemos que al suministrar calor a un sistema material se modifican los valores de muchas de sus propiedades: volumen, resistencia eléctrica, densidad, etc. En algunos casos, ese suministro puede producir cambios en el modo de agregación o reacciones químicas. Sobre esta base, podemos utilizar las magnitudes que caracterizan a las propiedades de un sistema como indicadores de un estado particular del mismo que llamaremos *estado térmico*.

Diremos que

Un sistema se encuentra en un estado térmico constante cuando, manteniendo constante las condiciones exteriores mantiene invariable sus coordenadas extensivas.

Si alguna de estas ha modificado su valor, diremos que el estado térmico del sistema ha variado.

Para estudiar los estados térmicos de los cuerpos y sus variaciones se los coloca en distintos tipos de recipientes. Mientras que los recipientes que no permiten el intercambio de calor con el medio exterior se llaman recipientes *adiabáticos*, los que permiten mantener constante el estado térmico en su interior se llaman *termostatos*.

Si dentro de un recipiente adiabático ponemos en contacto dos cuerpos que no reaccionen químicamente entre sí ni con las paredes del recipiente y que no sufran cambios en el modo de agregación debido a ese contacto, podrá ocurrir que sus propiedades intensivas originales conserven sus respectivos valores o que algunos de estos valores se modifiquen. En el primer caso diremos que los cuerpos tienen estado térmicos *equivalentes* y en el segundo caso, que tienen estados térmicos *diferentes*. Caracterizamos así la equivalencia de los estados térmicos por la constancia de los valores de las propiedades intensivas de los cuerpos en contacto.

La experiencia prueba el carácter transitivo de la equivalencia de estados térmicos: *si dos cuerpos tienen estados térmicos equivalentes a un tercero tienen estados térmicos equivalentes entre sí.*

Si se ponen en contacto dos cuerpos con estado térmicos distintos, estos sufren modificaciones hasta alcanzar en un instante dado, estados térmicos equivalentes. Diremos que ambos cuerpos han alcanzado el *equilibrio térmico*. Hasta lograr dicho equilibrio cada uno de ellos atraviesa por una sucesión continua de estados térmicos. La diferencia entre dos estados térmicos cualesquiera se llama *intervalo térmico* y es tanto mayor cuanto mayor es la variación de las propiedades del cuerpo que pasa de un estado a otro.

Las consideraciones expuestas constituyen la base del concepto de temperatura.

3.4.- Temperatura.

Podemos formalizar una serie ordenada y continua de estados térmicos sobre bases experimentales. En efecto, nos bastaría establecer que un estado térmico B , está comprendido entre otros dos, A y C , cuando un cuerpo que se encuentre en dicho estado B modifica en sentido contrario los valores de sus propiedades intensivas según lo llevemos al estado A o al estado C .

A cada estado térmico le hacemos corresponder un número real Θ . Este número se llama la *temperatura* correspondiente. De esta manera, consideramos a la temperatura de un cuerpo como un número que representa el estado térmico del mismo.

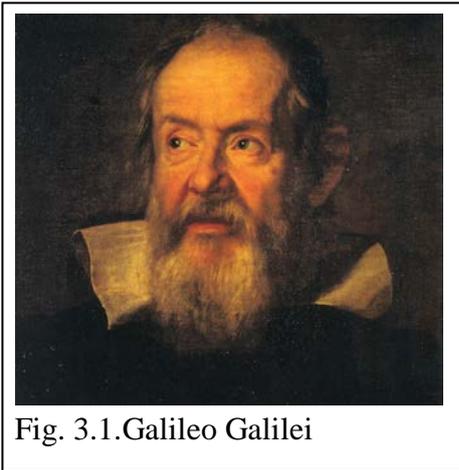


Fig. 3.1. Galileo Galilei

Debemos hacer notar que lo expresado en el párrafo anterior no constituye una definición de temperatura. En efecto, siendo el estado térmico de un cuerpo, o de un sistema, el resultado de computar los valores de todas las propiedades del mismo que dependen de la temperatura, el concepto antes vertido tendría como forma explícita: *la temperatura de un cuerpo es un número que representa al conjunto de los valores de todas las propiedades del mismo que dependen de la temperatura*. Es decir,

incluiríamos el término a definir dentro de la definición. Siguiendo a Percy W. Bridgman², consideraremos a la temperatura como concepto primario.

La temperatura, tal como la expresamos, no es una propiedad aditiva, es decir, la temperatura de un sistema de cuerpos no es igual a la suma de las temperaturas de cada uno de ellos. Sin embargo, puede aprovecharse la biyección entre estados térmicos y temperaturas para establecer una escala de temperaturas, utilizando para ello la escala de números reales. A aquellos estados térmicos a los que convencionalmente se les asignan determinadas temperaturas los llamamos *puntos fijos* o *fundamentales*. Como estos puntos fijos se establecen arbitrariamente, el número de escalas de temperaturas es infinito. Sin embargo, en la práctica se utilizan solamente tres o cuatro.

Fue Galileo Galilei³ quien en 1603⁴ inventó el termómetro (del griego *thermes*: calor y *metron*: medir). Para ello, invirtió un tubo de vidrio conteniendo aire caliente en una vasija con agua. Al alcanzar la temperatura ambiente, el aire en el interior se contraía permitiendo la ascensión del agua. Cuando la temperatura ambiente aumentaba, el aire encerrado se expandía provocando el descenso de la columna de agua. El termómetro de Galileo tenía el inconveniente de estar al aire libre y al influjo de las variaciones de

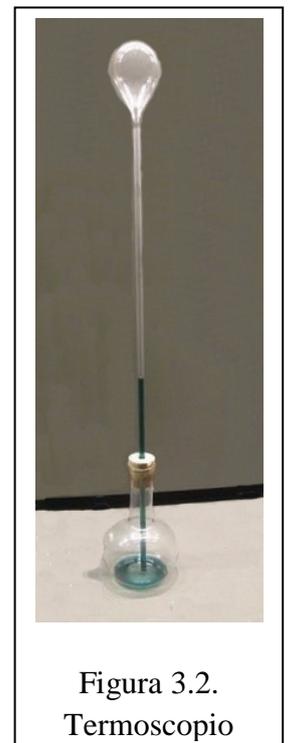


Figura 3.2.
Termoscopio

² P.W. Bridgman. *The Nature of Thermodynamics*. First Harper Torchbook edition. Gloucester Mass. 1969.

³ Galileo Galilei. (1564 – 1642) Nacido cerca de Pisa (Italia) se destacó por el empleo del método experimental en ciencias. Realizó aportes invalorable a la Mecánica y a la Astronomía.

⁴ Según lo describió Benedetto Castelli en 1638.

la presión atmosférica las que, a temperatura constante, producían alteraciones en la altura de la columna de agua. Sin embargo una ligera modificación del mismo, el termoscopio, en el que el agua era reemplazada por vino fue ampliamente usado durante el siglo XVII.

En 1654, el Gran Duque de Toscana Fernando II ideó un termómetro, consistente en una ampolla de vidrio llena de líquido que estaba unida a un tubo de vidrio recto, que era independiente de la presión ambiental. Este dispositivo fue perfeccionado en 1714 por el físico alemán Gabriel Daniel Fahrenheit⁵ quien utilizó mercurio como líquido termométrico. En 1724 describía⁶ la forma de establecer los puntos fijos de su escala:

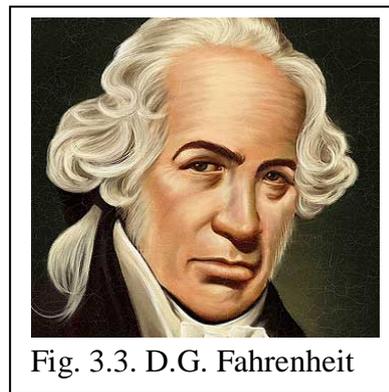


Fig. 3.3. D.G. Fahrenheit

“... colocando el termómetro en una mezcla de sal amoníaco o sal marina, hielo y agua se encuentra un punto que denotamos como cero. Si se usa la misma mezcla pero sin sal se obtiene un segundo punto. Denotamos esta posición con 30. Si se coloca el termómetro en la boca hasta adquirir el calor de una persona sana se obtiene un tercer punto, que denotamos como 96...”

Modificaciones en la composición de la mezcla frigorífica de equilibrio y construcciones más precisas del capilar del termómetro permitieron establecer que el punto de fusión del hielo tiene un valor de 32° F y el punto de ebullición del agua es 212° F.

3.5.- Escala Celsius.

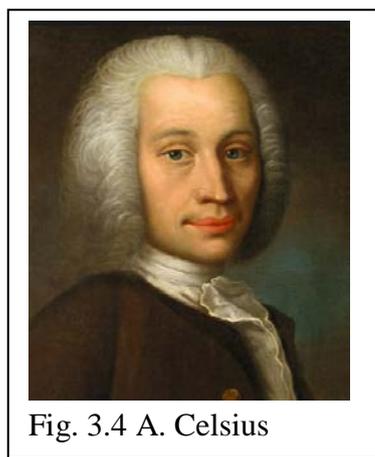


Fig. 3.4 A. Celsius

La hoy llamada escala Celsius fue introducida por Anders Celsius⁷ en 1742 quien la llamó “escala centígrada” (del latín *centum*: cien y *gradus*: peldaños)

En esta escala se toma como punto fijo inferior (0° C) al estado térmico correspondiente al hielo en fusión bajo la presión de 1013,25 hPa (1 atm) y como punto fundamental superior al estado térmico del agua en equilibrio con su valor cuando la presión ejercida por el vapor es 1013,25 hPa (1 atm).

Definida la escala, es necesario establecer la manera de comparar temperaturas. Para ello se elige una propiedad de un cuerpo, intensiva o extensiva, llamada propiedad termométrica que cumpla las siguientes condiciones:

⁵ Daniel Gabriel Fahrenheit (1686 – 1736), Nacido en Danzig, (hoy Gdansk, Polonia) se instaló en los Países Bajos donde se dedicó a la fabricación de instrumentos meteorológicos. No sólo es fue el inventor del termómetro de mercurio sino también del higrómetro.

⁶ D. G. Fahrenheit, *Phil. Trans. (London)* 33, 78, 1724

⁷ Anders Celsius (1701 – 1744). Nacido en Upsala, Suecia, fue profesor de Astronomía de la Universidad de Upsala.

Que sea una función creciente de la temperatura.

Que dicha función creciente sea continua en un intervalo térmico dado.

Además, es aconsejable que las variaciones de la propiedad termométrica sean fácilmente determinables y que la misma sea una función lineal de la temperatura, es decir, del tipo

$$X = a + bt$$

Donde X es el valor de la propiedad termométrica, t es la temperatura Celsius y a y b son constantes. Si X_0 es el valor de la propiedad termométrica a 0°C y X_{100} el valor de esa propiedad a 100°C (valores que se pueden determinar por comparación con los estados térmicos de referencia), se pueden expresar a y b en función de valores conocidos. En efecto, para $t = 0^\circ\text{C}$ es

$$X_0 = a$$

Para $t = 100^\circ\text{C}$ $X_{100} = a + b \cdot 100 = X_0 + b \cdot 100$

de donde
$$b = \frac{X_{100} - X_0}{100}$$

Reemplazando los valores de a y b en la ecuación original se tiene

$$X = X_0 + \frac{X_{100} - X_0}{100} t \quad (3-6)$$

y
$$t = \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0} 100 \quad (3-7)$$

Ejemplo 3.2.

La resistividad eléctrica de un conductor, por ejemplo platino, varía aproximadamente en forma lineal con la temperatura. Si llamamos ρ_0 a la resistividad eléctrica del platino a 0°C y ρ_{100} a la resistividad del mismo a 100°C , podremos determinar la temperatura t midiendo la resistividad ρ en ese estado y aplicando la ecuación

$$t = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_{100} - \rho_0} 100$$

Ejemplo 3.3.

El volumen de cierta masa de mercurio es, en primera aproximación, una función lineal de la temperatura. Si se coloca mercurio en un tubo capilar de sección uniforme las variaciones volumen producirán variaciones proporcionales en la altura. Podemos determinar, entonces, temperaturas midiendo alturas de la columna de mercurio y aplicando la ecuación:

$$t = \frac{h - h_0}{h_{100} - h_0} 100$$

3.6.- Relación entre la escala Fahrenheit y la Celsius.

La escala desarrollada por el inventor del termómetro de mercurio se utiliza con frecuencia aún hoy en los países anglosajones. En esta escala los puntos fijos de la escala Celsius son $32^\circ F$ y $212^\circ F$.

La relación entre las temperaturas Fahrenheit y Celsius está dada por

$$\frac{t^\circ F - 32^\circ F}{t^\circ C} = \frac{9^\circ F}{5^\circ C} \quad (3 - 8)$$

3.7.- Ley de la compresibilidad (Boyle – Mariotte).

La relación entre la presión y el volumen de una cantidad dada de gas fue descubierta independientemente por Robert Boyle⁸ en 1662 y Edme Mariotte⁹ en 1676. Al proyectar bombas de vacío para evacuar aire de los recipientes, Boyle notó que la resistencia del aire a la compresión aumenta con la misma. Para medir lo que él llamaba “el rebote del aire” utilizó un dispositivo sencillo como el que ilustra la Figura 3.6. Introduciendo mercurio por la rama abierta del tubo se logra confinar una cierta cantidad de aire. La presión ejercida por el aire encerrado en el tubo viene medida por la presión atmosférica más la presión ejercida por la columna de mercurio de altura h . Agregando más mercurio se incrementa la presión sobre el gas y puede registrarse la disminución de volumen.

⁸ Robert Boyle. (1627 – 1691). Físico inglés. Fue uno de los propulsores del método empírico y Secretario de la Royal Society of London.

⁹ Edme de Chazeuil Mariotte. (1620 – 1684). Abate y físico francés.

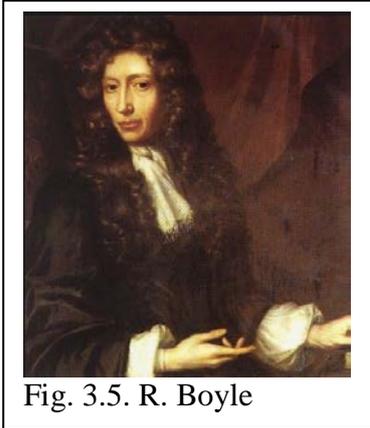


Fig. 3.5. R. Boyle

Dado que el volumen de gas confinado puede variar con la temperatura se requiere que la misma permanezca constante durante el experimento. En la Tabla de la Figura 3 – 3 se dan algunos datos que correlacionan la presión y el volumen de 0,1g de aire a 25° C.

El científico que encuentra resultados experimentales como los dados en la Tabla de la Figura 3 – 3 intenta descubrir una relación que vincule ambas magnitudes. Una forma de lograrlo, es representar gráficamente los valores de una de ellas en función de los correspondientes a la otra. En la Figura 3.8 se representa gráficamente la presión en función del volumen utilizando los datos de la Tabla 3.7.

A primera vista, la curva parece un arco de hipérbola. Sin embargo, debido a la forma de la curva y a la indeterminación resultante de los errores experimentales es bastante difícil establecer que, efectivamente, lo es. En general, es conveniente representar los valores de una magnitud en función de varias potencias de la otra hasta obtener una recta. Dicho de otra manera, se grafica $y = f(x)n$ para varios valores de n hasta que la representación sea una recta.

Presión (<i>torr</i>)	Volumen (cm^3)
400	160.0
500	128.1
600	106.0
700	91.2
800	80.1
900	71.3
1000	64.0
1100	58.3
1200	53.1
1300	49.5
1400	45.6
1500	42.6
1600	40.1

Tabla 3.7. Valores de la presión y el volumen de 0,1g de aire a 25° C

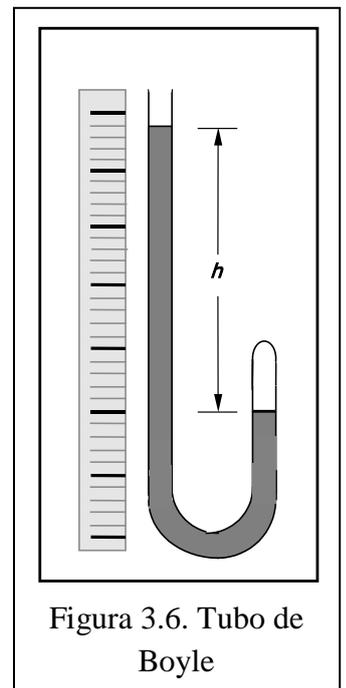


Figura 3.6. Tubo de Boyle

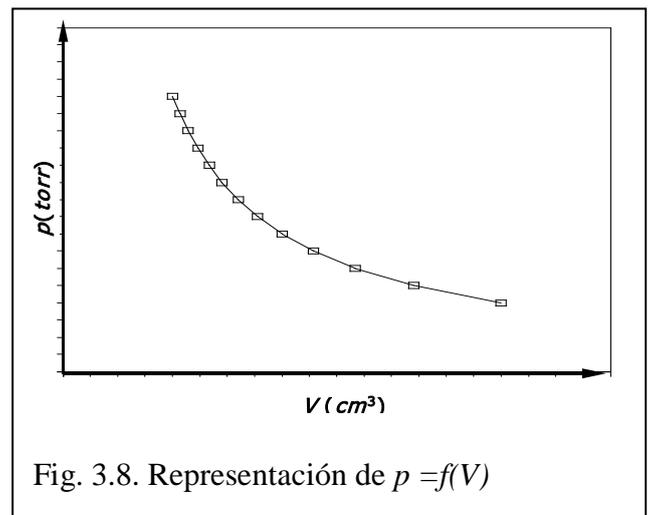
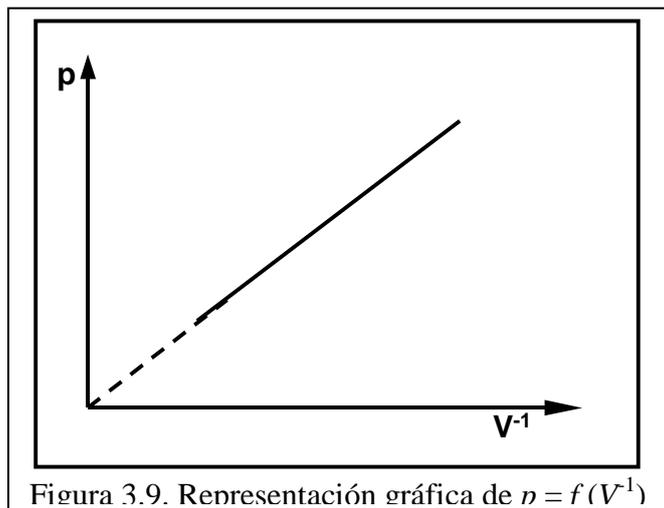


Fig. 3.8. Representación de $p = f(V)$

Para nuestro caso, al representar $p = f(V^{-1})$ se obtiene una recta que, por extrapolación, pasa por el origen de coordenadas (Figura 3.9.). De donde



$$p = cte. V^{-1} = \frac{cte}{V}$$

o lo que es lo mismo

$$p \times V = cte$$

lo que indica que, en las condiciones experimentales, la presión y el volumen son inversamente proporcionales.

Figura 3.9. Representación gráfica de $p = f(V^{-1})$

Si se realiza el experimento con la misma masa de aire, pero a otras temperaturas se obtienen otros conjuntos de valores que conducen a la misma conclusión. En los gráficos de las Figuras 3.10 y 3.11 se representan los valores de la presión en función de los correspondientes al volumen y a la inversa del volumen para 0,1g de aire, a distintas temperaturas. Como los puntos de cada curva corresponden a estados que tienen la misma temperatura, dichas curvas se llaman isotermas.

La constancia del producto de la presión y el volumen se cumple también si se utilizan otras masas de aire.

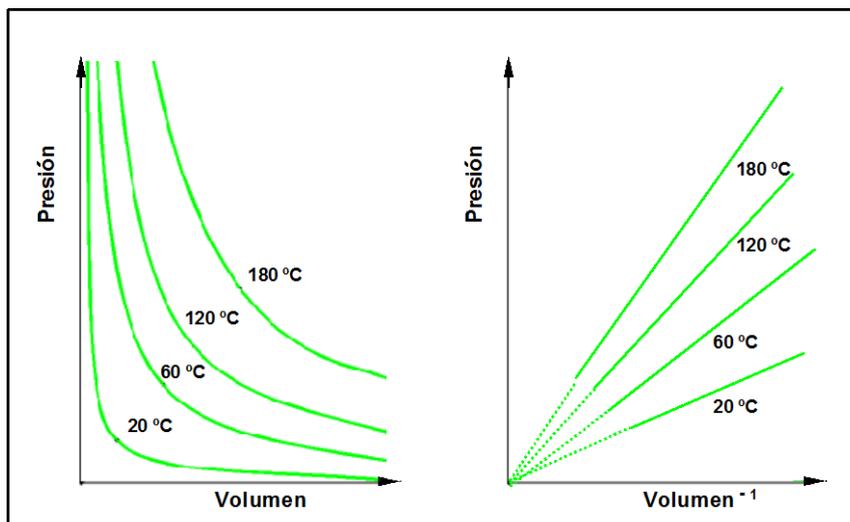


Figura 3.10

Figura 3.11

Si se extienden estos experimentos a otro gas, a temperaturas superiores a la correspondiente a su ebullición y a presiones moderadas o bajas, se obtienen idénticas conclusiones. Por lo tanto, se puede enunciar una generalización empírica:

Bajo condiciones específicas para cada gas, cuando una dada masa del mismo sufre transformaciones isotérmicas, el producto de la presión que ejerce y el volumen que ocupa es constante.

Esta ley se conoce como ley de la compresibilidad o ley de Boyle – Mariotte.

Si indicamos con p la presión de la masa m de gas y con V su volumen, la relación matemática que expresa el enunciado anterior es:

$$p \times V = k_{m,t} \quad (3 - 9)$$

La constante $k_{m,t}$ dependerá de la masa, de la temperatura y de la naturaleza del gas.

Debe notarse que cada gas sólo cumple con la ley de Boyle – Mariotte en un cierto intervalo de presiones relativamente bajas. Para un mismo gas las desviaciones respecto del comportamiento dado por esta ley son tanto más pronunciadas cuanto mayor es la presión.

Cuando en una transformación, un gas cumple con la ley de la compresibilidad, se dice que tiene “*comportamiento ideal*”.¹⁰

Desde el punto de vista estrictamente empírico puede afirmarse que

Todo gas real se comporta idealmente cuando la presión que ejerce tiende a cero.

3.8.- Ley de Charles y Gay–Lussac.

La experiencia nos enseña que, si la presión se mantiene constante, el volumen de una masa gaseosa aumenta con la temperatura (siempre que no ocurra alguna reacción química que provoque una contracción del volumen). Esta dependencia del volumen de una masa gaseosa con la temperatura fue estudiada en 1787 por Jacques Alexandre César Charles¹¹ e investigada sistemáticamente por Joseph Louis Gay–Lussac¹² en 1802.



Fig.3.12. J.A.C. Charles

¹⁰ Se suele decir que “un gas ideal es aquel que cumple con la ley de la compresibilidad a cualquier presión y temperatura”. Todo gas condensa a una temperatura que depende de la presión y además, por debajo de una temperatura llamada *crítica*, puede licuarse por compresión isotérmica. Estas posibilidades hacen de por sí, que los gases ideales no existan. Dado que la Química es una ciencia natural, se ocupa siempre de entes de existencia real. Por ello, no adherimos a esa definición. Sólo afirmamos que en toda transformación en la que un gas cumple con la ley de Boyle – Mariotte, se comporta idealmente.

¹¹ Jacques Alexandre César Charles (1746 – 1823). Físico y químico francés. Profesor de física en el Conservatorio de Artes y Oficios de París, en 1783, construyó el primer globo propulsado por hidrógeno, capaz de alcanzar altitudes superiores a un kilómetro.

¹² Joseph Louis Gay-Lussac (1778 – 1850), Físico francés, estudió el comportamiento físico y químico de los gases. En 1804 ascendió en globo a más de 4000m para comprobar la composición del aire y del campo magnético terrestre. Desarrolló un método para obtener ácido sulfúrico que se usó industrialmente durante casi un siglo.

Si se calienta isobáricamente una masa gaseosa, a una presión relativamente baja, se registran los volúmenes y las temperaturas correspondientes y se representa gráficamente $V = f(t)$ se obtienen curvas como la esquematizada en la Figura 3.14. Esta muestra que la relación entre el volumen y la temperatura de un gas en transformaciones isobáricas es, aproximadamente, lineal. O sea del tipo

$$V = a + b \cdot t \quad (3 - 10)$$

donde $a = V_0$ representa el volumen que ocuparía esa masa de gas a 0°C y b es la pendiente de la recta. Para encontrar el valor de la pendiente, basta dividir cualquier variación de volumen por la variación de temperatura correspondiente. Es decir

$$b = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3 - 11)$$

$$V = V_0 + \frac{\Delta V}{\Delta t} t \quad (3 - 12)$$

Como puede apreciarse en la Figura 3.15, si las transformaciones isobáricas se realizan a distintas presiones, (bajas), las rectas tienen distintas pendientes. Sin embargo, todas las rectas tienden, por extrapolación, a interceptar al eje de abscisas en el mismo punto (aproximadamente -273°C)

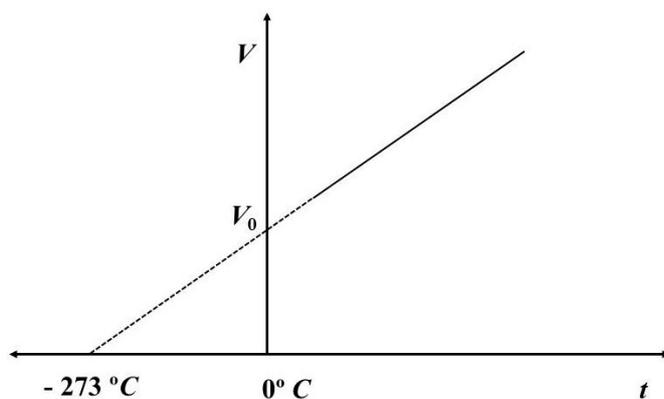


Figura 3.14. Representación gráfica de $V = f(t)$ para 0,1 g de O_2 a 1 atm.

Se puede demostrar que si varias rectas $y_1 = a_1 + b_1 x$; $y_2 = a_2 + b_2 x$; ... ; $y_n = a_n + b_n x$; tienen la misma abscisa al origen, la relación entre sus respectivas pendientes y ordenadas al origen es la misma, o sea

$$\frac{b_1}{a_1} = \frac{b_2}{a_2} = \dots = \frac{b_n}{a_n} = \text{constante}$$

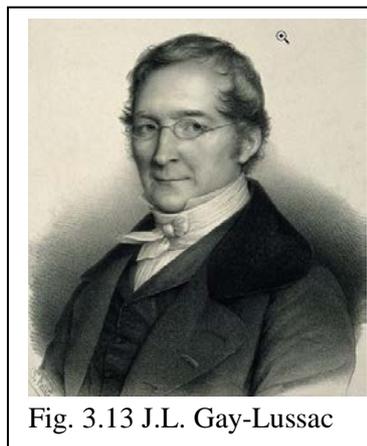


Fig. 3.13 J.L. Gay-Lussac

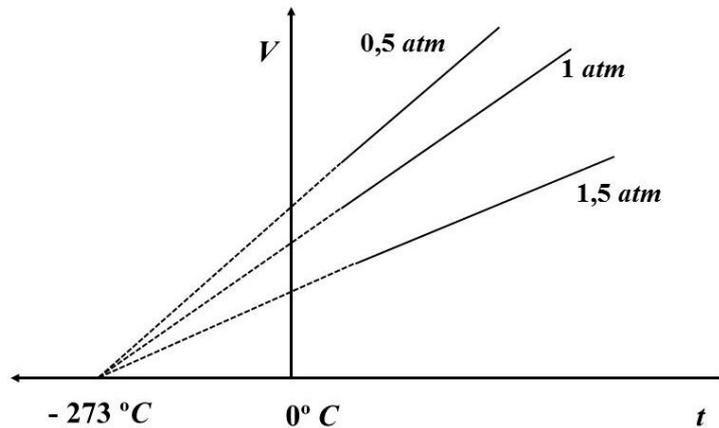


Figura 3.15. Representación gráfica de $V=f(t)$ para 0,1 g de oxígeno a distintas presiones.

Para el caso de la dilatación térmica isobárica de una masa gaseosa encontramos que

$$\frac{\frac{\Delta V}{\Delta t}}{V_0} = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \text{constante} = \alpha \quad (3 - 13)$$

α es, en primera aproximación, independiente de la presión y recibe el nombre de *coeficiente de dilatación térmica*. El coeficiente de dilatación térmica mide la variación de volumen por unidad de volumen a 0 °C y por unidad de intervalo de temperatura.

Las mediciones de los coeficientes de dilatación realizadas por Rudberg, Magnus y, especialmente, por Regnault han demostrado que la dilatación de los gases no es estrictamente lineal y por lo tanto los valores de α varían ligeramente con la temperatura y la presión. En la Tabla de la Figura 3.16. se dan algunos valores de α a 0 °C y los respectivos valores medios entre 0 y 100 °C (a 1 atm).

Para la mayoría de los gases, el coeficiente de dilatación decrece al aumentar la presión pero su dependencia con esta sólo se hace importante a presiones elevadas.

SUSTANCIA	α_0 (°C ⁻¹)	α_{100} (°C ⁻¹)	SUSTANCIA	α_0 (°C ⁻¹)	α_{100} (°C ⁻¹)
Acetileno	0,003772	0,003779	Etano	0,00382	0,003771
Amoníaco	0,00386	0,00380	Hidrógeno	0,003661	0,003662
Monóxido de carbono	0,003675	0,003672	Metano	0,00369	0,003681
Dióxido de carbono	0,003751	0,003723	Oxígeno	0,003676	0,003673
Cloro	0,00390	0,00383	Sulfuro de Hidrógeno	0,00382	0,00377
Cianógeno	0,00396	0,00387	Dióxido de azufre	0,00398	0,003881
Etano	0,00382	0,003771			

Figura 3.16. Valores de α_0 y de $\alpha_{0,100}$ para algunas sustancias a 1 atm.

En la Tabla de la Figura 3.16 se puede apreciar, además, que los coeficientes de dilatación de gases distintos tienen valores similares.

Para intervalos pequeños de temperatura y a presiones moderadas o bajas, la influencia de estas variables sobre los valores de α son despreciables y suponerlo constante e independiente de la naturaleza química implica afectar de error a la cuarta cifra decimal. A bajas presiones y altas temperaturas los gases reales tienden a comportarse como ideales. En estas condiciones sus coeficientes de dilatación térmica tienden al valor $0,003660 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = 1 / 273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$. Por lo tanto, el coeficiente de dilatación térmica de un gas que se comporta idealmente es constante.

Si dividimos ambos miembros de la ecuación (3 – 13) por V_0 , encontramos que

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \alpha \cdot t$$

y
$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad (3 - 14)$$

La ecuación (3 –14) nos da la función lineal que vincula al volumen de una masa gaseosa con la temperatura Celsius en transformaciones isobáricas y constituye la expresión matemática de la llamada ley de Charles y Gay–Lussac.

3.9.- Relación entre la presión y la temperatura en transformaciones isocoras.

La experiencia nos enseña que al calentar una masa gaseosa a volumen constante, su presión crece. La dependencia entre la presión y la temperatura de una masa gaseosa en transformaciones isocoras se obtiene experimentalmente de manera similar a la comentada en la sección anterior para transformaciones isobáricas. Si se realizan mediciones de las presiones y temperaturas correspondientes y los resultados se vuelcan en un gráfico $p = f(t)$, se obtienen curvas como las que se muestra en la Figura 3 – 17. Se encuentra así que, en primera aproximación, para transformaciones isocoras la presión es una función lineal de la temperatura

$$p = a + bt \quad (3 -15)$$

donde $a = p_0$ es la presión que ejerce esa masa gaseosa a 0°C y b es la pendiente de la recta. Es decir,

$$b = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

La ecuación (3 – 15) puede entonces escribirse

$$p = p_0 + \frac{\Delta p}{\Delta t} t \quad (3 - 16)$$

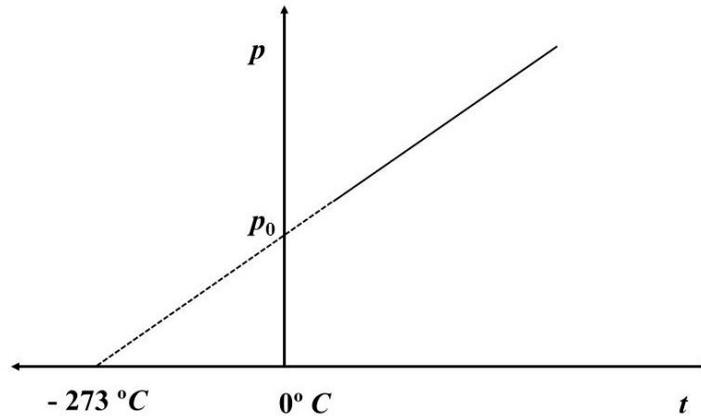


Figura 3.17. Representación gráfica de $p = f(t)$ para 0,1 g de hidrógeno ($V = 1000 \text{ cm}^3$)

Para independizarnos del volumen basta dividir la pendiente por p_0

$$\frac{\frac{\Delta p}{\Delta t}}{p_0} = \frac{1}{p_0} \frac{\Delta p}{\Delta t} \cong \text{constante} = \beta \quad (3 - 17)$$

Como puede apreciarse en la Figura 3.18., si los volúmenes son distintos, las pendientes también lo son aunque todas las rectas tienden por extrapolación a la misma abscisa al origen (aproximadamente -273 °C)

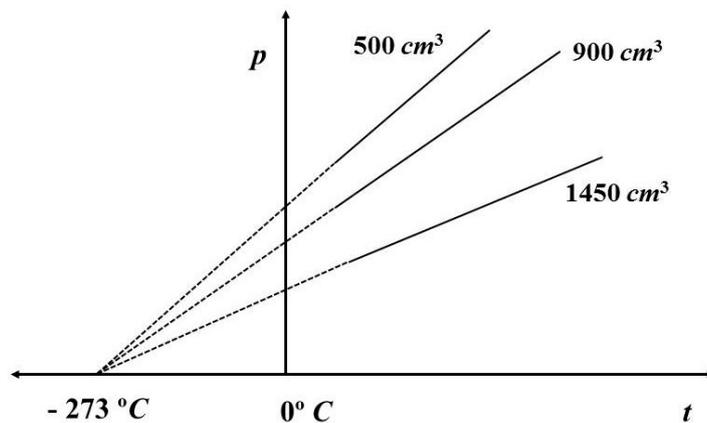


Figura 3.18. Representación gráfica de $p = f(t)$ para 0,1 g de hidrógeno para distintos volúmenes.

β recibe el nombre de *coeficiente de tensión a volumen constante* (en rigor es un valor medio) y mide la variación de presión por unidad de presión a 0°C y por unidad de intervalo de temperaturas. En la Tabla 3.19., se dan algunos valores experimentales de β a 0°C y los respectivos valores medios entre 0 y 100°C .

SUSTANCIA	β_0 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$\beta_{0,100}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Acetileno	0,003741	0,003726
Amoníaco	0,00380	0,00370
Monóxido de carbono	0,003672	0,003673
Dióxido de carbono	0,003724	0,003712
Cloro	0,003830	0,00380
Cianógeno	0,003870	0,003831
Etano	0,00378	0,00375
Hidrógeno	0,003663	0,003664
Metano	0,00368	0,003678
Oxígeno	0,003673	0,003672
Sulfuro de Hidrógeno	0,00378	0,00376
Dióxido de azufre	0,00398	0,00384

Figura 3.19. Valores de β_0 y de $\beta_{0,100}$ para algunas sustancias a 1 atm.

Si se comparan los valores de la tabla 3.19. entre sí y con los dados en la Tabla de la Figura 3.16., se encuentra que el coeficiente de tensión varía ligeramente con la temperatura y con la naturaleza del gas y que, salvo por el hidrógeno, sus valores son ligeramente menores que los correspondientes al coeficiente de dilatación. Sin embargo, como las variaciones son pequeñas, puede suponerse en primera aproximación que β es constante e independiente de la naturaleza del gas.

Si dividimos ambos miembros de la ecuación (3 – 17) por p_0 encontramos que

$$\frac{p}{p_0} = 1 + \beta t$$

o

$$p = p_0(1 + \beta t) \quad (3 - 18)$$

La ecuación (3 – 18) nos da la función que vincula la presión de una masa gaseosa con la temperatura Celsius en transformaciones isocoras.

Se puede demostrar que para un gas que se comporta idealmente

$$\alpha = \beta = 0,003660^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Notemos que si bien ambos coeficientes tienen el mismo valor son parámetros diferentes.

3.10.- Temperatura en la “escala del gas ideal” (absoluta).

Hemos visto que para un gas que se comporta idealmente

$$\alpha = \frac{1}{273,15^{\circ}\text{C}}$$

Por lo tanto, la ecuación (3 –14) podrá escribirse

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15^{\circ}\text{C}} \right)$$

Si llamamos V_1 y V_2 a los volúmenes de una determinada masa de gas que a presión constante evoluciona de una temperatura t_1 a una temperatura t_2 tendremos que

$$V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t_1}{273,15^{\circ}\text{C}} \right) \quad (3 - 19)$$

y

$$V_2 = V_0 \left(1 + \frac{t_2}{273,15^{\circ}\text{C}} \right) \quad (3 - 20)$$

dividiendo la ecuación (3 – 19) por la ecuación (3 – 20) se obtiene

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273,15+t_1}{273,15+t_2} \quad (3 - 21)$$

expresión que nos independiza de V_0 . Imaginemos una nueva escala de temperaturas en el cual el intervalo unitario de temperatura tiene el mismo valor que el Celsius pero que el cero se encuentra a 273,15 unidades por debajo de 0°C , es decir, que el cero de esta escala se corresponde con $-273,15^{\circ}\text{C}$. Las temperaturas T de esta nueva escala se obtendrán, simplemente, sumando 273,15 unidades a las temperaturas Celsius (t). O sea

$$T \equiv t + 273,15 \quad (3 - 22)$$

La temperatura T se llama *temperatura en la escala del gas ideal*. El grado de esta escala se llama kelvin (K) en homenaje a Sir William Thomson, Lord Kelvin of Largs (1824 – 1907).

Esta escala coincide completamente con otra escala de temperaturas llamada “*escala absoluta*” que se deduce de la Termodinámica, por lo que se usan indistintamente ambos nombres.

Utilizando la *escala del gas ideal*, la ecuación (3 – 21) adopta la forma sencilla de

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

o en forma general

$$\frac{V}{T} = k_{m,p} \quad (3 - 23)$$

lo que indica que

Para toda transformación isobárica de una masa gaseosa que se comporta idealmente los volúmenes son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas.

El llamado Tercer Principio de la Termodinámica establece la imposibilidad de que, mediante un número finito de operaciones, un sistema alcance un estado estable a 0 K. Por ello, se considera al cero de esta escala como la temperatura más baja que se puede concebir para tener a un sistema en un estado estable.

En ningún experimento se ha podido estabilizar un sistema a esa temperatura¹³ (la temperatura más baja que ha alcanzado es del orden de 10^{-9} K). No obstante ello, desde fines del siglo XX, varios laboratorios criogénicos, — como el de la Universidad Tecnológica de Helsinki — lograron llevar a determinados sistemas a temperaturas absolutas negativas, aunque no mantenerlos en estados estables.

Utilizando temperaturas absolutas la ecuación (3 – 22) adopta también una forma sencilla

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

o en forma general

$$\frac{p}{T} = k_{m,p} \quad (3 - 24)$$

lo que significa que para toda transformación isocora la presión de un gas que se comporta idealmente es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

3.11.- Ecuación de estado del gas de comportamiento ideal.

Las leyes experimentales que hemos encontrado en los párrafos anteriores pueden reunirse en una expresión que resume el comportamiento físico similar de todos los gases que cumplen con la ley de Boyle – Mariotte.

¹³ En el que, manteniendo constantes las condiciones exteriores, las variables de estado del sistema se mantengan constantes a lo largo del tiempo.

Consideremos una cierta masa de gas de comportamiento ideal que se halla en un cierto estado que podemos llamar E_1 , para el cual las variables tienen los valores p_1 , V_1 y T_1 , tal como se indica en la Figura 3.20.

Supongamos que queremos llevarla a otro estado E_2 para el cual las variables de estado sean p_2 , V_2 y T_2 . Esa modificación la podemos efectuar de distintas maneras. De todas las transformaciones posibles, conviene elegir aquellas para las cuales conozcamos las leyes que rigen su comportamiento.

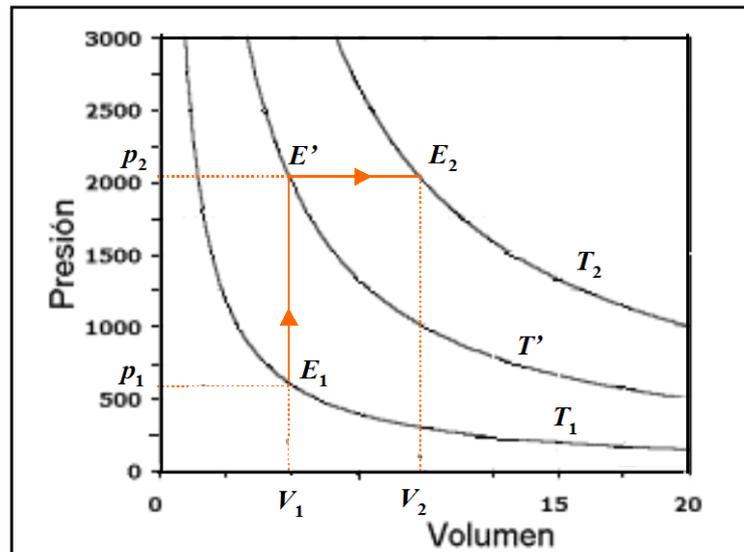


Figura 3.20. Representación en un diagrama $p = f(V)$ de una transformación de un gas de comportamiento ideal.

Supongamos que comprimimos isométricamente esa masa gaseosa hasta alcanzar un cierto estado E' para el cual las variables son p_2 , V_1 y T' . De acuerdo con la ecuación (3 – 24)

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T'} \quad (3 - 25)$$

Si expandimos isobáricamente el gas del estado E' al estado E_2 , tendremos

$$\frac{V_1}{T'} = \frac{V_2}{T_2} \quad (3 - 26)$$

Despejando T' de la (3 – 25), reemplazando su valor en la (3 – 26) y reordenando, tendremos

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (3 - 27)$$

Notemos que en la expresión (3 – 27) no hay ninguna referencia al estado intermedio E' sino que sólo figuran los valores de las variables en los estados inicial y final E_1 y E_2 . A la misma conclusión se llega si se eligen otras transformaciones equivalentes¹⁴.

En nuestra consideración, los estados E_1 y E_2 son dos estados cualesquiera de una masa gaseosa que se comporta idealmente. Por ello la conclusión encontrada y expresada mediante la ecuación (3 – 27) puede generalizarse afirmando que

Para cualquier estado de una masa gaseosa que se comporta idealmente el producto de la presión por el volumen dividido por la temperatura absoluta tiene el mismo valor, es decir, es constante.

La ecuación de estado de esta masa gaseosa será

$$\frac{p \cdot V}{T} = k_m \quad (3 - 28)$$

La ecuación de estado (3 – 28) engloba a las leyes de Boyle – Mariotte y de Charles y Gay-Lussac. En efecto, si la masa gaseosa de comportamiento ideal sufre una transformación isotérmica

$$k_m \cdot T = \text{constante} = k_{m,T}$$

y la ecuación (3 – 28) se convierte en

$$p \cdot V = k_m T \quad (3 - 9)$$

Si esa masa gaseosa sufre una transformación isobárica

$$k_m/p = \text{constante} = k_{m,p}$$

y la ecuación (3 – 28) se convierte en

$$\frac{V}{T} = k_{m,p} \quad (3 - 23)$$

Para transformaciones isocoras

$$k_m/V = \text{constante} = k_{m,V}$$

y la ecuación (3 – 28) se convierte en

¹⁴ Toda propiedad de un sistema cuya variación depende de la modificación sufrida y no de la transformación se llama *función de estado*. De la ecuación (3 – 28) se desprende que las variables de estado p , V y T son funciones de estado ya que la variación entre dos estados cualesquiera del sistema no depende de la transformación particular elegida para lograrla.

$$\frac{p}{T} = k_{m,p} \quad (3 - 24)$$

La ecuación de estado (3 – 28) es aplicable a cualquier sistema gaseoso que se comporte idealmente, sea una sustancia o una solución. Todos los gases tienen, en iguales condiciones, el mismo comportamiento físico en el rango que cumplen con la ley de la compresibilidad

Dado que el volumen de una masa gaseosa depende de la presión y de la temperatura, su especificación solo tendrá sentido si se indica a qué presión y temperatura se lo ha determinado.

Se ha convenido en llamar condiciones normales de presión y temperatura (*CNPT*) a la presión $p_0 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa}$ y a la temperatura $t_0 = 0^\circ \text{ C}$ ($T_0 = 273,15 \text{ K}$).

En nuestra exposición le agregaremos el subíndice 0 a los símbolos de cada magnitud (V_0 , δ_0 , etc.) cuando las condiciones a las que se las refiere son las normales.

Bibliografía

Perrin, J., (1948): *Los principios de la Química Física*, Espasa – Calpe Argentina S.A, Buenos Aires.

Prélat, C. A., (1944): *Epistemología de la Química*, Ed. Espasa–Calpe, Barcelona. 1944.

Prélat, C. A., (1962): *Química General*, Ed. Kapelusz, Buenos Aires.

Recoder R., (1948): *Química General*. I.N.S.P. Buenos Aires

CUESTIONARIO

- 3.1. ¿Cuáles son las variables que definen el estado de un sistema gaseoso?
- 3.2. ¿La presión es una magnitud escalar o vectorial? ¿Cómo se obtiene su valor?
- 3.3. ¿Cuál es la unidad de presión en el Sistema Internacional?
- 3.4. ¿Cómo se define la atmósfera estándar?
- 3.5. ¿Cuándo se dice que un sistema está en un estado térmico constante?
- 3.6. ¿A que se llama recipiente adiabático?
- 3.7. ¿A que se llama termostato?
- 3.8. ¿Cuándo se dice que dos cuerpos tienen estados térmicos equivalentes?
- 3.9. ¿A qué se llama intervalo térmico?
- 3.10. ¿Es la temperatura una magnitud? Justifique su respuesta.
- 3.11. ¿Cuáles son los puntos fijos de la escala Celsius?
- 3.12. ¿Qué entiende por transformación isotérmica?
- 3.13. Enuncie la ley de Boyle – Mariotte
- 3.14. ¿En qué condiciones un gas real se comporta idealmente?
- 3.15. ¿Qué mide el coeficiente de dilatación térmica?
- 3.16. ¿Qué relación existe entre el volumen de una masa gaseosa que se comporta idealmente y la temperatura absoluta en transformaciones isobáricas?
- 3.17. ¿Qué relación existe entre las variables de estado de una masa gaseosa que se comporta idealmente? ¿Cuál es su ecuación de estado?
- 3.18. Se aplica una fuerza de 150 N en forma perpendicular a una superficie de $7,5 \text{ m}^2$. Calcular la presión que se ejerce sobre esa superficie.
- 3.19. Según un informe meteorológico, la presión atmosférica anual media de Mar del Plata es 1015,24 hPa. Sobre esta base ¿La presión atmosférica en Mar del Plata es en promedio alta o baja?

3.20. En los países anglosajones se suele expresar la presión en unidades de libras/pulgada². Sabiendo que $1 \text{ atm} = 14,6960 \text{ libras/pulgada}^2$ Calcular a cuántos hPa equivale 1 libra/pulgada²

3.21. La presión que ejerce el aire en la cámara de un neumático de automóvil se suele expresar en libras/pulgada². A cuantas atm equivalen 28 libras/pulgada².

3.22. ¿A qué temperatura Celsius corresponde 150° F?

3.23. ¿Cuál es la temperatura Fahrenheit que corresponde a 200° C?

3.24. Se tiene una masa gaseosa a 200 hPa y 150° C y se la comprime isotérmicamente. ¿Qué presión deberá ejercerse para que el volumen se reduzca a 1/3 del original? Suponer comportamiento ideal.

3.25. El coeficiente de dilatación térmica del etano entre 0 y 100° C es $0,00377^\circ \text{C}^{-1}$. Calcule qué volumen ocupará una masa de etano a 100° C y 1 atm sabiendo que a 0° C y 1 atm ocupa un volumen de 100 cm^3 .

3.26. En un recipiente metálico de 10 litros de capacidad se tienen 4,6g de dióxido de nitrógeno a 200° C ejerciendo una presión de 393 hPa. ¿Que presión ejercerá esa masa si se calienta el recipiente hasta que su temperatura interior alcance los 300° C? Suponer despreciable la dilatación del recipiente debida a la variación de la temperatura y comportamiento ideal del gas. El coeficiente de tensión a volumen constante del dióxido de nitrógeno entre 200° C y 300° C es $0,003665^\circ \text{C}^{-1}$.

3.27. La presión que ejerce el dióxido de carbono a 25° C en un cierto extintor automático es de 3,5 atm. El dispositivo tiene una membrana que se cuando la temperatura alcanza los 55° C se rompe por efecto de la presión del gas dejando escapar el mismo. Suponiendo que el dióxido de carbono se comporta idealmente y despreciando la dilatación del recipiente por efecto de la variación de temperatura, calcule la presión máxima que puede soportar dicha membrana.

3.28. Luego de utilizado, un aerosol de hojalata de 440 cm^3 que contenía un producto cosmético sigue aún conteniendo aire y productos gaseosos residuales. La presión que ejerce el contenido residual es aproximadamente la ambiental. Sea esta de 1 atm a 25° C. Sabiendo que la “costura” que suelda el envase resiste como máximo una presión de $20,000 \text{ kgr/m}^2$, calcular a que temperatura el aerosol estalla por la presión ejercida por los gases residuales. Suponer comportamiento ideal y despreciable la dilatación del recipiente.

3.29. En condiciones normales de presión y temperatura 3,20 g de oxígeno ocupan un volumen de 2,2416 litros. Suponiendo comportamiento ideal ¿Qué volumen ocupará esa masa a 27° C y a 300 hPa? ¿Cuál será la densidad del oxígeno en esas condiciones? Suponer comportamiento ideal del gas.

3.30. Un globo que contiene 0,4 g de helio a 300 K y 1 atm se expande por acción del calor hasta que su volumen aumenta un 10% cuando la temperatura alcanza los 77° C. Calcular que presión ejerce el helio en este estado suponiendo comportamiento ideal.

IV. TEORÍA ATÓMICO – MOLECULAR

En este capítulo haremos una breve reseña de como se llegó a desarrollar una teoría acerca de la naturaleza de la materia, proceso que comienza en la Antigüedad hasta cristalizar en un puñado de enunciados a principios del siglo XIX. Si bien esa teoría, llamada “Teoría atómica clásica”, ha sido superada por los resultados experimentales, fue el fundamento de la concepción actual y no deja de ser un buen ejemplo de cómo se estructura una ciencia fáctica.

4.1.- Introducción.

Los cuerpos sólidos y líquidos nos parecen compactos, es decir, totalmente “reellenos” de la materia que los forman. Por otra parte, la experiencia nos muestra que esos cuerpos pueden modificar su volumen por la acción de agentes físicos. Resulta empero muy difícil imaginar la contracción de volumen de un cuerpo que se considera compacto. En cambio, los fenómenos de dilatación o compresión pueden explicarse, al menos cualitativamente, suponiendo que cada cuerpo está constituido por una enorme cantidad de partículas, muy pequeñas, que no están juntas sino situadas a una cierta distancia media, unas de otras. Admitida esta suposición las variaciones de volumen que experimenta un cuerpo son el resultado de la variación de la distancia media entre las partículas que lo forman. Esta suposición tal como ha sido planteada, es sólo una mera hipótesis de trabajo formulada para explicar un hecho experimental, pero sólo seguirá siendo válida en la medida que ningún resultado empírico la contradiga.

El problema de la estructura íntima de la materia fue encarado ya en las antiguas civilizaciones asirias, caldeas y egipcias como el producto de la voluntad de los dioses. Sólo en Grecia, a partir del siglo IV a.C., se lo trató desde un punto de vista filosófico suficientemente independizado de la magia y de la religión.

A los filósofos griegos se les planteaba a menudo un conflicto lógico. Por una parte, la observación les revelaba que los objetos naturales se encuentran en constante cambio; por otro lado, existía la creencia de que debía haber una permanencia en la Naturaleza a pesar de esos cambios. Para poder resolver toda cuestión referida al cambio y a la permanencia tuvieron que acudir a la utilización de modelos que representasen la constitución de la materia. Es así que en el siglo IV a.C. Anaxágoras de Clazomene afirmaba que la materia puede dividirse sin límite alguno y está formada por pequeños corpúsculos o “semillas” (que Aristóteles llamaría *homeomerías*) que corresponden a las cualidades diversas de las cosas. Según Anaxágoras, en cada objeto material hay todo

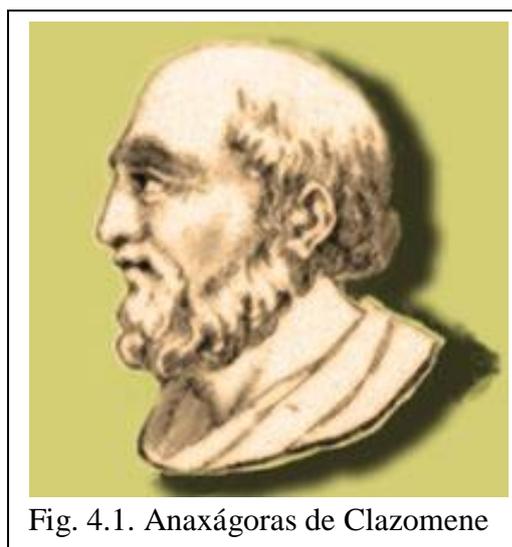


Fig. 4.1. Anaxágoras de Clazomene

tipo de semillas y las predominantes son las que determinan sus características. En cambio, Empédocles de Agrigento (500 - 430 a.C.) consideró que la materia estaba formada por cuatro raíces: tierra, agua, aire y fuego. Estas cuatro raíces eran, para Empédocles, el producto material de cuatro cualidades fundamentales: caliente, frío, seco y húmedo y su unión o separación estarían determinadas por las fuerzas del amor y el odio.

Para Leucipo de Abdera (450 - 370 a.C.) y su discípulo Demócrito de Abdera (460 - 361 a.C.), la materia está formada sólo por átomos (en griego, $\alpha\tau\omicron\mu\omicron$: indivisible) y vacío¹. Los átomos son eternos, indivisibles y están en continuo movimiento. Son cualitativamente iguales aunque diferentes en forma tamaño y posición relativa en los cuerpos, conservándose siempre invisibles. Estos átomos invisibles

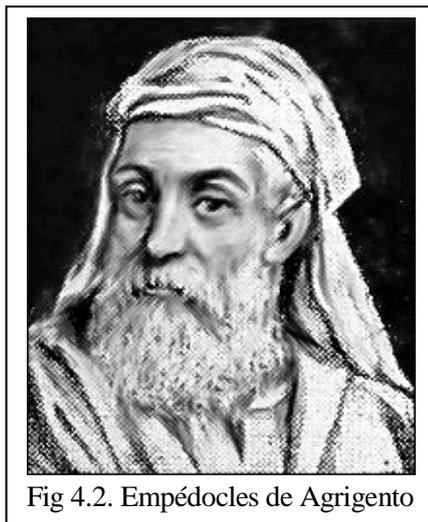


Fig 4.2. Empédocles de Agrigento

son los constituyentes permanentes del Universo y los cambios servados pueden interpretarse en función de sus movimientos.

Sin requerir mucha elaboración, la idea atomística permitía justificar muchas propiedades de la materia. Así se justificaba la existencia de sólidos suponiendo que sus átomos tenían “ganchos” que les permitían entrelazarse y formar una masa compacta. Los átomos de los líquidos eran lisos, lo que les permitía fluir unos sobre otros. Los sabores de algunas sustancias se debían a que las aristas agudas de sus átomos lastimaban la lengua.

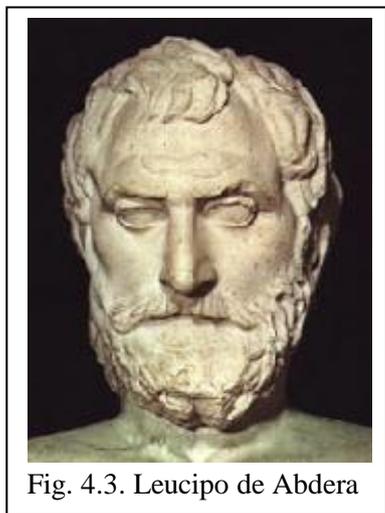


Fig. 4.3. Leucipo de Abdera

La hipótesis de Anaxágoras tuvo poca repercusión en las corrientes filosóficas posteriores. La de Empédocles fue adoptada, con algunas modificaciones, por Aristóteles de Estagira (384 - 322 a.C.). La doctrina de Demócrito no influyó sobre sus contemporáneos pero fue incorporada en el siglo III a.C. a la de Epicuro de Samos, siendo expuesta en el año 57 a.C. por el poeta latino Lucrecio en su poema *De Rerum Natura*. Como su concepción era netamente materialista — sólo existen átomos y vacío — fue rechazada por la Iglesia y cayó en el olvido durante la Edad Media.

Durante la Edad Media, la Química deja de tener el carácter de “ciencia divina” del que gozaba entre los egipcios para formarse, gracias al influjo de la civilización árabe, en la Alquimia.

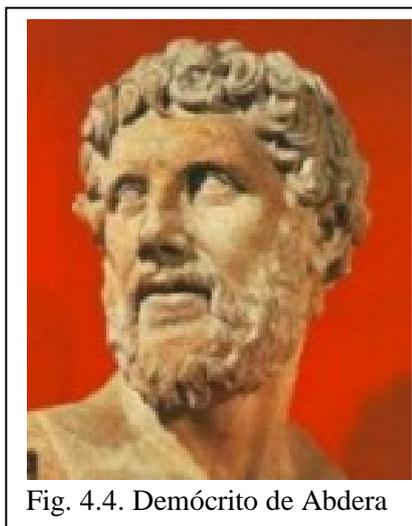


Fig. 4.4. Demócrito de Abdera

¹ Los átomos representan el “ser” y el vacío el “no ser”

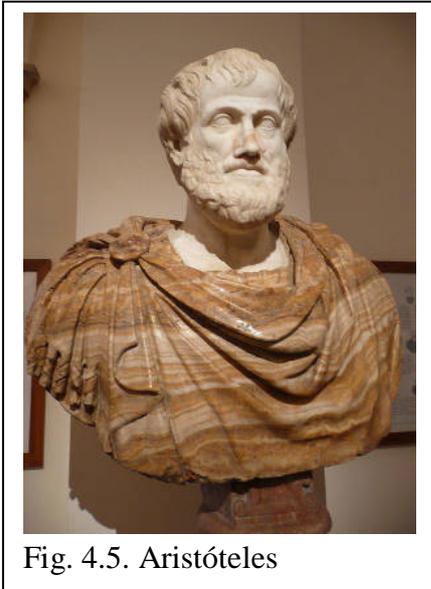


Fig. 4.5. Aristóteles

La Alquimia constituyó un jalón importantísimo en el desarrollo de la Ciencia. Inicialmente, los alquimistas mantuvieron las concepciones aristotélicas de los cuatro elementos fundamentales: tierra, fuego, aire y agua resultantes de la combinación de cuatro principios abstractos: frío, calor, sequedad y humedad (esquematisados en la Figura 4.6). Combinando los principios básicos en proporciones adecuadas y de manera apropiada era posible obtener cualquier sustancia.

Por ese entonces, el oro era el patrón monetario por excelencia. No debe extrañar entonces que los alquimistas dedicaran sus esfuerzos a obtener oro a partir de metales menos valiosos como el plomo, el hierro y el cobre. Como los resultados eran siempre negativos, supusieron que la transmutación sólo podría ocurrir en presencia de algún objeto con poderes sobrenaturales, al que

llamaron “la piedra filosofal”. Entonces dedicaron sus esfuerzos a buscar esa piedra filosofal que les permitiera consumir la Gran Obra, o sea, la tan ansiada transmutación. Es propio de la naturaleza humana idealizar lo inalcanzable. Por lo tanto, no es de extrañar que la infructuosa búsqueda de la piedra filosofal condujese a adjudicarle una serie de propiedades milagrosas. Una infusión de la piedra filosofal, — el elixir filosofal o de larga vida — debería eliminar toda enfermedad, devolver la juventud e inclusive asegurar la inmortalidad a quien la ingiriese. En el proceso de sus búsquedas los alquimistas descubrieron muchas sustancias y perfeccionaron aparatos y técnicas de laboratorio destinados a la purificación de metales y al análisis químico.

Con el tiempo se fue dejando de lado la concepción aristotélica y la materia comenzó a concebirse como la combinación de tres elementos: el mercurio, que representaba materialmente a los principios de la metalinidad y volatilidad; la sal, que representaba la solidez y la solubilidad; y el azufre que representaba la combustibilidad. Los resultados experimentales que los alquimistas obtenían eran guardados en el secreto más riguroso debido al carácter casi mágico de la Alquimia y al hecho que sus practicantes se considerasen los elegidos para ser depositarios de la Verdad. Los pocos trabajos que llegaron a manos de los investigadores posteriores estaban escritos en un len-

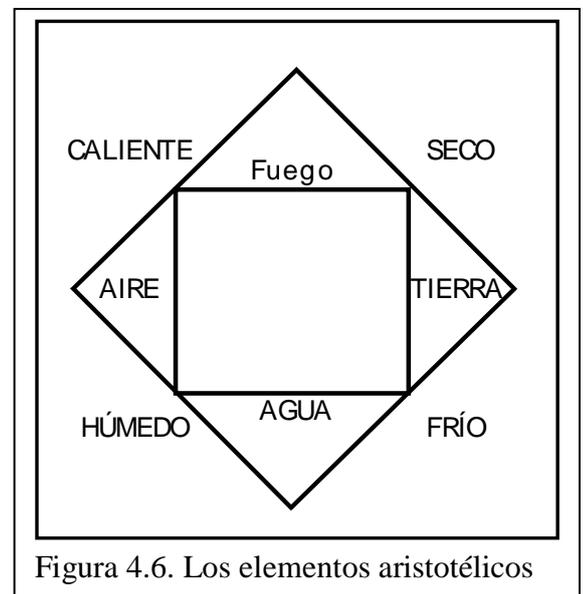


Figura 4.6. Los elementos aristotélicos

guaje oscuro, en los que se describían operaciones más que hechos, utilizando signos y símbolos bastante confusos². En la Figura 4.7 se reproducen algunos símbolos utilizados por los alquimistas. El uso de símbolos para representar a las distintas sustancias se mantiene hasta la fecha.

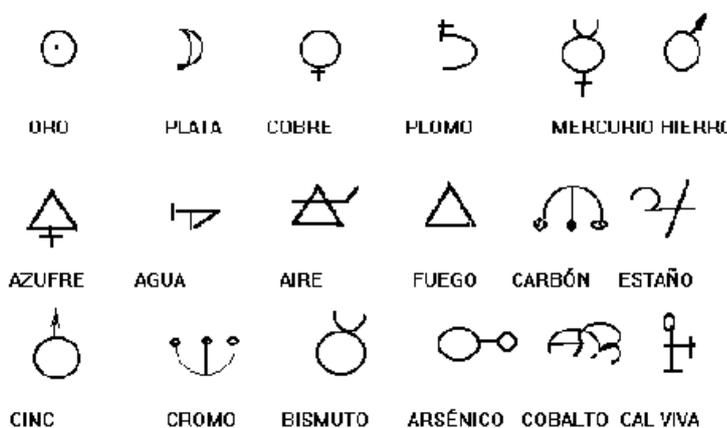


Figura 4.7. Algunos símbolos utilizados por los alquimistas.

Con la decadencia del feudalismo fue desapareciendo el carácter secreto de la Alquimia a la vez que se encararon nuevos objetivos. Felipus Aureolus Teofrastus Bombastus von Hohenheim (1493 – 1541), conocido como Paracelso, creó la Iatroquímica, o Química Médica, estableciendo que la misión de la Alquimia consiste en la curación de las enfermedades mediante el uso de sustancias inorgánicas. Su contemporáneo, Georg Landmann, conocido como Agrícola, escribió *De re metallica* donde expuso en forma clara y desprovista de toda especulación filosófica los conocimientos que se tenían sobre los metales y la metalurgia.

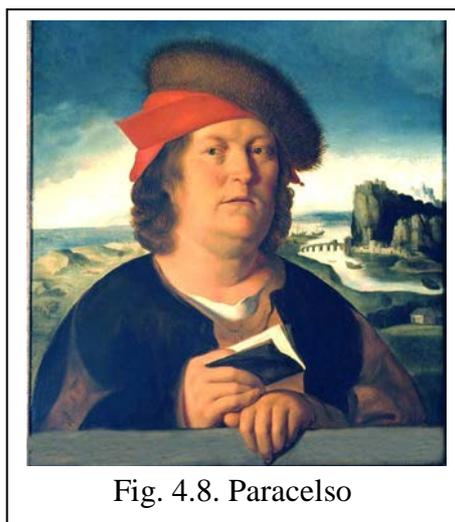


Fig. 4.8. Paracelso

Con Francis Bacon, Galileo y Descartes se establecieron las bases del método científico tal como se concibe actualmente y van Helmont recurrió a este método para combatir la concepción aristotélica de los cuatro elementos eliminando, mediante una experimentación cuidadosa, el fuego y la tierra como posibles elementos.

El establecimiento de la Ciencia sobre bases experimentales provocó el resurgimiento del atomismo. Este resurgimiento se debe tanto a las reacciones antiaristotélicas como a las concepciones mecanicistas, pero fundamentalmente se consolidó a partir de los experimentos con bombas de vacío y del desarrollo de la Óptica, los que permitieron comprobar la discontinuidad de lo aparentemente continuo.

² El Liber Mutus, un libro de Alquimia de la época, no contiene texto alguno. Sólo 15 grabados, casi ininteligibles, que detallan la preparación de la piedra filosofal.

En los primeros años de la Royal Society, Robert Boyle (1627 – 1695) fue uno de los principales exponentes de la filosofía experimental. Mediante un conjunto ordenado y sistemático de datos experimentales, buscó reivindicar una visión mecanicista de la Naturaleza a expensas de teorías rivales, en particular la cosmovisión escolástica asociada con las ideas de Aristóteles. Boyle fue también uno de los principales apologistas de la nueva ciencia, exponiendo su racionalidad, desarrollando su justificación, puliendo sus implicaciones filosóficas y reflexionando en profundidad sobre las relaciones recíprocas entre ciencia y religión.

Inspirado en las ideas que Francis Bacon había expuesto en su *Novum Organum*, Boyle desarrolló un método empírico que fue tomado como modelo recomendado por la Royal Society para todos sus miembros. Boyle se encargó de hacer los arreglos y correcciones para que sus obras fueran publicadas en latín, por lo que fueron conocidas, —y algunas criticadas,— en todos los centros científicos de Europa.

Boyle fue un extraordinario experimentador. En su “*Certain Physiological Essays*” (1661) incluyó varios ensayos en los que presentó su opinión sobre el trabajo experimental resaltando la importancia que debe tener para el experimentador los resultados no exitosos de su tarea. También ilustró la manera en que los resultados de tales ensayos pueden utilizarse para proveer un fundamento científico de su versión de la filosofía mecánica, a la cual bautizó “corpuscularismo”.

Boyle tomó la idea de Sennert de que se podía dividir la materia hasta una *mínima naturalia*, pero siempre rehusó pronunciarse sobre si esas *minima naturalias* debían considerarse átomos en el sentido estricto del término, o no. Si bien era partidario de reformar la Física hipotética para transformarla en una filosofía experimental, le resultó imposible probar experimentalmente tanto la existencia de los átomos como las hipótesis de Descartes. De allí que quedó a un camino intermedio entre esas dos posiciones extremas y su concepción se conoce como corpuscularismo mecanicista. En sus escritos trató de ilustrar las ideas de los filósofos mecanicistas y, de esta manera, demostrar que la filosofía corpuscular tenía su fundamento en los experimentos. Al respecto escribió

*Espero poder al menos hacer algún servicio, que no sea inapropiado, a las filosofías corpusculares ilustrando algunas de sus nociones mediante experimentos sensibles”*¹

Daniel Sennert² en 1631 y Sébastien Basso³ en 1636 habían puesto sobre el tapete una pregunta que subsistió durante más de dos siglos ¿Qué relación existe entre los átomos y los



Figura 4.9. Daniel Sennert (1572 – 1637)

¹ *The Works of the Honourable Robert Boyle*, Thomas Birch, (ed.), 6 vols. (London, 1772); reimpresión de la edición de 1744 por George Olms, (1966), Vol. I, pág. 356.

² **Daniel Sennert.** *De chymicorum cum aristotelicis et galenicis consensu et dissensu.* Witterberg, 1519.

³ **Sébastien Basso.** *Philosophiae naturalis adversus Aristotelem libri XII.* Elsevier, Amsterdam, 1636.

cuerpos que tienen propiedades químicas específicas y que pueda ser detectable mediante experimentos?

Boyle se oponía a las concepciones de los escolásticos y de los seguidores de Paracelso, quienes explicaban las cualidades de un cuerpo (frío, calor, fragilidad, fusibilidad, etc.) a partir de las cualidades propias de cada elemento. Sostenía, en cambio, que las cualidades de los cuerpos eran el producto de las diferentes agregaciones de partículas y no de la combinación de las cualidades de las supuestas sustancias elementales. Para demostrarlo repitió un experimento de Sennert. Disolvió plata con ácido nítrico. A la solución de nitrato de plata le agregó carbonato de sodio, precipitando el carbonato de plata. Una vez filtrado, calentó el carbonado de plata en un crisol recuperando la plata metálica. Con esa plata se podía repetir indefinidamente el experimento. De esta manera demostraba que la plata puede perder sus cualidades y sus formas y seguir siendo plata. En su concepción, las propiedades químicas de los cuerpos macroscópicos eran el resultado de las propiedades e interacciones mecánicas de los corpúsculos que los forman. Al igual que otros baconianos suponía posible encontrar esa relación, pero una cosa era exponer esta hipótesis y otra comprobarla experimentalmente. Algunos corpuscularistas, cifraban sus esperanzas de alcanzar el éxito utilizando los instrumentos ópticos que se estaban desarrollando recientemente.

A menudo se le adjudica a Boyle el haber dado el concepto “moderno” de elemento. Pero no lo hizo. En su libro *The Sceptical Chymist* escribió:

*“And to prevent mistakes, I must advertize You, that I now mean by Elements, as those Chymists that speak plainest do by their Principles, certain Primitive and Simple, or perfectly unmingled bodies, which not being made of any other bodies, or of one another, are the Ingredients of which all those call'd perfectly mixt Bodies are immediately compounded and into which they are ultimately resolved: now whether there be any one such body to be constantly met with in all, and each, of those that are said to be Elemented bodies, is the thing I now question.”*⁴

Nótese que no dio una definición propia de “elemento” sino que, para exponer sus argumentos, tomó la que usan “aquellos químicos que hablan llanamente de sus principios” como cuerpos simples y que forman *todos* los compuestos.

En la parte final de este párrafo, Boyle también se pregunta si existe o no un cuerpo elemental que esté presente en todos los cuerpos. Es decir, se pregunta si existe un “átomo ladrillo”. Si, realmente, el sustrato último de la materia estaba constituido por corpúsculos homogéneos, que sólo

⁴ Y para prevenir confusiones, debo advertirles que ahora llamo elementos, como lo que los químicos expresan llanamente como principios, a ciertos cuerpos primitivos y simples perfectamente puros y sin mezcla; que no están formados por ningún otro cuerpo, ni unos por otro, que son los ingredientes a partir de los cuales se componen todos los que llamamos mixtos perfectos, y en los que finalmente estos se pueden descomponer: y lo que me pregunto ahora es si existe un cuerpo de este tipo que se encuentre de manera constante en todos, y en cada uno, de los que consideramos constituidos por elementos.

difieren en su disposición, eso explicaría la transmutación. La posibilidad de la transmutación chocaría frontalmente con la tesis sostenida por los atomistas de que los átomos son inmutables⁵.

En toda su obra cuestionó si el número de elementos es cuatro, tres, cinco u otra cantidad y no dio ningún ejemplo de elemento.

Los trabajos de Boyle influyeron notablemente sobre Newton, quien demostró en sus Principia (Libro 2, proposición 23, teorema 18) que un fluido gaseoso cuyas partículas se atraerán en razón inversa a la distancia que las separa, cumpliría con la Ley de la Compresibilidad. La introducción de las fuerzas de atracción como explicación de la unión de los corpúsculos es la contribución más importante de Newton a la teoría corpuscular. Con ella se abandonó la explicación de los átomos mecánicamente enlazados que databa desde la época de Demócrito.

El siglo XVIII es conocido como la era neumática debido a los trabajos experimentales realizados con distintos gases. Joseph Black (1728 – 1799) descubrió el dióxido de carbono, llamado *aire fijo*, Henry Cavendish (1731 – 1810) descubrió el hidrógeno, llamado *aire inflamable*, y Karl Wilhelm Scheele (1742 – 1786) encontró que el aire es una mezcla de oxígeno (*aire ígneo*) y nitrógeno (*aire viciado*). Al comprobarse experimentalmente que el agua y el aire no son elementos se destruyeron los últimos vestigios de la concepción aristotélica.

El siglo XVIII vio, además, el apogeo y el ocaso de la Teoría del flogisto que trataba de explicar los fenómenos de la combustión postulando la existencia de una sustancia, el *flogisto*, que desaparecía al quemar cualquier material. Sostenida por Georg Ernst Sthäl (1660 – 1734) y basada sobre las ideas del alquimista alemán Johann J. Becher (1635 – 1682) fue desvirtuada por los trabajos de Mijail Vassilievich Lomonósov (1711 – 1765), quien realizó varios experimentos de calcinación de metales en recipientes cerrados comprobando la constancia de la masa. La teoría del flogisto fue destruida definitivamente por Antoine Laurent de Lavoisier al establecer la verdadera naturaleza de la combustión y la ley que hoy lleva su nombre.

Las ideas de Lavoisier, claramente condensadas en su libro *Traité élémentaire de Chimie* (1789) influyeron de una manera notable en el pensamiento de los químicos posteriores. En 1787 publicó junto con Guyton de Morveau, Berthollet y Fourcroy el *Método de nomenclatura química* en el que se introducen nombres para las distintas sustancias muchas de las cuales se utilizan aún hoy.

La imagen de los gases formados por partículas elásticas en continuo movimiento fue expuesta en 1738 por Daniel Bernoulli en su *Hydrodinamica*. Si bien no fue aceptada en su época, constituye hoy en día una descripción apropiada de un modelo para gases que se comportan idealmente, del que nos ocuparemos más adelante.

A fines del siglo XVIII los conocimientos acerca de las transformaciones químicas y las técnicas analíticas desarrolladas eran tales que la Química entró de lleno en su período cuantitativo. En esos

⁵ De hecho, en su trabajo *Of a Degradation of Gold made by an anti-elixir: a strange chymical narrative*. London, 1678; Boyle sostuvo haber logrado la transmutación del oro en un metal vil.

años y a comienzos del siglo XIX, se formulan las leyes fundamentales: la de la conservación de la masa y la de las proporciones definidas. En 1799, Jeremías Benjamín Richter (1762 – 1807) estableció la que posteriormente se llamaría Ley de las proporciones equivalentes o recíprocas. Esta ley indica la relación entre las masas de sustancias que se equivalen unas a otras al combinarse con una tercera. Tales leyes encuentran unidad y coherencia en una teoría formulada por John Dalton (1766 - 1844). A Dalton se lo considera el padre de la teoría atómica.

4.2. La teoría atómica de Dalton.

La contribución de Dalton no fue la propuesta de una idea absolutamente original sino la de un conjunto de postulados referidos a la naturaleza de los átomos en los que se destaca la masa como propiedad atómica fundamental.



Figura 4.10. John Dalton (1766 – 1844)

En el primer volumen de su libro *A New System of Chemical Philosophy*, publicado en Manchester en 1808, Dalton expuso una imagen netamente corpuscular de la materia. Su teoría puede resumirse en los siguientes enunciados:

Todos los cuerpos están constituidos por un vasto número de partículas, o átomos de materia, que — en el caso de sólidos o líquidos — se mantienen unidos por fuerzas de atracción más o menos potentes o — en el caso de los gases — se mantienen a distancias considerables.

Los átomos de un mismo elemento son perfectamente iguales entre sí (en peso, forma, volumen, etc.), pero distintos a los átomos de otros elementos.

Los átomos son indivisibles, indestructibles e increables. El análisis y la síntesis química consisten simplemente en la separación o unión de átomos.

Los átomos se combinan en proporciones numéricas sencillas (1:1, 1:2, 2:1, 2:3, 3:2, etc.)

Los primeros tres enunciados constituyen un modelo hipotético que se diferencia de la imagen griega en que incorpora las fuerzas de atracción como causa de unión de los átomos (supuesta ya por Newton), considera a los átomos gaseosos en posiciones fijas (hoy sabemos que esto es erróneo) y sostiene que los átomos de elementos distintos son de naturaleza diferente. Cabe preguntarse entonces: ¿Cuál es la diferencia fundamental entre esta teoría y la concepción atomista griega? ¿Por qué se considera a Dalton el padre de la teoría atómica, cuando un siglo y medio antes, científicos distinguidos como Boyle y Newton ya habían recurrido a la representación corpuscular de la materia? En primer lugar, la teoría atomista griega no fue una teoría científica en la medida que no estaba fundamentada en, o corroborada por, una experimentación cuidadosa, sino que se basaba sobre simples conjeturas. La respuesta al segundo interrogante quizás no satisfaga plenamente al estudiante novicio: simplemente, porque encontró que los diversos datos experimentales pueden ser resumidos en un conjunto limitado de generalizaciones acerca de la naturaleza y comportamiento de la materia. Las distintas publicaciones científicas presentan un considerable número de artículos que describen técnicas de investigación, experimentos y sus resultados, tablas de valores, datos estadísticos, etc. De cuando en cuando, algún científico descubre alguna correlación entre los experimentos descritos en distintos artículos y les da coherencia bajo la forma de un enunciado. ¿Cuál es su mérito? Su mérito es precisamente ese: darle unidad a un conjunto de datos experimentales dispersos. A partir de allí los trabajos de investigación sobre ese tema se facilitarán enormemente por una razón muy simple: existe una teoría al respecto.

Un párrafo aparte merece el cuarto enunciado. Suponer que los átomos se combinan en proporciones numéricas sencillas fue en su momento algo arbitrario. Sin embargo, le permitió a Dalton inferir las propiedades de los átomos a partir del análisis químico. Este enunciado está basado sobre el *Principio de mayor simplicidad* y no fue la primera vez que la convicción en la simplicidad de las leyes de la Naturaleza hizo posible el acercamiento a la solución de un problema.

Una buena teoría debe justificar las leyes experimentales. Veamos cómo a partir de los postulados de Dalton, pueden inferirse algunas de las ya estudiadas.

Si los átomos son indivisibles, indestructibles e increables, el número de átomos de cada elemento presente en un sistema cerrado permanecerá constante, cualquiera sea la modificación física o química que en ese sistema se produzca. Entonces, la masa de cada elemento (que es la suma de las masas de todos sus átomos) se mantendrá constante y la masa del sistema, que está dada por la suma de las masas de todos los elementos. Es decir debe cumplirse la ley de la conservación de la masa de Lavoisier.

Si los átomos se combinan según una relación numérica definida, todas las partículas resultantes tendrán los mismos números y clases de átomos. Si todos los átomos de un mismo elemento tienen la misma masa, cada partícula resultante tendrá una composición definida. Por lo tanto, la sustancia

— que es el conjunto de todas esas partículas — tendrá una composición constante y definida. Es decir, se debe cumplir la ley de Proust.

Supongamos que los átomos de dos elementos A y B, se pueden combinar para dar dos compuestos diferentes C y D. Sean p y q los átomos de A que se combinan con el mismo número n de átomos de B respectivamente. Si el cuarto enunciado es válido

$$p:n / q:n = p / q,$$

tiene que ser una relación de números enteros. Ahora bien, consideremos una masa m_B de la sustancia B en la que hay zn átomos cada uno de ellos de masa α_B . Resulta evidente que

$$m_B = zn \cdot \alpha_B$$

Con esos zn átomos de B se combinan zp átomos de A para dar C y zq átomos de A para dar D. Las respectivas masas de A, m_A y m'_A que se combinan con m_B serán

$$m_A = zp \cdot \alpha_A$$

y

$$m_B = zq \cdot \alpha_A$$

donde α_A es la masa de cada átomo de A. Dividiendo miembro a miembro estas dos igualdades se tiene que

$$\frac{m_A}{m'_A} = \frac{p}{q}$$

que es una relación de números enteros. Por lo tanto: Cuando dos sustancias simples, A y B, se combinan entre sí para dar más de un compuesto, las masas de una de ellas, m_A y m'_A , que se combinan con la misma masa de la otra, m_B , guardan entre sí una relación de números enteros. Esta es la ley de las proporciones múltiples que hemos comentado en el capítulo II y que fue descubierta por William Higgins en 1789 y explicitada por Dalton utilizando los postulados de su teoría. Los resultados de esta predicción fueron probados experimentalmente por Thomas Thomson y William Hyde Wollaston en 1808 y especialmente por Berzelius entre 1808 y 1811. La confirmación de la predicción de Dalton contribuyó notablemente a la difusión y aceptación de su teoría atómica.

Todos los postulados de Dalton tuvieron que modificarse a la luz de los resultados experimentales posteriores. Sin embargo, constituyeron durante más de un siglo los pilares sobre los que se asentó la investigación química y tienen, aún hoy, un cierto grado de validez en lo que respecta a la descripción macroscópica de muchas reacciones químicas.

4.3.- Leyes de la combinación en volumen.

Al regreso de su viaje por América, el naturalista Alexander von Humboldt solicitó la colaboración de Gay-Lussac para analizar varias muestras de aire, tomadas de distintos lugares con el fin de comprobar si la constitución de la atmósfera es constante o variable.

Gay-Lussac decidió utilizar el método eudiométrico de Cavendish, consistente en mezclar el aire con una determinada masa de hidrógeno en un tubo graduado, hacer saltar una chispa en su interior para convertir todo el oxígeno en agua y, midiendo la contracción de volumen, deducir la proporción del oxígeno en el aire. De sus experimentos comprobó no sólo la constancia de la constitución de la atmósfera sino, además, que el hidrógeno y el oxígeno se combinan en una relación de volúmenes de 2 a 1, cualquiera sea la proporción de los gases mezclados inicialmente y siempre que se midan los volúmenes en las mismas condiciones de presión y temperatura. Entre 1805 y 1808, extendió sus investigaciones a la combinación de otros gases comprobando que:

Cuando dos sustancias gaseosas se combinan, lo hacen en una relación de volúmenes sencilla, siempre que los volúmenes se midan a la misma presión y temperatura.

Además,

si los productos de la reacción son gases, sus volúmenes guardan relaciones sencillas con los de los gases reaccionantes, siempre que se midan a la misma presión y temperatura.

Estos dos enunciados se conocen como *leyes de la combinación en volumen* de Gay-Lussac.

4.4.- Dificultades en la teoría atómica.

Las leyes de la combinación en volumen guardan una cierta analogía con los postulados de la teoría atómica. En efecto, las primeras establecen relaciones sencillas entre *volúmenes* de gases reaccionantes, mientras que la teoría atómica postula relaciones sencillas entre el *número de átomos* reaccionantes. Por otra parte las reacciones estudiadas por Gay-Lussac incluían la síntesis del bicarbonato de amonio y carbonato de amonio en las que se requiere, respectivamente, un volumen de amoníaco por volumen de dióxido de carbono y dos volúmenes de amoníaco por volumen de dióxido de carbono. Es decir, cuando dos sustancias gaseosas se combinan para dar más de una sustancia compuesta, los *volúmenes* de una de ellas que se combinan con el mismo *volumen* de la otra guardan entre sí una relación sencilla (medidos a igual temperatura y presión). Notemos la semejanza de este enunciado con el de la ley de las proporciones múltiples.



Fig. 4.11. J. J. Berzelius

Las semejanzas observadas despertaron la curiosidad de los investigadores de la época. Surgió así la necesidad de establecer alguna correlación entre los volúmenes de los gases y los números de átomos en ellos presentes. Veamos cómo puede llegarse a ella.

Experimentalmente se comprueba que, a la misma presión y temperatura: un volumen de gas cloro reacciona con un volumen de gas hidrógeno, lo que reafirma a la ley de Gay-Lussac. Si suponemos que un átomo de cloro reacciona con un átomo de hidrógeno, relación sencilla según el postulado de Dalton, resulta evidente que el número de átomos de cloro presentes en un volumen cualquiera V de ese gas, debe ser igual al número de átomos de hidrógeno presentes en el mismo volumen V de hidrógeno.

Jöns Jakob Berzelius⁶ (1779 – 1848) empleó ese mismo razonamiento para distintos resultados experimentales y su lógica era tal que lo llevó a formular la siguiente hipótesis:

“Volúmenes iguales de gases distintos, medidos a la misma presión y temperatura, tienen el mismo número de átomos”

Esta misma suposición ya la había planteado Dalton al intentar coordinar las leyes de Gay-Lussac con su propia teoría atómica. Para ello consideró la relación de volúmenes en la síntesis del óxido nítrico. Según los resultados experimentales de Gay-Lussac, a la misma presión y temperatura

1 volumen de nitrógeno + 1 volumen de oxígeno → 2 volúmenes de óxido nítrico

Si la hipótesis de Berzelius es correcta

n átomos de nitrógeno + n átomos de oxígeno → $2n$ “átomos” de óxido nítrico

por lo tanto

1 átomo de nitrógeno + 1 átomo de oxígeno → 2 “átomos compuestos” de óxido nítrico

Ahora bien, ¿cuántos átomos de nitrógeno y oxígeno hay en un “átomo compuesto” de óxido nítrico? Si la hipótesis de Berzelius fuese cierta, en cada átomo de óxido nítrico debería haber *medio* átomo de cada elemento, lo que está en contradicción con el postulado de la indivisibilidad del átomo.

Debido a esa contradicción, Dalton rechazó de plano la hipótesis de Berzelius y hasta llegó a afirmar que los resultados experimentales de Gay-Lussac eran erróneos.

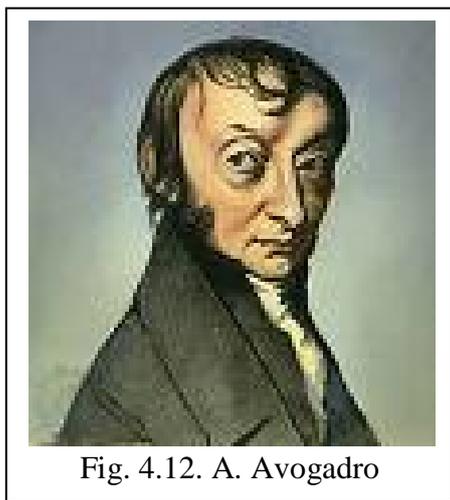


Fig. 4.12. A. Avogadro

⁶ Berzelius ideó el moderno sistema de notación química, Descubrió el torio, el cerio y el selenio y fue el primero en aislar el circonio, el silicio y el titanio. Perfeccionó la tabla de los pesos atómicos de los elementos publicada por Dalton, corrigiendo sus errores. Su laboratorio en Estocolmo fue la meca de todo graduado en Química de su época.

4.5.- La hipótesis de Avogadro.

El aparente desacuerdo entre los resultados experimentales de Gay-Lussac y los postulados de la teoría atómica fue ingeniosamente obviado por un filósofo y jurista italiano, Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto (1776 – 1856). En lugar de admitir que los átomos de las sustancias simples gaseosas son partículas libres, Avogadro supuso que se encuentran asociados en número limitado, constituyendo cada asociación una partícula independiente para la que usó el término *molécula* (del latín *pequeña masa*)⁷. Las sustancias simples gaseosas son un conjunto de moléculas formada cada una de ellas por un reducido número de átomos iguales. Al producirse una transformación química los átomos de las moléculas se disocian entre sí recombinándose con los átomos de otros elementos originando así las moléculas de las sustancias compuestas.

Avogadro⁸ supuso que las moléculas de las sustancias simples gaseosas, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, etc. están formadas por dos átomos o un múltiplo de 2. Con esta suposición se puede explicar, sin contradicción con la teoría atómica, la combinación de los gases en relaciones volumétricas sencillas. Para el ejemplo de la síntesis del óxido nítrico sería:



↓

↓



Obviamente, en cada molécula de óxido nítrico habrá 1 átomo de nitrógeno y 1 átomo de oxígeno, lo que no contradice los postulados de la teoría atómica.

Sobre la base de estas suposiciones, Avogadro reenunció la hipótesis de Berzelius de la siguiente manera:

“Volúmenes iguales de gases distintos, medidos a la misma presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas”

Este enunciado — de importancia fundamental en el desarrollo de la Química — se conoce como *Principio de Avogadro*. En 1814 André Marie Ampère (1775 - 1836) llegó a la misma conclusión que Avogadro a partir de otras consideraciones.

Debemos hacer notar que el enunciado de Avogadro *es sólo válido para aquellos gases que se comportan idealmente*.

⁷ En algunos textos se indica que el término *molécula* fue creado por Avogadro. Este término fue empleado por muchos atomistas, como Pierre Gassendi (1592 – 1655) para referirse a las partículas últimas, constituyentes de la materia.

⁸ Profesor de Física de la Universidad de Turín desde 1820 hasta su muerte. Formuló el llamado "Principio de Avogadro", hoy en día aplicable sólo a gases que se comportan idealmente. Sus ideas no fueron apreciadas durante su vida, pero en 1859, Stanislao Cannizzaro las explicó en un congreso internacional, a partir de lo cual fueron aceptadas por la comunidad química. En su honor, el número de unidades de un mol se llama "Número de Avogadro".

Aún cuando no se puede dar una prueba directa de la hipótesis de Avogadro, todas las consecuencias que de ella se deducen fueron siempre confirmadas experimentalmente, no estando además, en contradicción con ningún resultado empírico conocido. Por estas causas y por su importancia fundamental en el desarrollo de la Química, ha adquirido el carácter de un *Principio*.

4.6.- Átomos y moléculas.

En la concepción de Dalton, las últimas partículas de las sustancias compuestas son, aún el modo de agregación gaseoso, compuestas. Es decir, están formadas por dos o más átomos de naturaleza distinta. En cambio, a las moléculas de las sustancias simples gaseosas, Dalton las consideraba formada por un sólo átomo del elemento correspondiente. La modificación que introdujeron Avogadro y Ampère es sencilla pero trascendente: las partículas más pequeñas de las sustancias simples gaseosas pueden estar formadas por más de un átomo de la misma clase y así ocurre con el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y otras sustancias. De esta manera se establece una diferenciación entre *átomos y moléculas*.

En la concepción clásica:

Los átomos constituyen las partículas más pequeñas que intervienen en las reacciones químicas.

El conjunto de todos los átomos de una misma clase define al “elemento”.

Las” moléculas” son las partículas físicamente separadas entre sí que integran los gases.

El conjunto de todas las moléculas de la misma clase define a la “sustancia” gaseosa.

Las moléculas pueden estar formadas por uno o más átomos.

Las moléculas de las sustancias simples están formadas por átomos de la misma clase, es decir, por átomos del mismo elemento.

Las moléculas de las sustancias gaseosas compuestas están formadas por átomos de dos o más elementos.

Debemos hacer notar que el término “molécula” en su concepción clásica es solo aplicable al *estado gaseoso*, ya que sólo en los gases podemos suponer que cada molécula está físicamente separada de los demás. Más adelante veremos que el uso del término molécula puede hacerse extensivo a algunos líquidos y sólidos.

4.7.- Fórmulas de las sustancias gaseosas.

Si el conjunto de todas las moléculas de la misma clase define a una sustancia gaseosa, podemos representar a cada sustancia gaseosa mediante una descripción de su molécula. Para ello nos basta, por ahora, indicar la calidad y cantidad de los átomos que la forman. En lugar de utilizar una descripción verbal, los químicos acuden al empleo de *fórmulas* apropiadas.

La fórmula molecular de una sustancia gaseosa es una representación simbólica y convencional de la composición cualitativa y cuantitativa de sus moléculas.

Para indicar la calidad de los átomos presentes en la molécula se escriben los símbolos químicos de los elementos que representan. Para indicar la cantidad de cada clase de átomos se agrega un subíndice numérico que la especifique, el que se omite cuando es 1. Así, por ejemplo, para indicar que la molécula de vapor de agua está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno se escribe H_2O . La fórmula de la sustancia simple gaseosa nitrógeno es N_2 y cada vez que la escribimos hacemos una referencia tácita a la *sustancia*. En cambio, cuando queremos referirnos al *elemento* nitrógeno escribimos su símbolo químico N.

4.8.- Atomicidad.

El número de átomos presentes en la molécula de una sustancia simple *gaseosa* se llama su *atomicidad*. De acuerdo con su atomicidad, las moléculas se dicen monoatómicas, diatómicas, triatómicas, etc. En la Tabla de la Figura 4.13 se indican algunas sustancias y la atomicidad de sus moléculas a temperatura ambiente.

La atomicidad de una sustancia simple depende de la temperatura. Así, por ejemplo, en el vapor de azufre se encuentran moléculas octatómicas (S_8) las que a temperaturas elevadas se disocian dando moléculas tetratómicas (S_4) y a temperaturas suficientemente altas podemos encontrar moléculas diatómicas (S_2) e incluso monoatómicas (S). Las moléculas de los metales al estado gaseoso son, en general, monoatómicas

Moléculas	Monoatómicas	Diatómicas	Triatómicas	Tetratómicas
	He	O_2	O_3	P_4
	Ne	H_2		O_4
	Ar	N_2		
	Kr	F_2		
	Xe	Cl_2		
	Rn	Br_2		
		I_2		

Figura 4.13. Atomicidad de algunas sustancias simples gaseosas a temperatura ambiente.

4.9.- Masas moleculares relativas.

Una de las aplicaciones más importantes del principio de Avogadro es la de poder comparar las masas de las distintas moléculas sin conocer el valor de cada una de ellas. Veamos a través de un ejemplo concreto como puede establecerse la relación de masas de las distintas moléculas sin conocer el valor de cada una de ellas.

Si se mide la densidad del oxígeno en condiciones normales de presión y temperatura (*C.N.P.T.* = 1 atm y 0° C) se encuentra que su valor es 1,42904 g/L. En las mismas condiciones, se encuentra experimentalmente que la densidad del nitrógeno es 1,25060 g/L. Por razones de comodidad, consideremos 1 litro de cada gas en condiciones normales de presión y temperaturas. El Principio de Avogadro nos dice que, *si los gases se comportan idealmente*, el número de moléculas de oxígeno presentes en ese volumen es igual al número de moléculas de nitrógeno. Llamemos z a ese número. De los resultados experimentales tendremos que la masa de las z moléculas de oxígeno será 1,42904 g y que la masa de las z moléculas de nitrógeno será 1,25060 g. Por lo tanto podemos escribir

$$\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{N}_2}} = \frac{\delta_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{N}_2}} = \frac{1,42904}{1,25060} = 1,14268$$

Si llamamos μ_{O_2} a la masa de cada molécula de oxígeno y μ_{N_2} a la masa de cada molécula de nitrógeno, resulta evidente que

$$m_{\text{O}_2} = z \mu_{\text{O}_2}$$

y

$$m_{\text{N}_2} = z \mu_{\text{N}_2}$$

de donde

$$\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{N}_2}} = \frac{\mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{N}_2}} = 1,14268$$

Es decir, la masa de cada molécula de oxígeno es 1,14268 veces mayor que la masa de cada molécula de nitrógeno. (Notemos que no conocemos ni μ_{O_2} ni μ_{N_2} , sino su relación).

Generalizando, para calcular la relación entre las masas de dos moléculas de sustancias gaseosas distintas A y B, que se comportan idealmente, basta solamente establecer la relación entre las respectivas densidades (a la misma presión y temperatura)

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\delta_A}{\delta_B}$$

Ejemplo 4.1.

En condiciones normales de presión y temperatura, la densidad del flúor es 1,69517 g/L y la del neón es 0,90106 g/L. Sabiendo que en esas condiciones ambos gases se comportan idealmente, calcular cuántas veces es mayor la masa de una molécula de F_2 que la de Ne.

Solución:

La relación viene dada por

$$\frac{m_{\text{F}_2}}{m_{\text{Ne}}} = \frac{1,69517 \text{ g / L}}{0,90106 \text{ g / L}} = 1,8813$$

El procedimiento general descrito anteriormente permite encontrar cuántas veces es más pesada la molécula de cualquier gas que la de un gas cualquiera que se tome como referencia, estableciéndose así una *escala de masas moleculares relativas*. Inicialmente se tomó como masa de referencia a la de la molécula de hidrógeno, ya que este es el gas de menor densidad que se conoce. A la masa molecular relativa del hidrógeno se le asignó arbitrariamente el valor 2. Como la densidad del oxígeno es aproximadamente 16 veces mayor que la del hidrógeno, la masa molecular relativa del oxígeno resulta, en esta escala, aproximadamente 32. Posteriormente se tomó al oxígeno como referencia para establecer la escala, pero para no modificarla sustancialmente se tomó como unidad la 1/32 parte de la masa de su molécula.

Por lo tanto,

La masa molecular relativa de una sustancia X es, en esta escala, un número que indica cuántas veces es mayor la masa de su molécula que la 1/32 parte de la masa de la molécula de oxígeno.

La expresión matemática de esta definición puede escribirse

$$\text{Masa molecular relativa de X} = \frac{\mu_x}{\frac{1}{32} \mu_{\text{O}_2}} \quad (4 - 1)$$

La masa molecular relativa de una sustancia gaseosa X puede determinarse comparando la densidad de dicho gas con la del oxígeno en las mismas condiciones y comportamiento ideal, aplicando la ecuación

$$\text{Masa molecular relativa de X} = 32 \frac{\delta_x}{\delta_{\text{O}_2}} \quad (4 - 2)$$

La escala de masas moleculares relativas que tiene por unidad a la 1/32 de la masa de la molécula de oxígeno se llamó *escala química de masas moleculares relativas*. Más adelante consideraremos otras escalas de masas moleculares relativas que se usan en la actualidad.

Ejemplo 4.2.

Utilizando los datos del ejemplo 4.1. y sabiendo que en *CNPT* la densidad del oxígeno es 1,42904 g/litro, calcular las masas moleculares relativas del F_2 y del Ne en la Escala Química.

Solución:

A partir de la expresión (4 – 2)

$$\begin{aligned} \text{Masa molecular relativa de } F_2 &= 32 \frac{\delta_{F_2}}{\delta_{O_2}} \\ &= 32 \frac{1,69517 \text{ g / L}}{1,42904 \text{ g / L}} = 37,9594 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \text{Masa molecular relativa de Ne} &= 32 \frac{\delta_{Ne}}{\delta_{O_2}} \\ &= 32 \frac{0,90106 \text{ g / litro}}{1,42904 \text{ g / litro}} = 20,1771 \end{aligned}$$

4.10.- Masas atómicas relativas.

De la misma manera que hemos definido una escala de masas moleculares relativas podemos definir una escala de masas atómicas relativas. En la *escala química*, la masa atómica relativa de un elemento es un número que expresa cuantas veces es mayor la masa de un átomo de ese elemento que la 1/32 parte de la masa de una molécula de oxígeno. Si llamamos A_Z a la masa atómica relativa del elemento Z y α_Z a la masa de uno de sus átomos

$$A_Z = \frac{\alpha_Z}{\frac{1}{32} \mu_{O_2}}$$

Siendo la molécula de oxígeno diatómica

$$\mu_{O_2} = 2 \alpha_O$$

y

$$A_z = \frac{\alpha_z}{\frac{1}{16}\alpha_o} \quad (4 - 3)$$

En la escala química, la masa atómica relativa de un elemento Z es un número que indica cuantas veces es mayor la masa de uno de sus átomos que la 1/16 parte de la masa de un átomo de oxígeno

La dieciseisava parte de la masa de un átomo de oxígeno recibió el nombre de *dalton* (d)⁹

A lo largo de los últimos dos siglos se han tabulado las masas atómicas relativas de todos los elementos conocidos, de modo que puede calcularse la masa molecular relativa de cualquier sustancia con sólo conocer su fórmula. Así por ejemplo, la fórmula de un gas llamado pentóxido de dinitrógeno es N₂O₅. Recurriendo a la tabla de masas atómicas relativas se tiene que A_N = 14,0 y A_O = 16,0 se obtiene que

$$\text{Masa molecular relativa del N}_2\text{O}_5 = 2 A_N + 5 A_O = 108,0$$

Ejemplo 4.3.

Sabiendo que la fórmula molecular del trióxido de azufre es SO₃ y que la masa atómica del azufre es 32,01 calcular la masa molecular del trióxido de azufre en la Escala química.

Solución:

$$\text{Masa molecular relativa del SO}_3 = A_S + 3 A_O = 32,01 + 3 \times 16 = 80,01$$

4.11.- La escala unificada de masas atómicas relativas.

En la década de 1930 se descubrió que el oxígeno natural es una mezcla de tres clases de átomos que — aunque tienen las mismas propiedades químicas — difieren en sus masas atómicas relativas. Los átomos de un elemento que difieren únicamente en sus masas atómicas reciben genéricamente el nombre de *isótopos*. El descubrimiento de la existencia de isótopos del oxígeno — y de otros elementos — planteó la necesidad de revisar la definición de masa atómica relativa. En efecto, las determinaciones experimentales mostraron que el oxígeno que se encuentra en la naturaleza está constituido por 99,76% de oxígeno de masa atómica relativa 16 — que se simboliza ¹⁶O — 0,04% de oxígeno de masa atómica relativa aproximadamente 17 (¹⁷O) y 0,20% de un isótopo de masa

⁹ Actualmente ese nombre se reserva para la unidad de masa atómica unificada.

atómica relativa aproximadamente 18 (^{18}O). Por ello, a partir de 1940, por una convención de la Unión Internacional de Física, comenzó a utilizarse — paralelamente a la escala química — una nueva escala resultante de asignarle masa atómica relativa 16 al isótopo 16 del átomo de oxígeno. Esta escala se llamó *escala física* y en ella la masa atómica relativa del oxígeno natural era

$$A_{\text{O}} = \frac{99,76}{100} \times 16 + \frac{0,04}{100} \times 17 + \frac{0,20}{100} \times 18 = 16,0044$$

La dieciseisava parte de la masa de un átomo de ^{16}O se llamó *unidad física de masa atómica* (*umaF*)

Las Uniones Internacionales de Física y de Química han convenido en unificar las escalas de masas atómicas relativas. Se ha establecido que a partir del 1° de enero de 1962 el uso oficial de la escala unitaria, — llamada escala IUPAC en los textos de Química, — y que tiene como unidad de masa atómica la $1/12$ parte (exacta) de la masa de un átomo del isótopo 12 del carbono (neutro y no enlazado en su estado electrónico y nuclear fundamental). La manera usual de indicar al isótopo 12 del carbono es mediante el símbolo ^{12}C .

La doceava parte de la masa de un átomo de ^{12}C , en su estado mencionado más arriba, recibe el nombre de *unidad de masa atómica unificada* y se simboliza mediante una *u* o mediante "*Da*", ya que también se la denomina "Dalton".

La relación entre esta unidad (*u*), la unidad de masa atómica de la escala química y la unidad de masa atómica de la escala física estaba dada por

$$1 \text{ Da} = 1,000043 \text{ d} = 0,999682 \text{ umaF.}$$

En consecuencia, la definición actual de masa atómica relativa de un elemento es

La masa atómica relativa de un elemento en la escala unificada es un número que indica cuantas veces es mayor la masa de un átomo de ese elemento que la doceava parte de la masa de un átomo de carbono 12 en su estado de menor energía.

Para un elemento cualquiera Z, la masa atómica relativa en la escala unificada viene dada por

$$A_{\text{Z}} = \frac{\alpha_{\text{Z}}}{\frac{1}{12} \alpha_{^{12}\text{C}}} \quad (4-4)$$

4.12.- El concepto de mol.

Cuando decimos que la masa atómica relativa del ^{12}C es exactamente 12 lo único que establecemos es que la masa de un átomo de esa especie es 12 veces mayor que una unidad arbitrariamente elegida por dos asociaciones internacionales de científicos. Lo cual no es poco, porque permite establecer infinidad de relaciones entre los átomos o moléculas cuando se combinan. Pero los científicos han ido más allá. Han logrado establecer con una precisión que afecta la séptima cifra decimal

la masa de un átomo de ^{12}C . Esa masa es $1,992646881(64) \times 10^{-26} \text{ kg}$, por lo que la masa del "Da" es $1,660538921(73) \times 10^{-27} \text{ kg}$. Obviamente, en ningún experimento se manipulan masas tan pequeñas sino cantidades mucho mayores.

Así como en la vida cotidiana utilizamos unidades como la docena, o la "gruesa", los científicos han adoptado como unidad de cantidad de materia al número de átomos que existen en 12 gramos exactos de ^{12}C . A ese número se lo llama *mol*. Sobre esta base

Mol es la cantidad de unidades físicas (átomos, moléculas, iones, electrones, etc.) que coincide con el número de átomos presentes en 12 gramos exactos de ^{12}C .

Ejemplo 4.4

Sabiendo que la masa atómica relativa del carbono natural es 12,011 calcular cuántos moles de átomos hay en 1g de carbono natural

Solución:

En un mol de carbono natural hay la misma cantidad de átomos que en un mol de carbono 12. La diferencia radica en que, como el carbono natural es una mezcla de 3 isótopos, su masa es ligeramente mayor que la de un mol de ^{12}C .

$$\begin{aligned} \text{Si } 12,011 \text{ g de C (natural)} &\text{ ——— } 1 \text{ mol de átomos} \\ 1 \text{ g de C (natural)} &\text{ ——— } = x \\ x = \frac{1 \text{ g} \times 1 \text{ mol de átomos}}{12,011 \text{ g}} &= 8,326 \times 10^{-2} \text{ mol de átomos} \end{aligned}$$

4.13.- Número de Avogadro.

El número de unidades físicas que constituyen 1 mol se llama *Número de Avogadro* (N_A). Su valor numérico fue determinado experimentalmente por primera vez, por Jean Perrin en 1909 y, a partir de entonces, se han desarrollado técnicas para calcularlo con gran precisión. A partir de 2011 se determina por cristalografía de rayos X, para lo cual, se utilizan dos esferas de silicio, de 1 kg cada una, que contienen no menos de 99,995% de ^{28}Si . Se establece la longitud de la arista de la celda elemental de ese isótopo, que es un cubo perfecto. Las impurezas se determinan por espectroscopía de infrarrojo y se toman en cuenta¹⁰. El valor establecido por el Committee on Data of the International Council for Science (CODATA) en el 2017 es $N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

¹⁰ Un trabajo que detalla la manera de determinar el Número de Avogadro, puede consultarse en <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0026-1394/48/2/E01/pdf>.

Nosotros podemos obtenerlo a partir de la masa de un átomo de ^{12}C dada en la sección anterior.

$$\text{Si } 1,992646881(64) \times 10^{-23} \text{ g} \text{ ——— } 1 \text{ átomo de } ^{12}\text{C}$$

$$12,000000 \text{ g} \text{ ——— } = x$$

$$x = \frac{12,000000 \text{ g} \times 1 \text{ átomo de } ^{12}\text{C}}{1,992646881(64) \times 10^{-23} \text{ g}}$$

$$= 6,02214076 (33) \times 10^{23} \text{ átomos}$$

Por lo tanto, **1 mol = $6,02214076 (33) \times 10^{23}$ unidades físicas elementales.**

Para los cálculos en los que no se requiere una gran precisión se suele utilizar el valor $6,02 \times 10^{23}$. Por lo tanto, un mol de átomos son $6,02 \times 10^{23}$ átomos, un mol de moléculas son $6,02 \times 10^{23}$ moléculas, etc. En general, un mol de partículas son $6,02 \times 10^{23}$ partículas.

Las unidades del número de Avogadro son mol^{-1} . De modo que

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

Ejemplo 4.5.

Calcular cuántos átomos de ^{12}C hay en 100 g de ese isótopo

Solución:

Como en un mol de cualquier especie hay el número de Avogadro de partículas, resulta que en 12 gramos exactos de ^{12}C hay $6,02 \times 10^{23}$ átomos. Luego

$$\text{Si en 12 g de } ^{12}\text{C} \text{ ——— } 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}$$

$$\text{En 100 g de } ^{12}\text{C} \text{ ——— } = x$$

$$x = \frac{100 \text{ g} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}}{12 \text{ g}} = 5,0166 \times 10^{24} \text{ átomos}$$

4.14.- Átomo-gramo y Masa molar.

Las masas atómicas y moleculares relativas son meras relaciones que dan por resultado números. Para poder utilizarlas en forma concreta, durante mucho tiempo se emplearon dos magnitudes derivadas: el átomo-gramo y la Masa molar. El uso de la magnitud átomo-gramo todavía figura en una enorme cantidad de textos de Química. Su definición es:

El átomo-gramo (atg) de un elemento es la masa del Número de Avogadro de sus átomos.

Utilizando los datos del cálculo hecho en la sección anterior se puede establecer

$$\begin{aligned}
 1 \text{ átomo de } ^{12}\text{C} & \text{ ————— } 1,992646705(64) \times 10^{-23} \text{ g} \\
 14076(33) \times 10^{23} \text{ átomos} & \text{ ——— } = x \\
 x = & \frac{1,992646705 \times 10^{-23} \text{ g} \times 6,02214076(33) \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ átomo}} \\
 & = 12,00000 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Obsérvese que el átomo-gramo de ^{12}C corresponde a una masa que coincide con su masa atómica relativa. Esto se puede comprobar con cualquier especie. Por lo tanto, se suele generalizar:

El átomo-gramo (atg) de un elemento es la masa del mismo, expresada en gramos, numéricamente igual a su masa atómica relativa.

La masa atómica relativa del oxígeno natural es 15,9994, por lo tanto, su átomo-gramo es 15,9994 g. Nótese que el concepto de átomo-gramo es aplicable *solamente* a los *elementos* que forman una sustancia.

La molécula de oxígeno es diatómica y su masa molecular relativa es 31,988. Es fácilmente comprobable que en un mol de moléculas de oxígeno hay dos moles de átomos. La masa de ese mol de moléculas es dos veces el átomo-gramo de oxígeno, es decir $15,9994 \text{ g} \times 2 = 31,9988 \text{ g}$.

En la práctica química se trabaja con diversas masas de sustancias. La relación entre la masa de una sustancia que forma moléculas y el número de moles de la misma define un nuevo concepto, el de *Masa molar*.

Ejemplo 4.6.

Se ha detectado una sustancia, muy inestable, llamada tetraoxígeno cuya fórmula molecular es O_4 . Sabiendo que la masa atómica relativa del oxígeno natural es 15,9994. Calcular a) la masa molecular relativa del O_4 ; b) cuántos átomo-gramos de oxígeno hay en 10 g de esa sustancia c) cuántos átomos de oxígeno hay en 1 g de O_4 d) cuántas moléculas hay en 8 g de O_4 .

Solución:

a) Siendo la molécula tetratómica su masa molecular relativa será

$$\text{Masa molecular relativa del O}_4 = 4 A_{\text{O}} = 4 \times 15,9994 = 63,9976$$

b) Como la sustancia está formada exclusivamente por el elemento oxígeno

$$15,9994 \text{ g de O} \text{ ——— } 1 \text{ átomo-gramo de O}$$

$$10 \text{ g de O} \text{ ——— } = x$$

$$x = \frac{10 \text{ g} \times 1 \text{ atg}}{15,9994 \text{ g}} = 0,625 \text{ atg}$$

Como la sustancia está formada exclusivamente por el elemento oxígeno

$$15,9994 \text{ g de O} \text{ ——— } 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de O}$$

$$1 \text{ g de O} \text{ ——— } = x$$

$$x = \frac{1 \text{ g} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}}{15,9994 \text{ g}} = 3,763 \times 10^{22} \text{ átomos}$$

La Masa molar (M) de una sustancia, simple o compuesta es una magnitud que viene dada por la relación entre la masa m de sustancia que se toma en consideración y el número n de moles presentes en esa masa.

En símbolos

$$M = \frac{m}{n} \quad (4 - 5)$$

Si la masa m se expresa en gramos y n en mol, las unidades de la Masa molar serán gramos/mol.

Cuando $n = 1$ mol, o sea el Número de Avogadro $M = m$. Por consiguiente,

La Masa molar de una sustancia es la masa del Número de Avogadro de sus moléculas.

Como en cada molécula de O_2 hay dos átomos, en 1 mol de moléculas de esa sustancia hay 2 moles de átomos. La masa de 1 mol de átomos es 1 átomo-gramo. Por lo tanto la masa de un mol de moléculas será la de dos átomo-gramos, es decir, $2 \times 15,9994 \text{ g} = 31,9988 \text{ g}$. Obsérvese que la Masa molar del oxígeno coincide numéricamente con su masa molecular relativa. Esto se puede generalizar para cualquier sustancia simple o compuesta que forme moléculas.

La Masa molar (M) de una sustancia, simple o compuesta, es la masa de la misma expresada en gramos/mol, numéricamente igual a su masa molecular relativa.

Debemos hacer notar que en el Sistema Internacional, la unidad de masa no es el gramo sino el kilogramo. Es por ello que, para no alterar los valores numéricos, en muchos textos y tablas se dan los valores de Masas molares en kilogramos por kilomol ($kg/kmol$), donde $1 kmol = 10^3 mol$.

Ejemplo 4.7

El vapor de agua está formado por moléculas discretas que responden a la fórmula H_2O . Sabiendo que las masas atómicas relativas del oxígeno y del hidrógeno son 15,9994 y 1,0079, respectivamente, calcular a) Cuántos moles y moléculas de agua hay en 50 gramos de vapor de agua b) cuantos átomos de cada elemento hay en 1g de ese vapor.

Solución:

La masa molecular del vapor de agua puede calcularse a partir de la fórmula molecular

$$\begin{aligned} \text{Masa molecular relativa del } H_2O &= \\ &= 2 A_H + A_O = 2 \times 1,0079 + 15,9998 = 18,015 \end{aligned}$$

Por consiguiente, la Masa molar del vapor de agua es $18,001 g/mol$

$$\text{Si } 18,015 \text{ g de } H_2O \text{ ————— } 1 \text{ mol}$$

$$50 \text{ g de } H_2O \text{ ————— } = n$$

$$n = \frac{50 \text{ g} \times 1 \text{ mol}}{18,015 \text{ g}} = 2,775 \text{ mol}$$

$$\text{Si } 1 \text{ mol ————— } 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$2,775 \text{ mol ————— } = x$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{2,775 \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \\ &= 1,671 \times 10^{24} \text{ moléculas} \end{aligned}$$

b) Debemos calcular primero cuántas moléculas hay en 1 gramo de vapor agua

$$\text{Si en } 18,015 \text{ g de } H_2O \text{ ——— } 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$\text{en } 1 \text{ g de } H_2O \text{ ——— } = x$$

$$x = \frac{1 \text{ g} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{18,001 \text{ g}}$$

$$= 3,34 \times 10^{22} \text{ moléculas}$$

Como en cada molécula de vapor de agua hay 2 átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, en 1g de H₂O habrá

$$3,34 \times 10^{22} \times 2 = 6,68 \times 10^{22} \text{ átomos de H}$$

y $3,34 \times 10^{22}$ átomos de O

4.15.- Volumen molar.

Se llama volumen molar (V^M) de una sustancia a la relación entre el volumen que ocupa una cierta masa de esa sustancia y el número de moles presentes en esa masa. Si llamamos V al volumen que ocupa una masa m de sustancia y n al número de moles en ella presente, el volumen molar V^M , estará dado por

$$V^M = \frac{V}{n} \quad (4 - 6)$$

Al igual que el volumen, el volumen molar de cualquier sustancia depende de la temperatura y de la presión. Sin embargo, mientras el volumen es una propiedad *extensiva* el volumen molar es una propiedad *intensiva*. En efecto, siendo

$$V^M = \frac{V}{m / M}$$

es

$$V^M = \frac{M}{\delta} \quad (4 - 7)$$

Siendo M una constante característica de la sustancia considerada y la densidad una propiedad intensiva, V^M es también una propiedad intensiva.

La ecuación (4 - 7) permite calcular el volumen molar de cualquier sustancia de fórmula conocida mediante la simple determinación de su densidad.

Ejemplo 4.8.

El benceno, C_6H_6 es un *líquido* que a $25^\circ C$ y $1 atm$ tiene una densidad de $0,8787 g/cm^3$. Calcular su volumen molar en esas condiciones

Solución:

El volumen molar del benceno estará dado por

$$V_{C_6H_6}^M = \frac{78,0 g / mol}{0,8787 g / cm^3} = 88,767 \frac{cm^3}{mol}$$

En el caso de los *gases de comportamiento ideal* el Principio de Avogadro nos dice que “Volúmenes iguales de gases (que se comportan idealmente) distintos medidos a la misma presión y temperatura tienen el mismo número de moléculas”. Como en $1 mol$ de cualquier sustancia hay el mismo número de moléculas, los volúmenes molares de todos los gases que se comportan idealmente, *medidos a la misma presión* y temperatura deben ser los mismos.

Ejemplo 4.9.

Sabiendo que la densidad del O_2 en condiciones normales es $1,42904 g/L$ y la del N_2 en las mismas condiciones es $1,25060 g/L$. Calcular los volúmenes molares de esas sustancias en condiciones normales de presión y temperatura. $A_O = 15,994$ $A_N = 14,0021$.

Solución:

Siendo el oxígeno, un gas diatómico, su Masa molar es $15,9994 \times 2 = 31,9988 g/mol$. Por consiguiente

$$V_{O_2}^M = \frac{31,9988 g/mol}{1,42904 g/L} = 22,3918 L/mol$$

El nitrógeno es también un gas diatómico. Luego, su Masa molar es $14,0021 \times 2 = 28,0042$ y su volumen molar será

$$V_{N_2}^M = \frac{28,0042 g/mol}{1,25060 g/L} = 22,3926 L/mol$$

Observemos que los volúmenes molares de los gases reales, en condiciones próximas a las de comportamiento ideal son bastante similares y considerablemente mayores que los volúmenes molares de los líquidos.

4.17.- Ecuación general de estado de los gases ideales.

En el capítulo anterior hemos visto que el comportamiento físico análogo de todos los gases que se comportan idealmente se expresa mediante la ecuación

$$\frac{p \times V}{T} = k_m \quad (3 - 28)$$

donde la constante k_m depende de la masa y de la naturaleza química del gas. Combinando la ecuación (3 - 28) con la (4 - 6) tendremos

$$\frac{p \times V^M \times n}{T} = k_m$$

de donde

$$\frac{p \times V^M}{T} = \frac{k_m}{n} = R \quad (4 - 8)$$

Como a la misma presión y temperatura, todo los gases que se comportan idealmente tienen el mismo volumen molar V^M resulta evidente que la ecuación (4 - 8) es independiente de la naturaleza del gas de comportamiento ideal. Debido a ello la expresión

$$p V^M = RT \quad (4 - 9)$$

se conoce como “*ecuación general de estado de los gases ideales*” y la constante R recibe el nombre de “*constante universal de los gases*”.

4.18.- La constante R .

Para obtener el valor numérico de la constante R , nos bastaría conocer el volumen que ocupa 1 mol de gas cuando cumple con la ley de Boyle - Mariotte a una cierta presión p y a una temperatura T . Como los gases reales se comportan como ideales a presiones suficientemente bajas, podremos obtener el valor de R extrapolando los valores experimentales de pV^M/T para p tendiendo a 0. En el diagrama de la figura (4 - 10) se grafican los valores de la relación pV^M/T en función de p a distintas temperaturas para el dióxido de carbono. Observamos que

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV^M}{T} = 0,08206 \frac{\text{atm litro}}{\text{K mol}}$$

Si se repiten las determinaciones con otros gases, se encuentran otros conjuntos de curvas cuya característica común es la de tender al valor $pV^M/T = 0,08206 \text{ atm. L /K. mol}$ cuando la presión

tiende a cero. Como a estas presiones todos los gases se comportan como ideales, cumplirán la ecuación (4 - 9) y entonces

$$R = 0,08206 \text{ atm L/K mol} \quad (4 - 10)$$

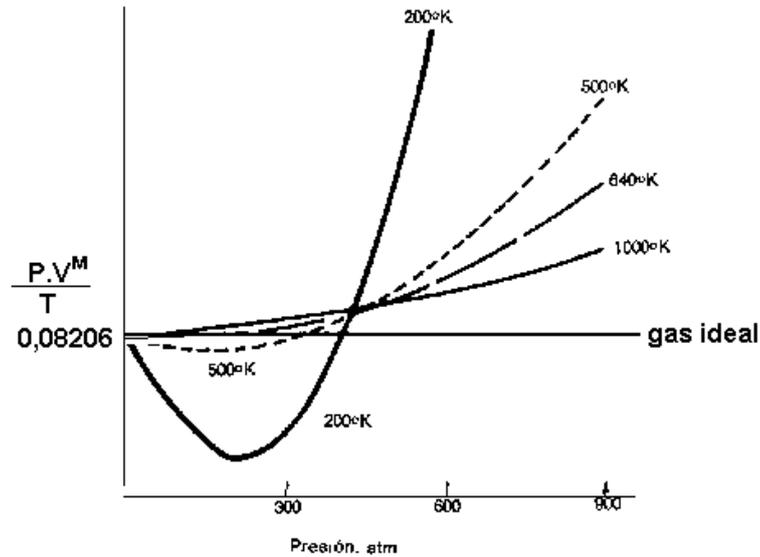


Figura 4.14. Representación gráfica de pV^M/T en función de p a distintas temperaturas para el CO_2

Si bien R es una constante universal, es decir, válida para todos los gases ideales, su valor numérico depende de la escala de masas atómicas relativas y del sistema de unidades empleado para expresarla. En la Tabla de la Figura 4.15 se dan los valores de R en distintas unidades. Notemos que R tiene las dimensiones de una energía por unidad de intervalo de temperatura y por unidad de mol . Por lo tanto, R indica la energía que requiere un mol de gas de comportamiento ideal para incrementar su temperatura en 1 K .

TIPO DE UNIDADES	VALOR	UNIDADES
Mecánicas	0,08206	$\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Mecánicas	82,060	$\text{atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
S.I.	$8,3149 \times 10^3$	$\text{Joule} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}$
c.g.s	$8,3149 \times 10^7$	$\text{erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Técnicas	$0,8476 \times 10^3$	$\text{kgm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}$
Técnicas	1,9872	$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Figura 4.15. Valores de R en distintas unidades.

Con el valor de R puede calcularse qué volumen ocuparía un gas *real*, a una presión p y a una temperatura T , si se comportase *idealmente*. Por ejemplo, en condiciones normales de presión y temperatura

$$\begin{aligned} V_0^M &= \frac{RT_0}{p_0} = \\ &= \frac{0,08206 \text{ atm} \times \text{L} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \\ &= 22,4146 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Ejemplo 4.10.

Calcular qué volumen ocupa un mol de gas de comportamiento ideal a 10^4 Pa y 400 K .

Solución:

Siendo $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$ es $10^4 \text{ Pa} = 9,869 \times 10^{-2} \text{ atm}$.

$$\begin{aligned} V^M &= \frac{RT}{P} \\ &= \frac{0,08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 400 \text{ K}}{9,869 \times 10^{-2} \text{ atm.}} = 332,59 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

4.19.- Mezcla de gases que se comporta idealmente.

En una mezcla de gases cada gas contribuye a la presión total de la mezcla. Se llama *presión parcial de un componente gaseoso en una mezcla a la presión que ejercería si él sólo ocupase el volumen de la mezcla a la temperatura considerada*.

Siendo $V^M = V/n$, podemos escribir la ecuación 4 – 9 de la forma

$$pV = nRT \quad (4 - 11)$$

La que al ser independiente de la naturaleza del gas es aplicable tanto a sustancias gaseosas puras como a soluciones gaseosas, siempre que se comporten idealmente.

Consideremos una mezcla gaseosa de comportamiento ideal, encerrada en un volumen V que ejerce una presión p a una temperatura T . Sean n_1, n_2, \dots, n_i los números de moles de cada componente. El número de moles total n será:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i$$

La presión que ejerce esta masa gaseosa ideal será

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (4 - 12)$$

Como la presión parcial de cada gas en la mezcla es la presión que ejercería si estuviera solo en el volumen V a esa temperatura T , las presiones parciales $p_1, p_2 \dots, p_i$ estarán dadas por

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{V}; p_2 = n_2 \frac{RT}{V}; \dots; p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad (4 - 13)$$

Sumando miembro a miembro las ecuaciones (4 - 13)

$$p_1 + p_2 + \dots + p_i = (n_1 + n_2 + \dots + n_i) \times \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}$$

que comparada con la ecuación (4 -12) conduce a

$$p_1 + p_2 + \dots + p_i = p \quad (4 - 14)$$

Esta es la expresión matemática de la *ley de las presiones parciales* de Dalton, que establece que, a una temperatura dada, *la presión total ejercida por una mezcla de gases de comportamiento ideal es igual a la suma de sus presiones parciales*. Las presiones parciales se calculan mediante las expresiones (4 - 13) y debe tenerse presente que esta ley es válida cuando tanto los gases constituyentes como la mezcla de ellos se comportan idealmente.

Ejemplo 4.11.

Se tiene una mezcla de 0,3 moles de He y 0,2 moles de F_2 en un recipiente de 10 litros a 350 K. Calcular la presión de la mezcla y la presión parcial de cada gas suponiendo que tanto los componentes como la mezcla se comportan idealmente.

Solución:

La presión que ejerce la mezcla gaseosa ideal estará dada por la ecuación (4 - 12) donde n será la suma de los moles de ambos gases. Luego

$$p = \frac{(n_{He} + n_{F_2})RT}{V}$$

$$= \frac{(0,3 + 0,2) \text{ mol} \times 0,08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 350 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 1,436 \text{ atm}$$

Si la mezcla gaseosa se comporta idealmente, las presiones son aditivas. Luego

$$p_{\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}RT}{V} = \frac{0,3 \times 0,08206 \times 350}{10} = 0,862 \text{ atm}$$

$$p_{\text{F}_2} = \frac{n_{\text{F}_2}RT}{V} = \frac{0,2 \times 0,08206 \times 350}{10} = 0,574 \text{ atm}$$

4.20.- Fracción molar.

Se da el nombre de *fracción molar* de un constituyente en una solución a la relación entre el número de moles de ese constituyente y el número total de moles presentes en la solución. Esta expresión es válida para cualquier solución sea gaseosa — de comportamiento ideal o no — líquida o sólida.

Sean n_1, n_2, \dots, n_i los números de moles de cada constituyente y n el número total de moles, la fracción molar de cualquiera de ellos (χ_i) será:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n} \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (4 - 15)$$

Se puede demostrar fácilmente que la suma de las fracciones molares de todos los constituyentes es igual a la unidad.

$$\sum \chi_i = 1 \quad (4 - 16)$$

Las fracciones molares constituyen una *forma química* de expresión de las concentraciones. Si bien aquí las empleamos para concentraciones de constituyentes en sistemas gaseosos se aplican indistintamente a soluciones líquidas o sólidas.

En el caso particular de una mezcla gaseosa de comportamiento ideal, la ley de las presiones parciales de Dalton toma una forma muy sencilla. De dividir cualquiera de las ecuaciones (4 - 13) por la (4 - 12) se tiene

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = \chi_i$$

de donde

$$p_i = \chi_i p \quad (4 - 17)$$

Es decir,

La presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa que se comporta idealmente es igual al producto de su fracción molar y la presión total.

La ecuación (4 - 17) permite el cálculo de la presión parcial de un gas conociendo la presión total y la composición de la mezcla.

Ejemplo 4.12.

En un recipiente de $4,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ se encuentran 4,0 g de O_2 y 3,8 g de F_2 a 400 K. Calcular la fracción molar de cada gas, su presión parcial y la presión total suponiendo que la mezcla se comporta idealmente. Considerar $A_{\text{O}} = 16,0$ y $A_{\text{F}} = 19,0$

Solución:

A partir de los datos de masas atómicas relativas se encuentra que las masas moleculares relativas del O_2 y del F_2 son 32,0 y 38,0, respectivamente. En consecuencia las masas molares son 32,0 g/mol y 38,0 g/mol.

El número de moles de O_2 es

$$n_{\text{O}_2} = \frac{4,0 \text{ g}}{32,0 \text{ g / mol}} = 0,125 \text{ mol}$$

El número de moles de F_2 es

$$n_{\text{F}_2} = \frac{3,8 \text{ g}}{38,0 \text{ g / mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

El número total de moles es

$$n = n_{\text{O}_2} + n_{\text{F}_2} = 0,125 + 0,1 = 0,225 \text{ mol}$$

La fracción molar del O_2 es

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{0,125 \text{ mol}}{0,225 \text{ mol}} = 0,556$$

La fracción molar del F_2 es

$$\chi_{\text{F}_2} = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,225 \text{ mol}} = 0,444$$

Como $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$, $4,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 4,5 \text{ L}$

La presión parcial del O₂ es

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V} = \frac{0,125 \times 0,08206 \times 400}{4,5} = 0,912 \text{ atm}$$

La presión parcial del F₂ es

$$p_{\text{F}_2} = \frac{n_{\text{F}_2} RT}{V} = \frac{0,1 \times 0,08206 \times 400}{4,5} = 0,729 \text{ atm}$$

La presión total de la mezcla es

$$p = p_{\text{O}_2} + p_{\text{F}_2} = 0,912 + 0,729 = 1,641 \text{ atm}$$

4.21.- Determinación experimental de masas moleculares relativas.

La ecuación de estado (4 – 11) puede expresarse en función de la masa del gas o de su densidad. Como por definición $n = m/M$

$$p.V = \frac{m.R.T}{M} \quad (4 - 18)$$

y siendo

$$\delta = \frac{m}{V}$$

resulta

$$p = \frac{\delta.R.T}{M} \quad (4 - 19)$$

Las ecuaciones (4 – 18) y (4 – 19) permiten calcular la masa molar de un gas que se comporte idealmente. Para ello se utilizan procedimientos basados sobre la medición de las magnitudes involucradas p , V , m y T . En la práctica se trabaja a temperatura constante y, fijados arbitrariamente los valores de otras dos variables, se mide el valor de la restante. En el cuadro de la Figura 4.16 se enumeran los métodos más famosos, dándose en cada caso las magnitudes fijadas de antemano y la variable medida.

Los procedimientos aplicables a líquidos y sólidos volátiles implican extender los conceptos de mol y masa molecular relativa a esos modos de agregación. Hemos visto que la masa molecular relativa de una sustancia *gaseosa* es una consecuencia lógica de la Teoría Atómica y de la Hipótesis de Avogadro, pero referida exclusivamente a *gases*. Sin embargo, a los efectos prácticos adoptaremos la siguiente convención:

Cuando una sustancia líquida o sólida en condiciones ambientales es vaporizable y se puede determinar la masa molecular relativa del vapor asimilándola a un gas de comportamiento ideal, le asignamos al sólido o líquido en cuestión esa masa molecular relativa.

Debemos tener en cuenta que esto significa admitir que en los modos de agregación sólido y líquido existen moléculas en un todo semejante a las que existen en un gas. Al estudiar el capítulo referido a las uniones químicas analizaremos las restricciones que se le deben imponer a la convención antes mencionada.

MÉTODO	Magnitudes fijadas de antemano	Magnitud medida	Propuesto en	Aplicable a
Regnault	T, p, V	m	1845	gases
Morley	T, m, V	p	1895	gases
Dumas	T, p, V	m	1827	líquidos volátiles
Gay-Lussac	T, p, m	V	1814	líquidos volátiles
Hoffmann	T, p, m	V	1868	líquidos volátiles
Meyer	T, p, m	V	1878	líquidos volátiles
Nernst	T, p, m	V	1903	sólidos volátiles
Bodenstein	T, m, V	p	1909	sólidos volátiles

Figura 4.16. Métodos experimentales de determinación de un mol de sustancia.

4.21.- Determinación de las masas atómicas relativas.

La determinación experimental de las masas atómicas relativas de los elementos fue encarada durante el siglo XIX por muchos investigadores, entre los que no podemos dejar de mencionar a Stanislao Cannizzaro (1826 – 1910) y a Dimitri Ivanóvich Mendelejeff (1834 – 1907). Dada la precariedad de los instrumentos disponibles en esa época, la determinación de masas atómicas relativas era una tarea ardua que, aunque encomiable, sólo daba resultados aproximados. Hoy en día, la Física Nuclear suministra un método de gran precisión que comentaremos en el capítulo referido a la estructura atómica.

4.23.- El modelo cinético del gas ideal monoatómico.

La ecuación de estado (4 – 9) sugiere que todos los gases “ideales” se comportan de la misma manera. Para poder *explicar* este comportamiento debemos recurrir al uso de hipótesis, teorías o modelos. En esta sección veremos que, suposiciones simples referidas al comportamiento de las moléculas llevan a conclusiones que están de acuerdo con las propiedades macroscópicas observadas experimentalmente.

Ya en el siglo XVIII, Daniel Bernoulli estableció un modelo mecánico al suponer que las partículas constituyentes de los gases eran pequeñas esferas rígidas en continuo movimiento. Este modelo se conoce como *modelo cinético* o *teoría cinética del gas monoatómico de comportamiento ideal*.

Recordemos que un modelo es una representación arbitraria del sistema en estudio por analogía con otro bien conocido. En la elaboración de un modelo se le adjudican ciertos rasgos que se consideran importantes para determinar la conducta del sistema físico real. Frecuentemente estos rasgos se eligen en forma intuitiva. Otras veces, se eligen por conveniencia matemática. De cualquier manera la validez de un modelo solo puede establecerse al comparar los resultados experimentales con las predicciones que se hayan basado sobre ese modelo.

Las leyes de la combinación química que hemos estudiado sugieren que las sustancias gaseosas están formadas por partículas unitarias, las moléculas. Además, como los gases son fácilmente compresibles, podemos suponer que sus moléculas están situadas a gran distancia unas de otras comparadas con sus propios diámetros.

La ley de Boyle-Mariotte establece que a una temperatura dada el volumen que ocupa una masa gaseosa es inversamente proporcional a la presión que esa masa soporta. Cuando más se comprime una masa gaseosa tanto mayor es la presión que ejerce esta masa sobre las paredes del recinto que la contiene. ¿A qué se debe esta presión? Si la presión se debiera al peso de las moléculas sería mucho menor que la realmente observada. Dado que la presión es uniforme en toda la superficie interior del recipiente, podemos suponer que se debe al *choque* de las moléculas contra las paredes interiores, lo que implica suponer que las moléculas están en continuo movimiento.

Nuestra experiencia nos enseña que en el choque entre dos cuerpos una parte de la energía cinética de los mismos se transforma en calor debido a la fricción. Si los choques de una molécula contra la pared del recipiente o contra otra molécula fuesen de este tipo, cada molécula iría perdiendo parte de su energía cinética en cada colisión hasta cesar en su movimiento. Como para una temperatura y volumen dados la presión de una masa gaseosa es constante, conviene admitir que en las colisiones no hay fricción. Por eso supondremos que las moléculas son pequeñas esferas rígidas cuyos choques son perfectamente elásticos.

Las suposiciones antes mencionadas conducen a establecer un modelo molecular. Este modelo puede describirse mediante las siguientes afirmaciones o *postulados*

Los gases están constituidos por un vasto número de corpúsculos (las moléculas) en continuo movimiento aleatorio.

Para las moléculas monoatómicas, sólo interesan sus movimientos de traslación¹¹. En cambio, si estuvieran formados por varios átomos, deberían tenerse en cuenta, además, tanto los movimientos de rotación de las moléculas como los de vibración de los átomos en cada molécula.

¹¹ En una molécula monoatómica, sus movimientos de rotación y de vibración influyen sobre su traslación, por lo que, al tomar en consideración la traslación ya se está incluyendo los otros tipos de movimiento.

Los choques de las moléculas contra la superficie del recipiente que las contiene son los responsables de la presión que ejerce el gas encerrado en el mismo.

Aunque extraordinariamente pequeñas, las moléculas tienen cierto volumen, y al chocar entre sí originan un movimiento caótico. Entre dos choques consecutivos, las moléculas se desplazan en línea recta.

Dado que los gases no sedimentan, las partículas no interactúan excepto cuando colisionan entre sí. Los choques entre moléculas y con las paredes del recipiente son perfectamente elásticos. En un choque perfectamente elástico se conserva la energía cinética de traslación y el momentum¹² del par pero, en general varían las energías cinéticas y los momentum de las partículas que chocan.

El calor es una manifestación de la energía mecánica de las moléculas. La energía cinética media de traslación de las moléculas de un gas monoatómico de comportamiento ideal es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

Estos postulados explican cualitativamente el comportamiento macroscópico de los gases. Así, por ejemplo, un aumento de la temperatura provocaría un aumento de la energía cinética media de las moléculas, y por ende de sus velocidades. Si se mantiene constante el volumen del recipiente, al intensificarse el número de choques por unidad de tiempo contra sus paredes, la presión aumentará. Por otra parte, si se mantiene constante la temperatura y se reduce el volumen del recipiente, los choques de las moléculas contra sus paredes será más frecuente y la presión aumentará.

Estas conclusiones cualitativas están de acuerdo con los resultados experimentales. Trataremos de ver si la teoría predice *cuantitativamente* el comportamiento de los gases. Para ello comenzaremos suponiendo que el *gas monoatómico* que estudiaremos *se comporta idealmente*, ya sea por que la presión es lo suficientemente baja o la temperatura lo suficientemente alta. En estas condiciones, siendo las moléculas tan pequeñas, su “volumen propio” es despreciable frente al volumen del recipiente que las contiene y, además, la distancia media que las separa es tan grande respecto de sus propias dimensiones que no ejercen atracción alguna entre sí.

4.23.a.- Valores medios.

Ante la imposibilidad de conocer exactamente en cada instante las posiciones, velocidades, energías, etc., de cada una de las moléculas, recurriremos al empleo de valores medios para cada una de esas magnitudes.

Si nuestro sistema gaseoso se encuentra en estado de equilibrio mecánico y térmico, no habrá direcciones preferenciales de movimiento de modo que la velocidad media (vectorial) del conjunto de todas las moléculas será nula.

¹² Se llama *momentum* de una partícula de masa m que se mueve con una velocidad v a la magnitud vectorial $m \cdot v$.

En cada choque elástico entre moléculas se producen intercambios de energía y cantidad de movimiento, de modo que al cabo de cada choque la velocidad de cualquiera de ellas variará tanto en dirección como en módulo. Por ello, en cada instante habrá moléculas con distintas velocidades, energías, cantidad de movimiento, etc., por lo que habrá que tomar en consideración el promedio espacial de cada una de estas magnitudes, sumando los valores correspondientes a todas las moléculas y dividiendo esta suma por el número de moléculas. Para cada magnitud g el valor medio espacial será

$$\bar{g}_e = \frac{\sum n_i g_i}{\sum n_i} \quad (4-20)$$

donde n_i es el número de moléculas que tienen el valor g_i .

El valor medio temporal, es decir, el promedio temporal de los valores que toma la magnitud g para una sola molécula durante un cierto intervalo de tiempo, vendrá dado por

$$\bar{g}_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau g d\tau \quad (4-21)$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio, ambos valores deben ser iguales.

4.23.b.- Energía y velocidad.

Si bien la suma vectorial de las velocidades moleculares debe ser nula, no ocurrirá lo mismo con la suma de los módulos de velocidad. El promedio de estos se llama velocidad media de las moléculas. Aplicando la (4-20) para el cálculo de la energía cinética media de traslación de las moléculas encontramos

$$\bar{e} = \frac{\sum n_i e_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \mu_i u_i^2 / 2}{\sum n_i} \quad (4-22)$$

donde u_i es el módulo de la velocidad de cada molécula y μ_i su masa. Si, en particular, el gas es una sustancia pura, la masa de todas las moléculas es la misma. En este caso, la (4-22) se puede escribir

$$\frac{2\bar{e}}{\mu_i} = \frac{\sum n_i u_i^2}{\sum n_i} = \bar{u}^2 \quad (4-23)$$

La expresión \bar{u}^2 recibe el nombre de *velocidad cuadrática media*, o también, *velocidad eficaz*, y no coincide con el promedio de los módulos de las velocidades.

Llamando u_x , u_y y u_z a las proyecciones del vector velocidad sobre los ejes de un sistema arbitrario de coordenadas cartesianas ortogonales se podrá escribir:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad (4 - 24)$$

y también

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2 \quad (4 - 25)$$

Como no existe una dirección preferencial para el movimiento, resulta evidente que

$$\bar{u}_x^2 = \bar{u}_y^2 = \bar{u}_z^2$$

de donde

$$\bar{u}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{u}^2 \quad (4 - 26)$$

4.23.c.- Presión del gas.

La teoría postula que la presión que el gas ejerce es el resultado macroscópico del choque de innumerables moléculas sobre las paredes del recipiente. Al producirse dichos choques en un instante dado, la fuerza que ejercen las moléculas al impactar sobre las paredes del recipiente será

$$F = \sum f_i$$

En esta expresión, f_i es la fuerza que ejerce cada molécula en ese instante. La presión que en ese instante ejerce el gas sobre una superficie A será

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\sum f_i}{A} \quad (4 - 27)$$

El esfuerzo que realiza una molécula durante el choque contra la pared depende de sus propiedades elásticas y de la velocidad con que se aproxima a la pared. Estas magnitudes son desconocidas. Es por ello que recurriremos al siguiente razonamiento:

Consideremos un cubo de arista L en el que existe una sola molécula de masa μ que se mueve con una velocidad u cuyas componentes son u_x , u_y y u_z . Estudiaremos primero el caso más sencillo,

en el que la molécula se mueve en la dirección del eje x chocando alternativamente con las paredes perpendiculares al mismo (Figura 4.17). La presión media¹³ que ejerce la molécula sobre la pared depende de la fuerza aplicada a la pared en cada choque y del intervalo de tiempo entre dos colisiones consecutivas. La fuerza sobre la pared perpendicular al eje x , f_x , puede expresarse

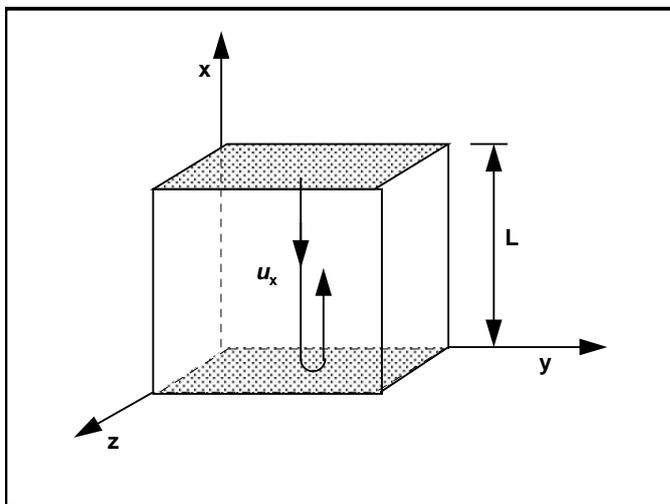


Figura 4.17.

$$f_x = \mu a_x$$

$$= \mu \frac{du_x}{d\tau} = \frac{d}{d\tau}(\mu u_x)$$

Por lo tanto, para un intervalo de tiempo $\Delta\tau$

$$f_x \Delta\tau = \Delta(\mu u_x) \quad (4-28)$$

Como el choque es perfectamente elástico y normal a la pared la velocidad cambia de $-u_x$ a $+u_x$, mientras que las componentes u_y y u_z de la velocidad no experimentan variaciones. Por lo tanto, la variación de la cantidad de movimiento será

$$\Delta(\mu u_x) = \mu u_x - (-\mu u_x) = 2\mu u_x$$

Además

$$f_x = p_x A = p_x L^2$$

¹³ Obviamente, carece de sentido hablar de presión media cuando se tiene una sola molécula, empleamos este concepto por analogía con la presión ejercida por un gran número de moléculas.

En el tiempo $\Delta\tau$ la molécula recorre una distancia $2L$ con movimiento rectilíneo y uniforme. Reemplazando f_x , $\Delta\tau$ y $\Delta\mu u_x$ de la ecuación (4 - 28) por los valores hallados se tiene

$$\Delta\tau = \frac{\Delta L}{u_x}$$

$$p_x L^2 \cdot \frac{2L}{u_x} = 2\mu u_x$$

de donde

$$p_x = \frac{\mu u_x^2}{L^3} \quad (4 - 29)$$

Análogamente se puede demostrar que

$$p_y = \frac{\mu u_y^2}{L^3} \quad (4 - 30)$$

y

$$p_z = \frac{\mu u_z^2}{L^3} \quad (4 - 31)$$

Si en lugar de una molécula hubiera N moléculas

$$p_x = N \frac{\mu \bar{u}_x^2}{L^3} \quad (4 - 32)$$

En esta expresión \bar{u}_x^2 es la velocidad cuadrática media según el eje x . Debemos utilizar la velocidad eficaz ya que no podemos suponer que todas las moléculas tengan la misma velocidad.

La experiencia nos muestra que la presión p que ejerce un gas encerrado en un recipiente tiene el mismo valor en cualquiera de las paredes, por lo tanto

$$p = p_x = p_y = p_z \quad (4 - 33)$$

y, de acuerdo con la (4 - 26)

$$p = \frac{N}{3} \frac{\mu \bar{u}^2}{L^3}$$

Siendo $L^3 = V$, el volumen de la caja, la expresión anterior toma la forma

$$p \cdot V = \frac{N}{3} \mu \bar{u}^2 \quad (4 - 34)$$

Supongamos ahora que la energía cinética de cualquier molécula sea

$$\mathcal{E} = \frac{\mu u^2}{2}$$

Si promediamos para todas las moléculas los valores de sus energías cinéticas y velocidades, podemos escribir

$$\overline{\mathcal{E}} = \frac{\mu \overline{u^2}}{2}$$

Aplicando este resultado a la ecuación (4 - 34)

$$p \cdot V = \frac{2}{3} N \overline{\mathcal{E}} \quad (4 - 35)$$

Comparemos la ecuación (4 - 35) con la ecuación general de estado de los gases ideales

$$pV = nRT \quad (4 - 11)$$

Si la ecuación (4 - 35) describe el comportamiento macroscópico de un gas que se comporta idealmente, y este modelo fuese correcto, debería cumplirse que nRT depende de la energía cinética media de la N moléculas. Es decir

$$nRT = \frac{2}{3} N \overline{\mathcal{E}}$$

Como el número de moles está vinculado al número de moléculas por la expresión

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$RT = \frac{2}{3} N_A \overline{\mathcal{E}}$$

$N_A \overline{\mathcal{E}}$ representa la energía cinética media de un mol de gas de comportamiento ideal, \overline{E}

$$\overline{E} = \frac{3}{2} RT \quad (4 - 36)$$

La ecuación (4 - 36), que resulta de conectar un resultado empírico, — la ecuación de estado de un gas ideal — con la teoría cinética, suministra una interpretación de la temperatura absoluta. Expresa que la energía cinética media de un gas monoatómico que se comporta idealmente es directamente proporcional a la temperatura absoluta. De aquí resulta que la temperatura absoluta es una medida de la energía cinética media de ese gas monoatómico que se comporta idealmente. *Que la*

temperatura absoluta sea una medida o indicador de ese gas hipotético no significa una definición de temperatura, sino solamente una relación entre una propiedad mecánica de un determinado tipo de sistema y una propiedad aplicable a cualquier tipo de sistema.

De la ecuación (4 – 36) se desprende que:

A una temperatura dada todos los gases monoatómicos que cumplen con la ley de la compresibilidad tienen la misma energía cinética media.

4.23.d.- Leyes de los gases.

Veamos cómo, utilizando los postulados de la teoría cinética y la ecuación (4 – 36) pueden explicarse algunas de las leyes experimentales antes estudiadas.

Consideremos una masa de gas monoatómico que se comporta idealmente que se encuentra a una presión p_1 ocupando un volumen V_1 y que se la expande isotérmicamente hasta alcanzar el volumen V_2 a la presión p_2 . En su estado inicial, de acuerdo con la ecuación (4 – 34)

$$p_1 \cdot V_1 = \frac{2}{3} N \bar{\mathcal{E}}$$

Al alcanzar el estado final

$$p_2 \cdot V_2 = \frac{2}{3} N \bar{\mathcal{E}}$$

Como el número de moléculas (N) es el mismo y a temperatura constante la energía cinética media de cada molécula no varía

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

que es la expresión de la ley de Boyle - Mariotte

En una mezcla de gases monoatómicos de comportamiento ideal la presión total estará dada por la suma de las fuerzas que por unidad de área producen los choques de cada clase de moléculas sobre las paredes del recinto. Cada clase de moléculas contribuye a la presión total con un término del tipo

$$p_i \cdot V = \frac{2}{3} N_i \bar{\mathcal{E}}$$

Siendo $\sum N_i = N_T$, aplicando la (4 – 35) para las N_T moléculas, resulta $pV = \frac{2}{3} N_T \bar{\mathcal{E}}$. Como $\bar{\mathcal{E}}$ es constante a T constante

$$p = \sum p_i$$

que es la expresión de la ley de Dalton de las presiones parciales.

Además, si en volúmenes iguales de gases monoatómicos distintos que se comportan idealmente, medidos a la misma presión y temperatura, tenemos N_1 y N_2 moléculas, resulta de la (4 - 33)

$$pV = \frac{N_1 \mu_1 \bar{u}_1^2}{3}$$

y

$$pV = \frac{N_2 \mu_2 \bar{u}_2^2}{3}$$

Como a la misma temperatura

$$\mu_1 \bar{u}_1^2 = \mu_2 \bar{u}_2^2$$

$$N_1 = N_2$$

Es decir, volúmenes iguales de gases monoatómicos distintos que se comportan idealmente, a la misma presión y temperatura tienen el mismo número de moléculas (Principio de Avogadro).

La ecuación de estado (4 - 35) para un mol puede escribirse

$$pV^M = RT = \frac{1}{3} N_A \mu \bar{u}^2$$

y como el producto de la masa de una molécula por el número de Avogadro es la masa del mol (M)

$$RT = \frac{1}{3} M \bar{u}^2$$

Por lo tanto

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (4 - 37)$$

Ecuación que establece que la raíz cuadrada de velocidad cuadrática media de las moléculas que constituyen un gas de comportamiento ideal es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar

Si se conoce la masa molar de un gas, se puede calcular la velocidad cuadrática media a cualquier temperatura en la que el gas se comporte *idealmente*.

4.24.- Gases reales.

La ecuación general de estado (4 - 11) si bien es sencilla, es de aplicación restringida. Ya hemos visto que los gases reales se comportan como si fueran ideales a muy bajas presiones y, a veces, a temperaturas suficientemente elevadas. Por lo tanto, si un gas no se encuentra en condiciones de idealidad el uso de la ecuación (4 - 11) describe sólo aproximadamente su comportamiento en esas condiciones.

La búsqueda de una ecuación que describa el comportamiento de los gases reales fue encarada por distintos investigadores y a la fecha se usan más de un centenar de ecuaciones.

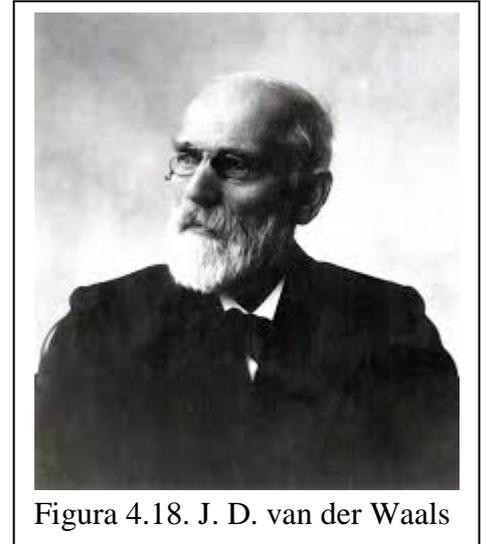


Figura 4.18. J. D. van der Waals

En 1873 Johann Diderick van der Waals (1837 – 1923)¹⁴ estableció una ecuación empírica que describe con bastante aproximación la conducta de los gases reales a presiones y temperaturas moderadas. Para un mol de gas la ecuación de van der Waals toma la forma

$$\left(p + \frac{a}{V^M}\right) \times (V^M - b) = RT \quad (4 - 38)$$

Los coeficientes a y b dependen de la naturaleza del gas y, en menor grado, de la temperatura. En la tabla de la Figura 4.19 se dan los valores de a y b para algunos gases a 25° C. Se observa que cuando el volumen molar es suficientemente grande el término a/V^{M^2} resulta despreciable frente a p , y que b resulta despreciable frente a V^M . De modo que la ecuación de van der Waals se transforma en

$$pV^M = RT \quad (4 - 9)$$

es decir, la ecuación de estado del gas ideal. Lo mismo debe ocurrir para cualquier otra ecuación de estado cuando el volumen molar sea lo suficientemente grande, o lo que es lo mismo, cuando la presión sea lo suficientemente baja.

El término correctivo a/V^{M^2} se denomina usualmente *presión interna* y su agregado a la presión p se suele justificar como debida a las fuerzas de cohesión existentes entre las moléculas del gas.

El factor correctivo b , llamado *covolumen*, se debe a que las moléculas tienen un volumen propio.

	a	b		a	b
--	-----	-----	--	-----	-----

¹⁴ Se doctoró en 1873 con su tesis "Sobre la continuidad de los estados líquido y gaseoso". Fue el primer Profesor de Física de la Universidad de Amsterdam. Investigó el fenómeno de la disociación electrolítica, la teoría termodinámica de la capilaridad y sobre estática de fluidos y sobre las fuerzas intermoleculares. Es más conocido por su ecuación de estado aplicable, en un cierto rango, a gases reales. Fue galardonado con el Premio Nobel de Física 1910.

	$L^2\text{bar/mol}^2$	L/mol		$L^2\text{bar/mol}^2$	L/mol
Acetona	14,09	0,0994	Bromuro de hidrógeno	4,510	0,04431
Acetileno	4,448	0,05136	Cloruro de hidrógeno	3,716	0,04081
Amoníaco	4,225	0,03707	Sulfuro de hidrógeno	4,490	0,04287
Argón	1,363	0,03219	Criptón	2,349	0,03978
Benceno	18,24	0,1154	Metano	2,283	0,04278
n- Butano	14,66	0,1226	Metanol	9,649	0,06702
Dióxido de carbono	3,640	0,04267	Neón	0,2135	0,01709
Monóxido de carbono	1,505	0,03985	Óxido nítrico	1,358	0,02789
Cloro	6,79	0,5622	Nitrógeno	1,408	0,03913
Cloroetano	11,05	0,08651	Dióxido de nitrógeno	5,354	0,04424
Clorometano	7,570	0,06483	Óxido nitroso	3,832	0,04415
Éter etílico	17,61	0,1344	Oxígeno	1,378	0,03183
Etano	5,562	0,0638	Pentano	19,26	0,146
Etanol	12,18	0,08407	Propano	8,779	0,08445
Etilamina	10,74	0,08409	Dióxido de azufre	6,803	0,05636
Freón	10,78	0,0998	Tolueno	24,38	0,1463
Helio	0,03457	0,0237	Agua	5,536	0,03049
Hexano	24,71	0,1735	Xenón	4,250	0,05105
Hidrógeno	0,2476	0,02661			

Figura 4.19. Valores de las constantes de van der Waals para algunas sustancias.

A bajas presiones las moléculas están lo suficientemente separadas como para despreciar las fuerzas de interacción, por otra parte, el volumen que ocupa el gas es lo suficientemente grande como para despreciar el volumen debido a sus moléculas.

El desarrollo de la ecuación de van der Waals muestra que es una ecuación de tercer grado en el volumen molar. Desde su formulación hasta la fecha se han propuesto más de un centenar de ecuaciones de este tipo conocidas como “ecuaciones cúbicas en V ”.

En 1901, Heike Kamerlingh Onnes¹⁵ (1853 – 1926) propuso una ecuación de estado, muy general del tipo

$$p \cdot V^M = RT \left(1 + \frac{B}{V^M} + \frac{C}{V^{M^2}} + \frac{D}{V^{M^3}} + \dots \right) \quad (4 - 39)$$

¹⁵ Físico holandés, durante más de cuarenta años fue Profesor de Física en la Universidad de Leyden, Descubrió la superconductividad de algunas sustancias cuando la temperatura se acerca al cero absoluto. En 1894, fundó el Laboratorio criogénico de Leiden (que hoy lleva su nombre). Estableció los estados de referencia para temperaturas por debajo de los – 183 °C, llamados "*escala de Leiden*". Fue Premio Nobel de Física 1913.



Figura 4.20. H. Kamerling Onnes.

conocida como *ecuación virial*. Los coeficientes B , C , D , ..., son funciones de la temperatura y se denominan segundo, tercer, cuarto, ..., coeficientes viriales. Con el empleo de un número suficiente de términos, puede lograrse que la ecuación (4 – 39) se ajuste a los resultados experimentales tanto como se desee. Si bien originalmente fue una ecuación empírica, se han desarrollado métodos teóricos para calcular los coeficientes viriales basados sobre las fuerzas de atracción y repulsión intermoleculares.

Además de las mencionadas se han propuesto más de un centenar de ecuaciones de estado aplicables a gases reales en distintos intervalos de temperatura y presión.

Bibliografía

- Castellan, G. W., (1987):** *Fisicoquímica*, 2ª Edición, Addison – Weley Iberoamericana, Wilmington.
- Halperin de Destailats, L., (1965):** *Teoría Atómico – Molecular*, EUDEBA, Buenos Aires.
- Katz, M., (2010):** Robert Boyle y el concepto de elemento.
http://www.rlabato.com/isp/qui/boyle_concepto_elemento.pdf
- Katz, M., (2016):** *Temas de Historia de la Química.*, A.Q.A., Buenos Aires.
- Kieffer, W.F., (1963)** *The Mole Concept in Chemistry*, Reinhold Pub, N.Y.
- Laidler, K. J. – Meiser, J. H., (1997):** *Fisicoquímica*, 2ª edición, CECSA, México.
- Nash, L.K., (1950):** *The Atomic-Molecular Theory*, Harvard University Press, Cambridge, Mass.
- Partington, J.R., (1945):** *Historia de la Química*, Espasa - Calpe S. A, Buenos Aires.
- Recoder R., (1948):** *Curso de Introducción a la Química*, C.E.I.P, Buenos Aires.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., (1987):** *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition, McGraw-Hill, New York,
- Walton, A. J., (1983):** *Three phases of matter*. Oxford University Press, New York.

CUESTIONARIO

- 4.1.** Enuncie los postulados de la Teoría Atómica. ¿Cómo puede justificar a partir de estos postulados las leyes de Lavoisier y de Proust? ¿Cómo puede predecirse la ley de las proporciones múltiples?
- 4.2.** ¿Qué establecen las leyes de la combinación en volumen?
- 4.3.** ¿Qué contradicción establece la hipótesis de Berzelius con los postulados de la Teoría Atómica?
- 4.4.** ¿Qué establece la hipótesis de Avogadro?
- 4.5.** ¿Cuál es el concepto clásico de átomo?
- 4.6.** Explique por qué es incorrecto llamar peso atómico a la masa atómica relativa de un elemento.
- 4.7.** ¿Qué entiende por: a) molécula; b) fórmula molecular; c) atomicidad de una sustancia simple?
- 4.8.** ¿En qué modo de agregación es correcto hablar de “moléculas”?
- 4.9.** ¿De qué depende la atomicidad de una sustancia simple?
- 4.10.** ¿Cómo se define masa molecular relativa de una sustancia en la escala química?
- 4.11.** Explique por qué es incorrecto llamar peso molecular a la masa molecular relativa de una sustancia.
- 4.12.** Explique por qué el volumen molar de una sustancia es una propiedad intensiva de la misma.
- 4.13.** ¿Qué representa el Número de Avogadro? ¿De qué depende?
- 4.14.** ¿Cuál es el concepto moderno de mol?
- 4.15.** ¿Cuál es la expresión de la ecuación general de estado de una masa gaseosa ideal?
- 4.16.** ¿De qué depende el valor de la constante universal de los gases?

- 4.17.** ¿A que se llama presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa?
- 4.18.** ¿Qué entiende por fracción molar?
- 4.19.** ¿Cómo expresa la presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa en función de su fracción molar?
- 4.20.** Enuncie los postulados de la teoría cinética de los gases.
- 4.21.** ¿Qué conclusión acerca de la temperatura absoluta puede extraer e la teoría cinética de los gases y de la ecuación $pV = nRT$?
- 4.22.** ¿Cómo puede explicarse la ley de Boyle-Mariotte a partir de la teoría cinética de los gases?
- 4.23.** ¿Cómo puede explicarse la ley de las presiones parciales a partir de la teoría cinética de los gases?
- 4.24.** (Optativo) ¿Cómo puede expresarse la velocidad cuadrática media de una molécula en función de su mol?
- 4.25.** (Optativo) La llamada ley de Graham establece que las velocidades de difusión de los gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus respectivas densidades. Deducirla a partir de los postulados de la teoría cinética de los gases.
- 4.26.** (Optativo) La llamada ley de Amagat establece que el volumen de una mezcla gaseosa es igual a la suma de los volúmenes que ocuparían los distintos gases medidos cada uno a la presión total de la mezcla y a la misma temperatura. Deducirla a partir de los postulados de la teoría cinética de los gases.
- 4.27.** ¿Cuál es la expresión matemática de la ecuación de van der Waals?
- 4.28.** De qué dependen los coeficientes a y b de la ecuación de van der Waals?
- 4.29.** ¿Cuál es la expresión matemática de la ecuación del virial?
- 4.30.** La densidad de uno de los óxidos del nitrógeno en condiciones normales de presión y temperatura (C.N.P.T.) es $4,1085 \text{ g/L}$. En las mismas condiciones la densidad del oxígeno es $1,42904 \text{ g/L}$. Calcular la a molecular relativa del óxido de nitrógeno suponiendo que en C.N.P.T. se comporta idealmente.
- 4.31.** Calcular las masas moleculares relativas de las siguientes sustancias gaseosas: agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), óxido nítrico (NO), amoníaco (NH_3), metano (CH_4), cianuro de hidrógeno (HCN), monóxido de carbono (CO), ozono (O_3), dióxido de nitrógeno (NO_2), metanal (CH_2O) y pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5). Datos: $A_{\text{O}} = 16,0$; $A_{\text{H}} = 1,0$; $A_{\text{N}} = 14,0$ y $A_{\text{C}} = 12,0$.
- 4.32.** ¿Qué entiende por: a) átomo-gramo; b) molécula-gramo; c) número de moles y d) volumen molar?

4.33. Una sustancia conocida vulgarmente con el nombre de éter etílico tiene fórmula molecular $C_4H_{12}O$. Usando los datos de masas atómicas relativas de la Tabla Periódica, calcular la masa molar de esa sustancia y cuantos moles hay en 100 g de la misma.

4.34. La densidad del O_2 en ciertas condiciones es $2,2608 \text{ g/L}$. Calcular el volumen molar del oxígeno en esas condiciones.

4.35. El volumen molar del CO en C.N.P.T. es $22,413 \text{ g/L}$. Suponiendo comportamiento ideal cuál será su volumen molar a 0° C y 380 torr .

4.36. Calcular la masa de una molécula de cada una de las sustancias mencionadas en el ejercicio 4 - 2.

4.37. 200 cm^3 de acetileno en C.N.P.T. tienen una masa de $0,2326 \text{ g}$ a) Calcular su densidad; b) Calcular la masa molecular relativa del acetileno suponiendo comportamiento ideal; c) Cuántas moléculas de acetileno hay en ese volumen.

4.38. Se tienen 5 litros de gas hidrógeno a 127° C y $0,082 \text{ atm}$. Calcular el número de moles y el número de moléculas presentes. (Usar $M_{H_2} = 2,0 \text{ g/mol}$)

4.39. Se tiene una mezcla de nitrógeno y vapor de agua a 20° C en un recipiente y se le agrega un agente desecante. Al cabo de unas horas la presión desciende de 760 torr a 745 torr . a) calcular la fracción molar de cada gas en la mezcla original. b) si el agente desecante aumentó su masa en $0,150 \text{ g}$ y despreciando el volumen del desecante ¿Cuál es el volumen del recipiente?

4.40. Suponiendo que el aire es una mezcla gaseosa ideal constituida por $78,5\%$ en volumen de nitrógeno y $21,5$ en volumen de oxígeno. Calcular la presión parcial que ejerce cada gas cuando la presión atmosférica es 1000 hPa .

4.41. Calcular la presión que ejerce un mol de dióxido de carbono a 0° C cuando ocupa un volumen 2 litros suponiendo que cumple con la ecuación de van der Waals.

4.42. ($a = 3,592 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 0,04267 \text{ L mol}^{-1}$)

¿MOLÉCULAS DE SUSTANCIA SIMPLE CON 960 ÁTOMOS?

Si bien el concepto de atomicidad se debe aplicar a las sustancias en estado gaseoso, se han encontrado sustancias simples cuyas moléculas tienen entre 20 y 960 átomos y que, para una misma especie, las moléculas pueden diferenciarse físicamente entre sí, ya que la interacción entre ellas es mínima. Las sustancias simples que las representan reciben el nombre de *fullerenos*. Estas son una de las formas estables en que se presenta la sustancia carbono. Tienen estructuras esféricas o elipsoidales en las que los átomos están unidos entre sí formando hexágonos o pentágonos. El fullereno de menor número de átomos en su molécula es llamado C₂₀, sus átomos forman 12 pentágonos y ningún hexágono.

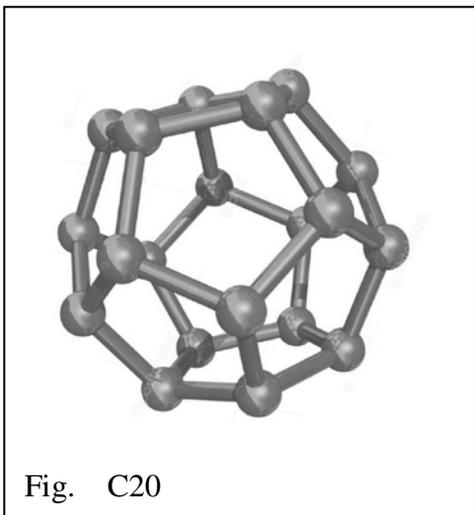


Fig. C₂₀

El fullereno más famoso es el C₆₀, que por su estructura similar a una pelota de fútbol también se lo llama *futboleno*. Tiene una estructura esférica formada por 12 ciclos pentagonales y 20 hexagonales. Como su estructura es idéntica a la cúpula geodésica diseñada por el Arquitecto Richard Buckminster Fuller (1895 – 1983) para la Exposición Universal de Montreal de 1967, también se lo llama Buckminster fullereno o, coloquialmente, *buckybola*. En cambio, el C₇₀ tiene 12 ciclos pentagonales y 25 hexagonales, por lo que su estructura se asemeja más a una pelota de rugby.

Los fullerenos fueron descubiertos en 1985 por Harold Kroto, Profesor de la Universidad de Sussex, Sean O'Brien, Richard Erret Smalley y Robert Curl de la Universidad de Rice, en Texas. Para obtenerlos, hicieron incidir un haz láser sobre grafito. Kroto, Curl y a Smalley recibieron el Premio Nobel de Química 1996.

Luego de su obtención en el Laboratorio, que tuvo una amplia repercusión en la comunidad química internacional, los fullerenos fueron encontrados ampliamente fuera de los laboratorios, por ejemplo, en el hollín de una vela.

En 1990, Donald R. Huffman (nacido en 1935) de la Universidad de Arizona y Wolfgang Krätschmer (nacido en 1942) del Max Planck Institut für Kemphysik de Heidelberg, trabajando en conjunto, desarrollaron la técnica para producir C₆₀ en cantidades mayores de las que se disponía anteriormente, lo que permitió estudiar con detalle sus propiedades físicas y químicas. La técnica que se emplea actualmente consiste en establecer un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito muy próximos, colocados en una atmósfera inerte. Se forma un plasma que, al enfriarse, deja un residuo de hollín, del cual, por una separación cromatográfica adecuada, se pueden obtener varios fullerenos.

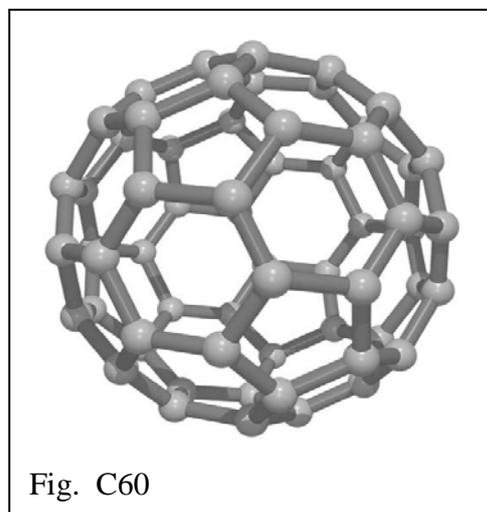


Fig. C₆₀

Por su estructura, son poco solubles, o insolubles en los solventes comunes. Se ha logrado insertar diversas especies químicas en su interior para prevenir que interactúen con un medio dado. Por su similitud con el grafito son poco reactivos aunque se los suele combinar con algunas especies químicas para aumentar su reactividad.

Desde principio de este siglo se han ensayado diversas aplicaciones a la Medicina, ligando a su estructura diversos antibióticos para combatir bacterias resistentes. Inclusive se ha estudiado su posible acción combinada con otras sustancias para atacar determinadas células cancerosas como las del melanoma.

Se ha hecho reaccionar C₆₀ con sustancias alcalinas, cuyos átomos pueden insertarse dentro de la estructura del fullereno. Así, por ejemplo, en el interior de cada C₆₀ se pueden introducir hasta tres átomos de rubidio o de potasio, cada uno de estos átomos cede un electrón al fullereno, quedando como cationes. Los productos así obtenidos muestran una alta superconductividad e incrementan notablemente sus temperaturas críticas cuando son sometidos a presiones altas.

V FÓRMULAS, ECUACIONES Y CÁLCULOS

5.1.- Determinación experimental de la fórmula de una sustancia.

En el capítulo anterior hemos visto que, conociendo la fórmula molecular de una sustancia y las masas atómicas relativas de los elementos que la forman puede calcularse su masa molecular relativa. El conocimiento de la fórmula molecular nos suministra información acerca de la composición de la sustancia. Así, por ejemplo, que la fórmula molecular del agua sea H_2O nos indica que en cada una de sus moléculas hay 2 átomos de hidrógeno y 1 átomo de oxígeno. Por lo tanto, en 1 mol de agua habrá 2 átomogramos de hidrógeno y 1 átomogramo de oxígeno, lo que significa que en 18,0 g de agua hay 2,0 g de elemento hidrógeno y 16,0 g de elemento oxígeno. Los títulos de estos elementos son

$$t_H = \frac{2,0}{18,0} = 0,1111$$

y

$$t_O = \frac{16,0}{18,0} = 0,8889$$

y la composición centesimal del agua es H: 11,11% y O: 88,89%

Frecuentemente se plantea el problema inverso, es decir, establecer la fórmula molecular de una sustancia sobre la base de los datos experimentales de composición centesimal. Para desarrollar el método que le asigna a cada sustancia su fórmula supondremos conocidas las masas atómicas relativas de todos los elementos.

Mediante el análisis químico podemos determinar la composición centesimal de una sustancia. Tomemos como ejemplo una de las sustancias que se obtiene como subproducto de la refinación del petróleo o a partir del gas natural: el etileno. El etileno es un gas a temperaturas y presiones ambientales y es la materia prima para la obtención de un producto muy conocido: el polietileno. Su composición centesimal, determinada por análisis químico es

C: 85,72 %

H: 14,28 %

De los valores tabulados encontramos que 1 átomogramo de carbono es 12,0 g y que 1 átomogramo de hidrógeno es 1,0 g. Con estos datos podemos calcular cuál es la relación entre los átomogramos de los dos elementos en el etileno.

De la composición centesimal deducimos que en 100 g de etileno hay

$$\text{del elemento C : } \frac{85,72\text{g}}{12,0\frac{\text{g}}{\text{atg}}} = 7,14\text{ atg}$$

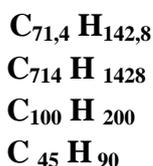
$$\text{del elemento H: } \frac{14,28\text{g}}{1,0\frac{\text{g}}{\text{atg}}} = 14,28\text{ atg}$$

Como en el átomogrammo de cualquier elemento hay N_A átomos, deducimos que por cada 7,14 moles de átomos de carbono hay 14,28 moles de átomos de hidrógeno. Este resultado *no implica que haya fracciones de átomos en la molécula del compuesto, sólo establece una relación entre los números de moles según los cuales los átomos se combinan*. Para indicar esta relación usamos la expresión:



Las expresiones del tipo de la (5 - 1) en las que se indican los números relativos de átomos de cada elemento presentes en una sustancia compuesta, reciben el nombre de *fórmulas empíricas* debido a que resultan de la experimentación.

Las fórmulas empíricas



establecen la misma relación entre los números de moles de átomos de carbono e hidrógeno que la (5 - 1) y por lo tanto son equivalentes a ella. En resumen:

La fórmula empírica de una sustancia es una expresión que indica mediante los símbolos respectivos qué elementos están presentes en ella y mediante subíndices la relación entre los moles de átomos de los distintos elementos que la componen.

De entre todas las fórmulas empíricas equivalentes entre sí, los químicos suelen utilizar aquella en la cual la relación se expresa mediante los *números enteros más pequeños*. Esta fórmula se llama *fórmula mínima* de la sustancia considerada. Para obtener la fórmula mínima a partir de cualquiera de las fórmulas empíricas, basta dividir cada uno de los números de la relación por el más pequeño (o un múltiplo del mismo). Para el caso de nuestro ejemplo, tenemos que para el carbono

$$\frac{7,14}{7,14} = 1$$

y para el hidrógeno
$$\frac{14,28}{7,14} = 2$$

de donde la fórmula mínima del etileno es



o simplemente
$$\text{CH}_2 \quad (5 - 2)$$

Sintetizando:

La fórmula mínima de una sustancia nos da la relación entre los átomos de los elementos que la componen expresada mediante los números enteros más pequeños.

Obtenida la fórmula mínima debemos encontrar la fórmula molecular de la sustancia (*siempre que existan moléculas de dichas sustancias*). La expresión (5 - 2) sólo nos dice que en el etileno la relación entre los números de átomos del carbono e hidrógeno es de 1 a 2. En el estado gaseoso existen moléculas discretas de etileno, pero ¿Cuántos átomos de cada clase hay en una molécula? De la fórmula mínima, observamos que la fórmula molecular del etileno puede ser: CH₂, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, ..., o en forma general



De donde, para conocer la fórmula molecular, se hace necesario evaluar *n* de alguna manera.

La suma de las masas atómicas relativas de todos los elementos indicados en la fórmula mínima, computados cada uno de ellos tantas veces como indique su subíndice nos da la llamada *masa formular relativa*. Para nuestro ejemplo, la masa formular relativa del etileno será

$$m.f.r = 12,0 + 2 \times 1,0 = 14,0$$

y la masa molecular relativa (*Mr*) será *n* veces la masa formular relativa

$$Mr = n \cdot m.f.r \quad (5 - 4)$$

Recordando que los gases reales se comportan como ideales cuando la presión es lo suficientemente baja y la temperatura lo suficientemente alta, puede utilizarse la ecuación de estado del gas ideal (4 - 11) para determinar el valor del mol y por ende la masa molecular relativa. Para nuestro caso, determinamos la densidad del etileno a 0,01 atm y 500 K encontrando que la misma es 0,00683 g/L. Como a esa presión y a esa temperatura el etileno se comporta como gas ideal

$$M = \frac{\delta RT}{p} = \frac{0,00683 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 500 \text{ K}}{0,01 \text{ atm}}$$

$$= 28,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

y, por lo tanto, su masa molecular relativa será 28,0. De donde

$$n = \frac{28,0}{14,0} = 2$$

La fórmula molecular será



Las fórmulas moleculares encontradas a partir de las masas moleculares relativas en el estado gaseoso son *válidas únicamente para ese modo de agregación* ya que no podemos justificar la suposición de que las partículas más pequeñas de líquidos o sólidos sean idénticas a las moléculas en el modo de agregación gaseoso. No obstante ello, se suelen adjudicar a los líquidos y sólidos volátiles las fórmulas moleculares que corresponden a sus moléculas gaseosas. Resumiendo:

La fórmula molecular de una sustancia nos da la composición cualitativa y cuantitativa de las moléculas de la misma. Estrictamente, es aplicable sólo a gases pero por extensión se suelen aplicar a líquidos y sólidos volátiles.

Para líquidos y sólidos no volátiles se emplean sólo las fórmulas mínimas para representar su composición y se utiliza la *masa fórmula-gramo* para indicar la masa de esa sustancia que coincide numéricamente con su masa formular relativa.

Resumiendo:

Para encontrar la fórmula de una sustancia se procede de la siguiente manera:

Se establece su composición centesimal

Se dividen los porcentajes en peso de cada elemento por los respectivos átomogramos obteniéndose así la relación entre los números de átomos presentes en la sustancia.

Se divide cada uno de los números de la relación por el más pequeño (o por un múltiplo entero del mismo) obteniéndose así la fórmula mínima.

De ser posible, se determina la masa molecular relativa de la sustancia al estado gaseoso y se calcula cuántas veces es mayor que la masa formular relativa. A partir de este dato se establece la fórmula molecular de la sustancia.

5.2.- Masa de combinación (equivalente - gramo).

El análisis químico nos permite establecer la relación entre las masas de los distintos elementos presentes en una sustancia compuesta. En la Figura 5 – 1 se muestran las relaciones mutuas de varias masas, arbitrariamente elegidas, de diversos elementos en varios de sus compuestos.

De los datos de la Figura 5 – 1 observamos que, por ejemplo, en el agua 1,0 g de hidrógeno están combinados con 8,0 g de oxígeno. En el metano, por cada 1,0 g de hidrógeno hay 3,0 g de carbono.

Esos 3 g de carbono es la masa que se combina con 8,0 g de oxígeno para dar 11,0 g de dióxido de carbono. Si tomásemos como referencia una cierta masa de un elemento determinado, podríamos establecer cuántos gramos de otros elementos se pueden combinar con esa misma masa patrón. Históricamente se tomó como masa de referencia 1,0 g de hidrógeno. A la masa de cualquier otro elemento que se combina o que sustituye a 1,0 g de hidrógeno en un compuesto dado se la llama *masa de combinación* o *equivalente - gramo* de ese elemento en el compuesto considerado. De la tabla de la Figura 5 – 1 encontramos que la masa de combinación del oxígeno en el agua es 8,0 g, Por lo tanto,

La masa de combinación (o equivalente gramo) de un elemento en un compuesto se define como la masa de ese elemento que se combina o que sustituye a 8,0g de oxígeno o a 1,0g de hidrógeno en la misma.

Masa	Elemento	combinada con	en	fórmula del compuesto
1,0 g	H	8,0 g de O	9,0 g de agua	H ₂ O
		3,0 g de C	4,0 g de metano	CH ₄
		35,5 g de Cl	36,5 g de cloruro de hidrógeno	HCl
		16,0 g de S	17,0 g de sulfuro de hidrógeno	H ₂ S
		4,66 g de N	5,66 g de amoníaco	H ₃ N
		80,0 g de Br	81,0 g de bromuro de hidrógeno	HBr
		127,0 g de I	128,0 g de yoduro de hidrógeno	HI
3,0 g	C	8,0 g de O	11,0 g de dióxido de carbono	CO ₂
		35,5 g de Cl	38,5 g de tetracloruro de carbono	CCl ₄
		16,0 g de S	19,0 g de disulfuro de carbono	CS ₂
		80,0 g de Br	83,0 g de tetrabromuro de carbono	CBr ₄
		127 g de iodo	130,0 g de tetrayoduro de carbono	CI ₄
35,5 g	Cl	8,0 g de O	43,5 g de óxido de dicloro	Cl ₂ O
		3,0 g de C	38,5 g de tetracloruro de carbono	CCl ₄
		16,0 g de S	51,5 g de dicloruro de azufre	SCl ₂
		4,66 g de N	40,16 g de tricloruro de nitrógeno	Cl ₃ N
		80,0 g de Br	115,5 g de cloruro de bromo	BrCl
		127,0g de I	162,5 g de cloruro de iodo	ICl

Figura 5.1. Masas de combinación

5.3.- Ley de los equivalentes.

Sabemos que los elementos pueden combinarse en distintas proporciones formando compuestos distintos. Así, por ejemplo, en el dióxido de azufre hay 8,0g de azufre por cada 8,0g de oxígeno. De donde la masa de combinación del azufre en este compuesto es 8,0g. En el trióxido de azufre, por

cada 8,0g de oxígeno hay 5,33g de azufre, es decir, el equivalente - gramo del azufre en este compuesto es 5,33g. La relación entre los equivalentes – gramo del azufre en los dos compuestos será

$$\frac{8,0g}{5,33g} = 1,5 = \frac{3}{2}$$

Observamos que esta es una relación sencilla. La validez de la ley de las proporciones múltiples permitió extender esta conclusión a otros elementos en distintos compuestos. De allí que se enunció:

“Las masas de combinación de un elemento en compuestos distintos guardan entre sí una relación sencilla”

Si llamamos E_x al equivalente – gramo de un elemento en un determinado compuesto y E'_x al equivalente – gramo de ese mismo elemento en otro compuesto, podemos representar el enunciado anterior mediante la expresión

$$\frac{E_x}{E'_x} = \frac{r}{s} \quad (5 - 5)$$

donde r y s son números enteros y, generalmente, pequeños. Esta ley se conoce como *ley de las equivalentes* y fue descubierta experimentalmente en 1799 por Jeremías Benjamin Richter¹ (1762 – 1807)

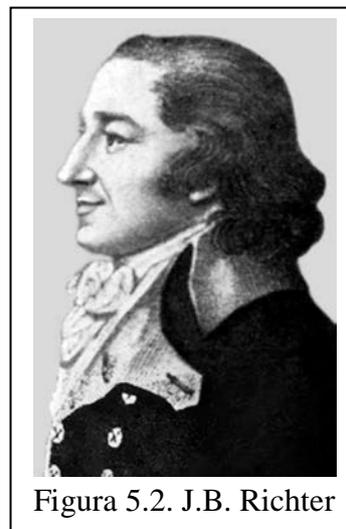


Figura 5.2. J.B. Richter

5.4.- Valencia.

Hemos visto que la masa de combinación del hidrógeno es 1,0g. Como el átomogrammo de hidrógeno es también 1,0g encontramos que

$$\frac{Atg_H}{E_H} = \frac{1,0g}{1,0g} = 1$$

El átomogrammo de oxígeno es 16,0g. Como su masa de combinación es 8,0g

$$\frac{Atg_O}{E_O} = \frac{16,0g}{8,0g} = 2$$

¹ Químico y matemático alemán al que se debe la formulación de la ley de las proporciones recíprocas o ley de Richter. Desde 1794 se desempeñó como oficial de minería en Breslau y en 1800 fue nombrado asesor del departamento de minas y química de la fábrica real de porcelana de Berlín. En el transcurso de sus investigaciones descubrió el elemento metálico indio y determinó el peso equivalente de numerosos ácidos y bases.

Para el caso del azufre cuyo átomogrammo es 32,0g, encontramos que, cuando el equivalente -grammo es 8,0g

$$\frac{Atg_s}{E_s} = \frac{32,0g}{8,0g} = 4$$

y, cuando su masa de combinación es 5,33g

$$\frac{Atg_s}{E'_s} = \frac{32,0g}{5,33g} = 6$$

En la mayoría de los casos se encuentra que la relación entre el átomogrammo de un elemento X y su masa de combinación en un compuesto dado es un número entero y pequeño

$$\frac{Atg_x}{E_x} = z \quad (5 - 6)$$

Este número z se llama *valencia del elemento en el compuesto considerado*. La expresión (5 - 6) constituye una definición *operacional* de valencia. Trataremos de dar alguna interpretación *conceptual* de valencia, aunque su acepción más moderna y ajustada sólo la podremos discutir luego de estudiar el capítulo referente a las uniones químicas.

Observemos que siendo el átomogrammo de hidrógeno igual a su equivalente gramo, la masa de combinación de un elemento en un compuesto indica el número de átomogrammos que se combinan con (o que sustituyen a) un átomogrammo de hidrógeno. Para el caso del oxígeno, este número es $\frac{1}{2}$, es decir, medio átomogrammo de oxígeno se combina con, o puede sustituir a, un átomogrammo de hidrógeno.

En general, el número de átomogrammos de un elemento que se combina con, o que sustituye a, un átomogrammo de hidrógeno es $1/z$, donde z es la valencia del elemento en el compuesto considerado. Por lo tanto, si

$$1/z \text{ átomogrammos de X} \begin{array}{c} \text{se combinan con} \\ \text{—————} \\ \text{sustituyen a} \end{array} 1 \text{ átomogrammo de H}$$

resulta que

$$1 \text{ átomogrammo de X} \begin{array}{c} \text{se combina con} \\ \text{—————} \\ \text{sustituye a} \end{array} z \text{ átomogrammos de H}$$

de donde

$$1 \text{ átomo de X} \begin{array}{c} \text{se combina con} \\ \text{—————} \\ \text{sustituye a} \end{array} z \text{ átomos de H}$$

Por lo tanto, z es el número de átomos de hidrógeno (o de átomos *equivalentes*) con los que un átomo del elemento X puede combinarse. De allí que la valencia se suele definir como la *capacidad de combinación de los átomos de un elemento tomando al hidrógeno como unidad*.

Un mismo elemento puede presentar valencias distintas en compuestos diferentes. El azufre, por ejemplo, actúa con valencia 2 (se dice que es *divalente*) en el sulfuro de hidrógeno (H_2S) donde cada átomo de azufre está unido a dos átomos de hidrógeno, mientras que actúa con valencia 4 (se dice que es *tetravalente*) en el dióxido de azufre (SO_2) donde está unido a 2 átomos de un elemento divalente. En el trióxido de azufre (SO_3) el azufre es hexavalente, ya que cada átomo de azufre está unido a 3 átomos de oxígeno.

Mediante un gran número de determinaciones experimentales se han podido establecer las valencias de todos los elementos en los compuestos conocidos. En la tabla de la Figura 5 – 2 se dan las valencias de algunos elementos. El número indicado en primer término corresponde a la valencia más frecuente, llamada a veces *valencia principal*.

Elemento	Valencias	Elemento	Valencias
H	1	Zn	2
Li	1	Cd	2
Na	1	Hg	2, 1
K	1	Fe	3, 2
Mg	2	Co	3, 2
Ca	2	Ni	2, 3
Sr	2	C	4, 2
Ba	2	Si	4
Al	3	N	3, 5, 4, 2, 1
Cu	2, 1	P	3, 5
Ag	1	O	2
Au	3, 1	S	2, 4, 6
B	3	F	1
Cr	3, 2, 6	Cl	1, 3, 4, 5, 7
Pt	4, 2	Br	1, 3, 5, 7
Mn	2, 3, 4, 6, 7	I	1, 3, 5, 7

Figura 5.3. Valencias de algunos elementos.

Hasta principios de la década del 1960, no se conocían compuestos de los elementos He, Ne, Ar, Xe, Kr, y Rn. Tales elementos eran considerados inertes y se le adjudicaba valencia 0. A partir de 1962 se han obtenido una gran cantidad de compuestos en los que actúan con distintas valencias. Las sustancias simples que representan a esos elementos deben llamarse *gases nobles* y no gases inertes.

El conocimiento de las valencias de los elementos nos permite establecer a priori la fórmula de muchas sustancias compuestas. Por ejemplo, la valencia de F es 1 y la del Na también es 1, luego la fórmula del compuesto binario que formen será NaF. Ésta es, efectivamente, la fórmula mínima de

un sólido blanco no volátil, llamado fluoruro de sodio. Como la valencia del calcio es 2, deducimos que cada átomo de calcio puede combinarse con dos átomos de hidrógeno o de cualquier elemento monovalente, de allí que en principio podamos escribir las fórmulas CaH_2 , CaF_2 , etc. El hecho de que las reglas de valencia nos permitan escribir las fórmulas de una sustancia compuesta *no significa que dicha sustancia exista*. De acuerdo con las reglas de valencia podríamos escribir CaNa_2 para un compuesto inexistente formado por los dos elementos, lo que desde el punto de vista científico sería trivial. La importancia del manejo de las valencias de los distintos elementos radica en la posibilidad de escribir la fórmula de sustancias compuestas que *realmente* existen.

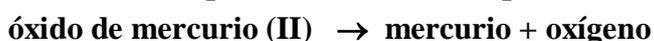
5.5.- Reacciones químicas y ecuaciones químicas.

Las reacciones químicas se suelen agrupar en cinco grandes clases:

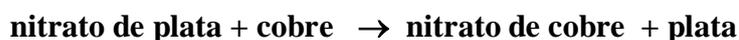
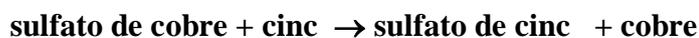
a) **Reacciones de síntesis.** Son todas aquellas transformaciones en las cuales el número de sustancias obtenidas es menor que el número de sustancias iniciales. Cuando todas las sustancias reaccionantes son simples la reacción es de *síntesis total*. Como ejemplos de reacciones de síntesis podemos mencionar:



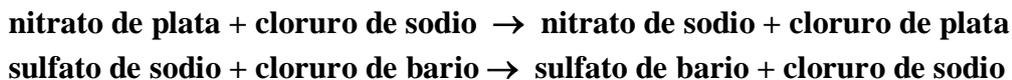
b) **Reacciones de descomposición.** Son aquellas transformaciones en las que a partir de una sustancia compuesta se obtienen dos o más sustancias. Cuando todos los productos obtenidos son sustancias simples, la descomposición es total y el proceso se llama *análisis*. Por ejemplo:



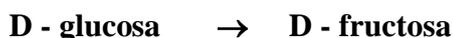
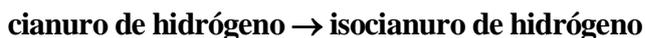
c) **Reacciones de desplazamiento o sustitución.** En estas reacciones, una sustancia simple reacciona con una compuesta liberando como sustancia simple a uno de los elementos que formaba la compuesta. Por ejemplo:



d) **Reacciones de doble descomposición o metátesis.** En ella reaccionan dos sustancias compuestas que intercambian elementos formando dos nuevas sustancias compuestas. Por ejemplo:



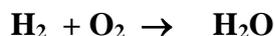
e) **Reagrupamiento interno.** En estas reacciones una sola sustancia se transforma en otra sin que se verifique pérdida o ganancia de materia. Por ejemplo:



Cada uno de estos grupos admite varios sub-grupos que analizaremos más adelante.

Para evitar la tarea tediosa de escribir los nombres de las sustancias actuantes en una reacción química, se las representa de una manera abreviada utilizando las fórmulas de las sustancias que intervienen en el proceso. Este modo de representación constituye una *ecuación química*.

El primer paso para escribir una ecuación química consiste en reemplazar, en la notación abreviada que hemos venido utilizando, los nombres de las sustancias actuantes por sus respectivas fórmulas (moleculares o mínimas). Así por ejemplo, en la reacción de síntesis del agua, escribimos:



Puesto que en toda transformación química la masa de los elementos permanece invariable, el número de átomos de cada elemento debe ser el mismo en cada *miembro* de la ecuación. Por eso, el segundo paso consiste en efectuar un balance de materia de modo de tener las mismas masas de los respectivos elementos en ambos *miembros*. Este balance se llama *ajuste de coeficientes estequiométricos*. Para el caso de nuestro ejemplo, observamos que el número de átomos de oxígeno presentes en una molécula de O_2 es el doble que el número de átomos de oxígeno presentes en una molécula de agua. Por lo tanto, por cada molécula de oxígeno que reaccione se formarán dos moléculas de agua. Ahora bien, para que se formen 2 moléculas de agua se requieren 2 moléculas de hidrógeno. De allí que el balance de materia establezca que se requieren 2 moléculas de hidrógeno por molécula de oxígeno para formar dos moléculas de agua. Esto lo podemos expresar mediante la ecuación:

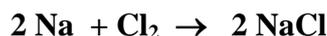


Los coeficientes que preceden a las respectivas fórmulas se llaman *coeficientes estequiométricos*. En la práctica, cuando el coeficiente estequiométrico de una sustancia actuante es 1, se lo suele obviar. Por eso la ecuación anterior puede escribirse.



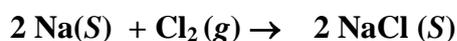
Los coeficientes estequiométricos son factores que *multiplican a toda la fórmula* y no sólo a una parte de ella. Además, en el ajuste de los coeficientes estequiométricos no deben alterarse los sub-índices que aparecen en las fórmulas ya que eso alteraría la naturaleza de las sustancias actuantes.

Por convención, la fórmula molecular de una sustancia representa un *mol* de la misma. El símbolo químico del elemento no sólo representa a un átomo del mismo sino también a un átomogrammo de ese elemento. La fórmula mínima de una sustancia compuesta representa a su masa formular - gramo. Por lo tanto una ecuación del tipo



establece que 2 átomogrammos de sodio reaccionan con 1 mol de cloro para dar 2 masas fórmula - gramo de cloruro de sodio, ya que de estas tres sustancias solo el cloro forma moléculas. El sodio es una sustancia simple que, a temperatura ambiente, es un sólido muy poco volátil y que se representa mediante el símbolo químico del elemento que la forma. El cloruro de sodio es una sustancia compuesta, sólida, no volátil, que se representa mediante su fórmula mínima.

Para diferenciar las sustancias a las que se les puede asignar fórmula molecular de aquellas de las que sólo se puede establecer sus fórmulas mínimas recurriremos a la siguiente convención: Escribiremos los índices (g), (l) y (s) a continuación de las *fórmulas moleculares* de sustancias gaseosas, líquidas o sólidas, mientras que utilizaremos los subíndices (L) y (S) a continuación de las *fórmulas mínimas* de líquidos y sólidos no volátiles. De acuerdo con esta convención para la ecuación que representa la síntesis del cloruro de sodio escribiremos:

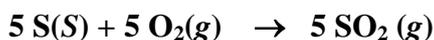
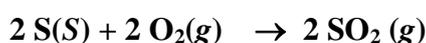


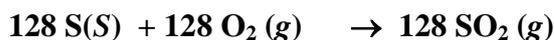
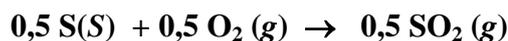
Una ecuación del tipo



debe leerse “1 átomogrammo de azufre reacciona con 1 mol de oxígeno para dar 1 mol de dióxido de azufre”; o lo que es lo mismo, 32,0g de azufre reaccionan con 32,0g de oxígeno para dar 64,0g de dióxido de azufre.

Una ecuación como la (5 - 8) no nos garantiza que al colocar en un recipiente 1 átomogrammo de azufre y 1 mol de oxígeno, cerrarlo y suministrarle la energía necesaria para que la transformación se inicie, reaccionarán completamente. Sólo nos dice que por cada átomogrammo de azufre que reaccione, reaccionará 1 mol de oxígeno y se obtendrá 1 mol de dióxido de azufre. Si la cantidad que efectivamente reacciona es 0,5 átomogrammo de azufre, se consumirán 0,5 mol de oxígeno y sólo se obtendrá 0,5 mol de dióxido de azufre. Por ello, la ecuación química sólo establece la *relación* entre las masas (o los volúmenes) de las sustancias actuantes y las ecuaciones





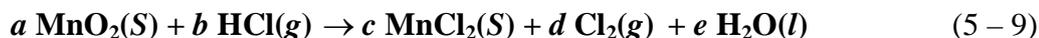
son equivalentes a la (5 – 8) ya que establecen la misma relación entre las masas de las sustancias reaccionantes y los productos de la reacción.

5.6.- Ajuste de coeficientes estequiométricos por el método algebraico.

En algunos casos, los coeficientes estequiométricos de una ecuación química pueden hallarse por tanteo. En otros casos, encontrar los coeficientes por simple inspección no es tan sencillo. Es por eso que se emplean varios métodos para establecer los coeficientes estequiométricos de una ecuación química. El llamado *método algebraico* es un método de aplicación general mediante el cual se encuentran los coeficientes resolviendo un sistema de ecuaciones algebraicas. Tomemos como ejemplo la reacción del dióxido de manganeso (MnO_2) con cloruro de hidrógeno (HCl) donde se obtiene cloruro de manganeso (MnCl_2), cloro (Cl_2) y agua (H_2O). Como primer paso escribimos



la ecuación química será una expresión del tipo



donde debemos hallar los coeficientes estequiométricos a , b , c , d y e . Para ello haremos un balance de materia para cada elemento.

Para que el número de átomogramos de Mn sea el mismo en ambos miembros deberá ser

$$a = c \quad (5 - 10)$$

para que el número de átomogramos de O sea el mismo en ambos miembros deberá ser

$$2a = e \quad (5 - 11)$$

el balance de materia para el elemento hidrógeno da

$$b = 2e \quad (5 - 12)$$

y para el elemento cloro

$$b = 2c + 2d \quad (5 - 13)$$

Como las ecuaciones (5 - 10), (5 - 11), (5 - 12) y (5 - 13) se tienen que satisfacer simultáneamente, podemos establecer con ellas un sistema de 4 ecuaciones con 5 incógnitas. Un sistema de ecuaciones se puede resolver si el número de incógnitas es menor o igual al número de ecuaciones. Por

lo tanto para resolver nuestro sistema debemos darle un valor arbitrario a una de las incógnitas. Por ejemplo, podemos hacer

$$a = 1 \quad (5 - 14)$$

con lo que el sistema original se reduce a

$$c = 1$$

$$e = 2$$

$$2e = b$$

$$2c + 2d = b$$

resolviendo se encuentra

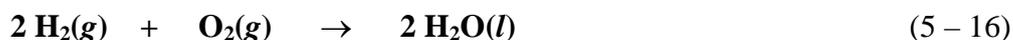
$$b = 4; c = 1; d = 1 \text{ y } e = 2 \quad (5 - 15)$$

los que reemplazados en la ecuación (5 - 9) dan



5.7.- Estequiometría.

Las ecuaciones químicas suministran una información cuantitativa acerca de las relaciones entre las masas de las sustancias actuantes en una reacción química. A partir de ellas pueden establecerse relaciones de volúmenes, número de moles, número de partículas, etc. Las relaciones de este tipo, determinadas mediante las fórmulas de las sustancias y las ecuaciones químicas correspondientes a las transformaciones en la que las sustancias intervienen reciben el nombre de *Estequiometría*. Analicemos toda la información que nos suministra la ecuación:



2 moles de H₂ reaccionan con 1 mol de O₂ dando 2 moles de H₂O



Si suponemos que el H_2 y el O_2 se comportan como gases ideales, sus volúmenes molares podrán calcularse a partir de la ecuación de estado del gas ideal. Para hallar el volumen molar del H_2O líquida, tendremos que multiplicar su densidad por la masa del mol.

Esta información nos permite resolver una gran cantidad de problemas *estequiométricos*.

Ejemplo: 5.1.

¿Cuántos moles de hidrógeno pueden reaccionar con 6 moles de oxígeno? ¿Cuántos moles de agua se obtienen?

De la ecuación (5 -16) deducimos que

con **1 mol de O_2** \rightarrow **2 mol de H_2**

con **6 mol de O_2** $x = \frac{2 \text{ mol de } \text{H}_2 \times 6 \text{ mol de } \text{O}_2}{1 \text{ mol de } \text{O}_2} = 12 \text{ mol de } \text{H}_2$

Si a partir de **1 mol de O_2** \rightarrow **2 mol de H_2**

a partir de **6 mol de O_2** $\rightarrow x = \frac{2 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O} \times 6 \text{ mol de } \text{O}_2}{1 \text{ mol de } \text{O}_2} = 12 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}$

Ejemplo 5.2.

¿Cuántos gramos de oxígeno reaccionan con 40,0 g de hidrógeno? ¿Cuántos gramos de agua se obtienen?

De la ecuación (5 – 16) deducimos que

Con **4,0 g de H_2** \rightarrow **32,0 g de O_2**

con **40,0 g de H_2** $\rightarrow x = \frac{32,0 \text{ g} \times 40,0 \text{ g}}{4,0 \text{ g}} = 320 \text{ g de } \text{O}_2$

A partir de **4,0 g de H_2** \rightarrow **36,0 g de H_2O**

a partir de **40,0 g de H_2**

$x = \frac{36,0 \text{ g} \times 40,0 \text{ g}}{4,0 \text{ g}} = 360 \text{ g de } \text{H}_2\text{O}$

Ejemplo 5.3.

¿Cuántas moléculas de O_2 reaccionan con $6,02 \times 10^{24}$ moléculas de H_2 ? ¿Cuántas moléculas de agua se forman?

De la ecuación (5 – 16) deducimos que

Con $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de $H_2 \rightarrow 3,01 \times 10^{23}$ moléculas de O_2

Con $6,02 \times 10^{24}$ moléculas de $H_2 \rightarrow x = 3,01 \times 10^{24}$ moléculas de O_2

A partir de $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de $H_2 \rightarrow 6,02 \times 10^{23}$ moléculas de H_2O

a partir de $6,02 \times 10^{24}$ moléculas de $H_2 \rightarrow x = 6,02 \times 10^{24}$ moléculas de H_2O

Ejemplo 5.4.

¿Qué volumen de hidrógeno (en C.N.P.T.) reacciona con 2,24 litros de O_2 (en C.N.P.T.)? ¿Qué volumen de agua líquida se obtiene en condiciones normales? La densidad del agua líquida en C.N.P.T. es $1,0 \text{ g/cm}^3$.

En C.N.P.T. el volumen molar del H_2 y del O_2 es $22,4 \text{ L/mol}$ y el volumen molar del agua líquida será

$$V_{H_2O(l)}^M = 1,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 18,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Por lo tanto

con $22,4 \text{ L de } O_2 \rightarrow 44,8 \text{ L de } H_2$

con $2,24 \text{ L de } O_2 \rightarrow 4,48 \text{ L de } H_2$

A partir de $22,4 \text{ L de } O_2 \rightarrow 2 \times 18,0 \text{ cm}^3 \text{ de } H_2O$

a partir de $22,4 \text{ L de } O_2 \rightarrow 3,60 \text{ cm}^3 \text{ de } H_2O$

Para resolver cualquier problema estequiométrico debe, en primer lugar, escribirse la ecuación con los respectivos coeficientes. A partir de la misma, pueden encontrarse las cantidades buscadas mediante la aplicación de las reglas de tres simples apropiadas. Se recomienda resolver todos los ejercicios del cuestionario adjunto.

5.8.- La Nomenclatura IUPAC de sustancias simples y compuestos binarios de hidrógeno u oxígeno.

En los casos de las sustancias que hasta ahora hemos mencionado, hemos utilizado sus nombres triviales, agua, hidrógeno, oxígeno, etc. Sin embargo, el empleo de nombres triviales puede dar lugar a confusiones ya no son pocos los casos en que dos sustancias diferentes se nombran de la misma manera o que una misma sustancia se llama de dos o más formas distintas. Es por ello que la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (I.U.P.A.C.) ha establecido ciertas reglas de Nomenclatura Química las que, en forma periódica se van revisando y actualizando. Si bien estas reglas no son obligatorias en sentido estricto, es recomendable ceñirse a ellas e ir prescindiendo de formas o sistemas de nomenclaturas triviales o antiguas.

Daremos algunas de las reglas que permiten escribir y nombrar los compuestos inorgánicos según las normas de la I.U.P.A.C., pero indicando al lado, siempre que sea posible, otras nomenclaturas todavía arraigadas aunque ya en desuso que aparecen en algunos textos científicos.

A) Sustancias simples

Las sustancias simples están constituidas por un sólo elemento. Las que, en condiciones ambientales, son gases o fases condensadas fácilmente volatilizables se nombran anteponiendo al nombre del elemento que la forman un prefijo griego que indique cuántos átomos de ese elemento hay en la molécula cuando ésta se encuentra en la fase gaseosa. En la Tabla 5.4. se dan algunos ejemplos

Fórmula molecular	Nombre trivial	Nombre sistemático
H ₂	hidrógeno	dihidrógeno
F ₂	flúor	diflúor
Cl ₂	cloro	dicloro
Br ₂	bromo	dibromo
I ₂	yodo	diyodo
N ₂	nitrógeno	dinitrógeno
O ₂	oxígeno	dioxígeno
O ₃	ozono	trioxígeno
S ₈	azufre λ	ciclo-octaazufre
S _n	azufre μ	poliazufre
P ₄	fósforo blanco	tetrafósforo
D ₂	deuterio ²	dideuterio
T ₂	tritio ³	ditritio
Hg	mercurio	mercurio
He	helio	helio

² Es una variedad de hidrógeno en la que la masa de sus átomos son prácticamente el doble que la de los átomos de hidrógeno comunes.

³ Es una variedad de hidrógeno en la que la masa de sus átomos son prácticamente el triple que la de los átomos de hidrógeno comunes.

Ne	neón	neón
Ar	argón	argón
Kr	kriptón	kriptón
Xe	xenón	xenón
Rn	radón	radón

Tabla 5.4. Nombres triviales y sistemáticos de algunas sustancias simples.

Existen muchas sustancias simples que son poco o nada volátiles debido a que sus átomos están enlazados formando enormes redes. Entre estas se encuentran los metales y otras sustancias como el grafito, el diamante, el silicio, etc. Estas sustancias se representan mediante el símbolo del elemento que las forman y su nombre es el mismo que el del elemento.

B. Combinaciones binarias del hidrógeno.

Las sustancias compuestas derivadas de la combinación del hidrógeno con los demás elementos se nombran de diferentes maneras según el hidrógeno esté combinado con elementos cuyas sustancias simples sean metales o no metales.

B1. Combinación de hidrógeno con no metales

Dada la secuencia de elementos cuyas sustancias simples son no metales de la Tabla 5.5.

B	Si	C	Sb	As	P	N	H	Te	Se	S	At	I	Br	Cl	O	F
---	----	---	----	----	---	---	----------	----	----	---	----	---	----	----	---	---

Tabla 5.5. Elementos cuyas sustancias simples son no metales.

Las fórmulas de los compuestos binarios del hidrógeno con cualquiera de ellos se escriben de la siguiente manera:

B.1.1. Si el elemento está a la izquierda del hidrógeno, el símbolo del hidrógeno se escribe a la derecha. Por ejemplo: BH_3 , B_2H_6 , CH_4 , PH_3 , NH_3

B.1.2. Si el elemento está a la derecha del hidrógeno, el símbolo del hidrógeno se escribe a la izquierda. Por ejemplo: H_2Te , HI , HBr , H_2O , H_2F_2

Fórmula molecular	Nombre común	Nombre sistemático
BH ₃	borano	trihidruro de boro
B ₂ H ₆	diborano	hexahidruro de diboro
SiH ₄	silano	tetrahidruro de silicio
SbH ₃	estibina	trihidruro de antimonio
AsH ₃	arsina	trihidruro de arsénico
PH ₃	fosfina	trihidruro de fósforo
NH ₃	amoníaco	trihidruro de nitrógeno
N ₂ H ₄	hidracina	tetrahidruro de dinitrógeno

Tabla 5.6. Nombres triviales y sistemáticos de compuestos binarios de hidrógeno y elementos no metálicos.

Todos los compuestos binarios como los del párrafo B.1.1 se nombran anteponiendo un prefijo de raíz griega que indique cuántos átomos de hidrógeno hay en la molécula e “hidruro de” al nombre del otro elemento no metálico (Si hay más de un átomo de éste, se indica con un prefijo de raíz griega su cantidad) En la Tabla 5.6. se dan algunos ejemplos de compuestos binarios del hidrógeno con elementos cuyas sustancias simples son no metales de estas características

En todos los compuestos binarios como los del párrafo B.1.2. se escribe el nombre de dicho elemento reemplazando la última letra por “uro”⁴ seguido de “de hidrógeno”. (Si hay más de un átomo de hidrógeno, se indica con un prefijo de raíz griega su cantidad) En la Tabla 5.7. se dan algunos ejemplos de compuestos binarios del hidrógeno con elementos cuyas sustancias simples son no metales de estas características

Fórmula molecular	Nombre común de la sustancia en solución acuosa	Nombre sistemático
H ₂ Te	ácido teluhídrico	teluuro de dihidrógeno
H ₂ Se	ácido selenhídrico	seleniuro de dihidrógeno
H ₂ S	ácido sulfhídrico	sulfuro de dihidrógeno
HI	ácido yodhídrico	yoduro de hidrógeno
HBr	ácido bromhídrico	bromuro de hidrógeno
HCl	ácido clorhídrico	cloruro de hidrógeno
HF	ácido fluorhídrico	fluoruro de hidrógeno
H ₂ O ₂	agua oxigenada	dióxido de dihidrógeno

Tabla 5.7. Nombres triviales y sistemáticos de compuestos binarios de hidrógeno y elementos no metálicos.

⁴ Son excepciones los compuestos binarios de azufre que se llaman sulfuros y los de oxígeno que se llaman óxidos.

B2. Combinación de hidrógeno con metales

En las fórmulas de los compuestos binarios de hidrógeno con elementos cuyas sustancias simples sean metales, el hidrógeno se escribe siempre a la derecha del elemento metálico. Estos compuestos binarios se nombran anteponiendo las palabras “hidruro de” al nombre del elemento metálico. Si hay más de un átomo de hidrógeno por átomo de elemento metálico se indica con el respectivo prefijo de raíz griega. En la Tabla 5.8., se dan algunos ejemplos de compuestos binarios de hidrógeno y elementos metálicos.

Fórmula mínima	Nombre común	Nombre sistemático
LiH	hidruro de litio	hidruro de litio
NaH	hidruro de sodio	hidruro de sodio
KH	hidruro de potasio	hidruro de potasio
RbH	hidruro de rubidio	hidruro de rubidio
CsH	hidruro de cesio	hidruro de cesio
BeH₂	hidruro de berilio	dihidruro de berilio
MgH₂	hidruro de magnesio	dihidruro de magnesio
CaH₂	hidruro de calcio	dihidruro de calcio
BaH₂	hidruro de bario	dihidruro de bario
AlH₃	hidruro de aluminio	trihidruro de aluminio
GaH₃	hidruro de galio	trihidruro de galio
GeH₄	hidruro de germanio	tetrahidruro de germanio
SnH₄	hidruro de estaño	tetrahidruro de estaño
PbH₄	hidruro de plomo	tetrahidruro de plomo
UH₃	hidruro de uranio	trihidruro de uranio

Tabla 5.8. Nombres triviales y sistemáticos de compuestos binarios de hidrógeno y elementos metálicos.

C: Compuestos binarios con oxígeno

Los compuestos binarios que contienen oxígeno se llaman, en general, *óxidos*. En las fórmulas (moleculares o mínimas) de estos compuestos el símbolo del oxígeno va siempre a la derecha. Por ejemplo, CaO, H₂O, Fe₂O₃, SiO₂, etc. En general se nombran como “óxido de” seguido del nombre del elemento con el cual están combinados. Más allá de los nombres triviales se recomiendan dos nomenclaturas sistemáticas.

Si se conoce la fórmula del óxido pueden usarse los llamados *nombres estequiométricos* donde se anteponen prefijos griegos que indican cuántos átomos de un elemento hay por cada átomo del otro. Aquí se pueden emplear los prefijos *hemi* (medio) o *sesqui* (uno y medio).

Fórmula (mínima o molecular)	Nombre estequiométrico	Nomenclatura de Stock	Nomenclatura antigua
FeO	monóxido de hierro	óxido de hierro(II)	óxido ferroso
Fe ₂ O ₃	sesquióxido de hierro (trióxido de dihierro)	óxido de hierro (III)	óxido férrico
Cu ₂ O	óxido de dicobre	óxido de cobre (I)	óxido cuproso
CuO	monóxido de cobre	óxido de cobre (II)	óxido cúprico
CrO	monóxido de cromo	óxido de cromo(II)	óxido cromoso
Cr ₂ O ₃	sesquióxido de cromo (trióxido de dicromo)	óxido de cromo (III)	óxido crómico
CrO ₃	trióxido de cromo	óxido de cromo (VI)	anhídrido crómico
PtO ₂	dióxido de platino	óxido de platino (IV)	óxido platínico
N ₂ O	hemioóxido de nitrógeno óxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno (I)	óxido nitroso
NO	monóxido de nitrógeno	óxido de nitrógeno (II)	óxido nítrico
N ₂ O ₃	sesquióxido de nitrógeno trióxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno (III)	anhídrido nitroso
NO ₂	dióxido de nitrógeno	óxido de nitrógeno (IV)	dióxido de nitrógeno
N ₂ O ₅	pentaóxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno (V)	anhídrido nítrico
SO ₂	dióxido de azufre	óxido de azufre (IV)	anhídrido sulfuroso
SO ₃	trióxido de azufre	óxido de azufre (VI)	anhídrido sulfúrico
Cl ₂ O	hemioóxido de cloro	óxido de cloro (I)	anhídrido hipocloroso
Cl ₂ O ₇	heptaóxido de dicloro	óxido de cloro (VII)	anhídrido perclórico
CO ₂	dióxido de carbono	óxido de carbono (IV)	anhídrido carbónico
Al ₂ O ₃	sesquióxido de aluminio	óxido de aluminio (III)	alúmina

Tabla 5.9. Nombres triviales y sistemáticos de óxidos

Si se conoce la masa de combinación o valencia del otro elemento en el óxido se puede emplear el llamado *método de Stock*, en el cual la valencia del elemento combinado con el oxígeno se indica en números romanos y entre paréntesis inmediatamente después del nombre ⁵. En la Tabla 5.9., se dan algunos ejemplos de nomenclatura de óxidos

⁵ Existe un sistema alternativo al de Stock, igualmente aplicable llamado de Ewens - Basset utilizado en ciertos óxidos metálicos caracterizados por que las partículas que los forman tienen carga eléctrica. En este método, en lugar de la valencia se indica entre paréntesis la carga total de la partícula asociada al oxígeno.

Bibliografía

Atkins, P., Jones, L., Laverman, L., (2016): *Chemical Principles. The Quest for Insight*, 7th. Edition, W. H. Freeman, New York.

Atkins, P., (2015): *Chemistry: A Very Short Introduction*, Oxford University Press. Oxford.

Babor, J - Ibarz Aznárez, J.A.,(1958): *Química General Moderna*, 6a. Edición, Editorial Marín S.A, Barcelona.

Beltrán F.F., (1980): *Fórmulas Químicas Razonadas*, Editorial Plus Ultra, Bs. Aires.

Brescia, F - Arents, J. - Meislich, H. - Turk, A., (1971): *Fundamentos de Química*, C.E.C.S.A, México.

Bylikin, S., (2015): *Introduction to Chemistry: Chemical formulae, equations, gas laws and stoichiometric Calculations*, Kindle edition.

Garriz, A. - Chamizo, J.A., (1994): *Química*. Addison - Wesley Iberoamericana, Wilmington.

Hill, J.W., Kolb, D. K., (1999): *Química para el nuevo milenio*, 8ª edición, Prentice – Hall, México.

Peterson, W. R.,(1996): *Formulación y Nomenclatura Química Inorgánica*, EDUNSA, 16a. Edición, Barcelona.

CUESTIONARIO

5. 1. ¿A qué se llama fórmula empírica de una sustancia?
5. 2. ¿A que se llama fórmula molecular de una sustancia?
5. 3. ¿A que se llama masa formular relativa?
5. 4. En los textos encontramos como fórmula de la sal de mesa: NaCl. ¿Es ésta una fórmula mínima o molecular? Justifique su respuesta.
5. 5. ¿Qué entiende por masa de combinación o equivalente - gramo?
5. 6. Enuncie la ley de los equivalentes.
5. 7. ¿Cuál es la definición operacional de valencia?
5. 8. ¿En qué consiste una reacción de síntesis?
5. 9. ¿A qué se llama análisis?
5. 10. ¿Qué es una reacción de desplazamiento?
5. 11. ¿Qué es la metátesis?
5. 12. ¿Cuándo una reacción química se dice de desplazamiento interno?
5. 13. ¿Qué entiende por ecuación química?
5. 14. La fórmula molecular del dióxido de carbono es CO_2 . Sabiendo que $A_C = 12,0$ y $A_O = 16,0$; Indicar cuántos átomos, átomogramos y gramos de cada elemento hay en una molécula y en un mol de esa sustancia y cuál es la composición centesimal de la misma.
5. 15. El acetileno es un gas que se obtiene adicionando agua al carburo de calcio y que se usa como combustible en las llamadas “lámparas de carburo” y en los “sopletes de acetileno” y tiene fórmula molecular C_2H_2 . Calcular a) Su composición centesimal; b) La masa de elemento C combinada con 1 gramo de elemento hidrógeno (Ley de Proust).
5. 16. El etano es un producto que se obtiene por licuación fraccionada del gas natural y que es la materia prima para la obtención de etileno (el cual se usa para elaborar polietileno). Su fórmula molecular es C_2H_6 . Calcular a) Su composición centesimal; b) La masa de elemento C combinada con 1 gramo de elemento hidrógeno (Ley de Proust).
5. 17. A partir de los resultados obtenidos en los dos ejercicios anteriores verifique el cumplimiento de la ley de las proporciones múltiples (Ley de Dalton).

5. 18. La sal de mesa es una sustancia compuesta no volátil. El análisis elemental indica que contiene 60,7% del elemento cloro y 39,3 % de elemento sodio. Sabiendo que $A_{Cl} = 35,5$ y $A_{Na} = 23,0$ y que no existen moléculas de sal al estado gaseoso, calcule su fórmula mínima.

5. 19. El benceno es una sustancia que tiene la misma composición centesimal que el acetileno. Es un líquido que tiene un punto de ebullición de 80,1 °C. La densidad del vapor a 227 °C y 0,1 atm es 0,1901 g / litro. usando los datos del ejercicio 5.2 y suponiendo que en esas condiciones el vapor de benceno se comporta como gas ideal calcular a) su fórmula molecular; b) la fórmula molecular del acetileno sabiendo que en esas mismas condiciones su densidad es 1/3 de la del vapor de benceno.

5. 20. La composición centesimal del óxido de sodio es Na: 74,19% O: 25,81% Sabiendo que $A_{Na} = 23,0$ y $A_{O} = 16,0$ calcular a) la fórmula mínima del compuesto b) la masa de combinación del sodio en el mismo.

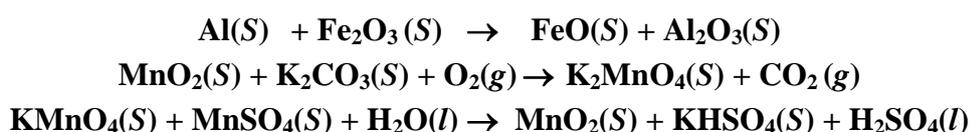
5. 21. Se conocen dos compuestos formados por hierro y oxígeno en los cuales los porcentajes de oxígeno son 22,28 y 30,075 respectivamente. Verificar el cumplimiento de la ley de los equivalentes para el hierro.

5. 22. Calcule la valencia del hierro en los dos compuestos del ejercicio anterior.

5. 23. A partir de los datos de la figura 5 -2, escriba las fórmulas mínimas de los compuestos que forma el oxígeno con Li, Na, K, Ca, Sr, Ba y Al

5. 24. A partir de los datos de la Figura 5 -2 escriba las fórmulas mínimas de los compuestos que forma el hidrógeno con Si, N, P, S , Cl, Br, I. (Usar la valencia principal)

5. 25. Ajustar por el método algebraico, los coeficientes estequiométricos de las siguientes ecuaciones:



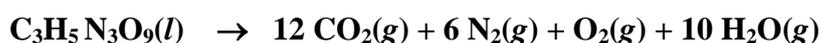
5. 26. El carbonato de calcio es un sólido blanco cuya composición centesimal es Ca = 40,06%, C = 11,99 % y O = 47,95. A 900° C y 1,017 atm. Se descompone dando dióxido de carbono y óxido de calcio. Calcular a) la fórmula mínima del carbonato de calcio b) la masa de combinación del calcio en el óxido de calcio sabiendo que su fórmula mínima es CaO c) cuántos litros de CO₂ medidos en esas condiciones, se formarán por descomposición completa de 10,01g de carbonato de calcio. $A_{Ca} = 40,1$ $A_C = 12,0$ $A_O = 16,0$

5. 27. Unir mediante flechas:

$2\text{AgNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}$	
$2 \text{C}_2\text{H}_2 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Síntesis
$\text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HCl}_{(g)}$	Síntesis completa
$2 \text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{NaNO}_3$	Descomposición
$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	
$\text{HgO} \rightarrow 2 \text{Hg} + \text{O}_2$	Análisis
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (galactosa)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (glucosa)}$	Desplazamiento
$\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3$	Doble descomposición
$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$	
	Reordenamiento interno

5. 28. Como combustible propulsor de cohetes se utiliza una mezcla de dimetilhidracina asimétrica ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que al reaccionar forman $\text{CO}_2(g)$, $\text{N}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(g)$; a) Escriba la ecuación correspondiente ajustando los coeficientes por el método algebraico b) Calcule cuántos gramos de peróxido de hidrógeno se requieren para que reaccionen completamente 6,0 g de dimetil hidracina asimétrica y cuántos moles de N_2 se formarán c) ¿Qué volumen ocupará esa masa de N_2 a 927°C y 1 atm ? d) Cuántas moléculas de CO_2 se formarán?

5. 29. La nitroglicerina es un líquido que explota por percusión formando únicamente productos gaseosos. La ecuación correspondiente es



Suponiendo que la explosión ocurre a 927°C y 1 atm . ¿Qué volumen de gases se producirán por la detonación de 45,4g de nitroglicerina? (Suponer comportamiento ideal de los gases)

5. 30. El llamado isooctano es una sustancia de fórmula molecular C_8H_{18} . Cuando se quema totalmente con suficiente cantidad de oxígeno, produce $\text{CO}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(g)$. Calcular cuántos gramos, moles moléculas y litros de CO_2 (medidos a 527°C y 1 atm) se producirán en la combustión completa de 11,40 g de isooctano.

5. 31. Cuando las sustancias reaccionantes no se encuentran en las proporciones que indica la ecuación química correspondiente, al cabo de la misma sobrará algún reactante. En estos casos la sustancia que reacciona completamente se llama *reactivo limitante*, dado que la cantidad de productos que se formen dependerá de la cantidad de este reactivo que se encuentre originalmente, cuando toda esta sustancia haya reaccionado no se pueden formar más productos. Las demás sustancias reaccionantes que se encuentran relativamente en exceso respecto al reactivo limitante se llaman *reactivos excedentes*.

5. 32. A temperaturas elevadas el azufre reacciona con el hierro formando una sustancia compuesta llamada sulfuro de hierro (II). La reacción transcurre según



Si se intenta hacer reaccionar 7,62 g de Fe con 8,67 g de S, calcular a) cuál de los dos reactantes es el reactivo limitante; b) qué masa de FeS se forma y c) cuántos gramos de reactivo excedente quedan al final de la reacción.

5. 33. En un recipiente que contiene 7,0g de H₂ y 14,0g de O₂ se hace saltar una chispa eléctrica que provoca la formación de H₂O. Una de las sustancias reaccionantes, lo hace completamente ¿Cuál sobra? ¿Cuántos moles, gramos y moléculas sobran?

5. 34. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: a) bromuro de hidrógeno; b) hidruro de cesio; c) seleniuro de hidrógeno; d) estibina; e) ácido sulfhídrico; f) cloruro de hidrógeno; g) tetrahidruro de estaño; h) fosfina.

5. 35. Indique los nombres de los siguientes compuestos: a) H₂Te; b) HI; c) NH₃; d) CuH; e) CaH₂; f) LiH; g) AlH₃; h) HF.

5. 36. Indique cuales de los siguientes nombres son correctos y cuales no:

a) Cloruro de hidrógeno; b) hidruro de flúor; c) fosfuro de hidrógeno; d) hidruro de litio; e) hidruro de oxígeno.

5. 37. Indique los nombres estequiométricos y de Stock de los siguiente compuestos:

a) SiO₂; b) CdO; c) PbO₂; d) Na₂O; e) CaO; f) GeO₂; g) MnO₂.

VI TERMOQUÍMICA

6.1.- Introducción.

Cuando el hombre primitivo descubrió que podía reproducir el fuego por fricción de ramas secas o mediante las chispas producidas por el choque de dos trozos de pedernal, dio uno de los pasos más importantes en el desarrollo de la civilización. Aprender a hacer fuego le sirvió para protegerse del frío, para la cocción de sus alimentos, tanto para espantar animales peligrosos como para iluminarse de noche. De modo que puede decirse, sin exagerar, que el manejo del fuego elevó al hombre sobre su primitivo status de animal.

Todos los textos religiosos de la Antigüedad, le confieren al fuego un carácter sagrado o divino. Según la mitología griega, el fuego fue robado a los dioses por Prometeo. Como castigo, Zeus lo mandó encadenar desnudo a un pilar en las montañas del Cáucaso donde un ávido buitre le iba arrancando trozos de hígado durante el día, provocándole un dolor que no tenía fin ya que cada noche el hígado le volvía a crecer hasta su tamaño normal. Aún Aristóteles, despojado de toda connotación mítica o religiosa lo consideró uno de los cuatro elementos constituyentes de toda la materia.

Transcurrieron muchos siglos sin que el hombre supiera a ciencia cierta qué es el fuego. Sin embargo, aprendió a controlarlo y utilizarlo como fuente de calor.

Si bien se sabía desde antaño que el calor dilata los cuerpos, fue Galileo Galilei quien en 1603 aprovechó por primera vez esa característica para inventar el termómetro. Ya hemos comentado en el capítulo anterior los trabajos del Gran Duque de Toscana Fernando II y de Gabriel Daniel Fahrenheit en el desarrollo de los termómetros de mercurio y las escalas de temperaturas, tanto la escala Fahrenheit como la escala Celsius y la escala del gas ideal.

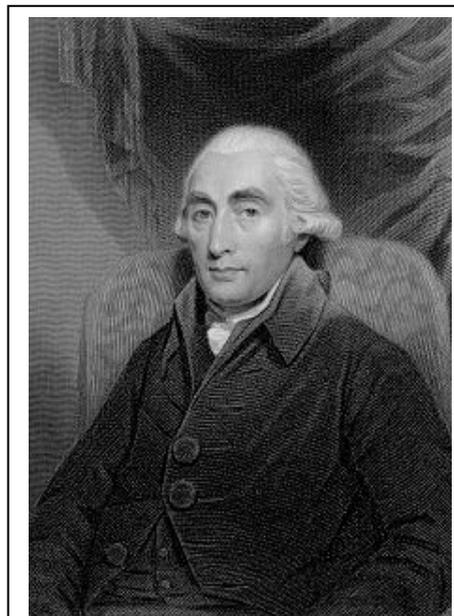


Figura 6.1. J. Black

El primer trabajo científico que estableció una distinción entre calor y temperatura fue realizado, en 1760, por Joseph Black¹. Utilizando una fuente constante de calor comprobó que varias sustancias expuestas durante el mismo tiempo a la acción del calor alcanzaban temperaturas diferentes. Así, por ejemplo, para elevar en 1 grado Celsius la temperatura de 1g de hierro se necesitaba tres veces más calor que para aumentar en 1 grado Celsius la temperatura de 1 g de plomo. Demostró además que al calentar un trozo de hielo, su temperatura no varía mientras el mismo funde y que lo mismo ocurre cuando el agua hierve.

En 1782, James Watt² desarrolló en la Universidad de Glasgow su máquina de vapor y con ello se intensificaron los estudios para determinar la naturaleza del calor. Para esa época existían dos teorías: Una de ellas consideraba que el calor es una *sustancia* que se transmitía de una sustancia material a otra. Esa sustancia fue llamada *calórico*. Se suponía que cuando se calentaba un recipiente con agua, al quemar carbón, su calórico pasaba a la llama, de la llama pasaba al recipiente y del recipiente al agua. Cuando el agua se llenaba de calórico, hervía transformándose en vapor. La otra teoría suponía que el calor era una forma de vibración. Esta idea fue desarrollada en 1798, por Benjamin Thompson, Conde de Rumford. Thompson servó que en el taladrado de los cañones en Baviera se producía mucho calor³. Al inspeccionar la limpieza de los mismos encontró experimentalmente que el calor generado por la fricción continua de la baqueta durante tres horas permitía hervir dieciocho libras de agua. Dado que no se quemaba ningún combustible, estimó que el calor debería ser una vibración producida e intensificada por la fricción mecánica. Al año siguiente Sir Humpry Davy⁴ ideó un dispositivo que permitía la fricción de dos trozos de hielo que no estaban directamente en contacto de modo que el supuesto *calórico* no pudiese transmitirse. No obstante ello, parte del hielo fundió, lo que lo llevó a enunciar que el calor no era algo material sino una vibración.

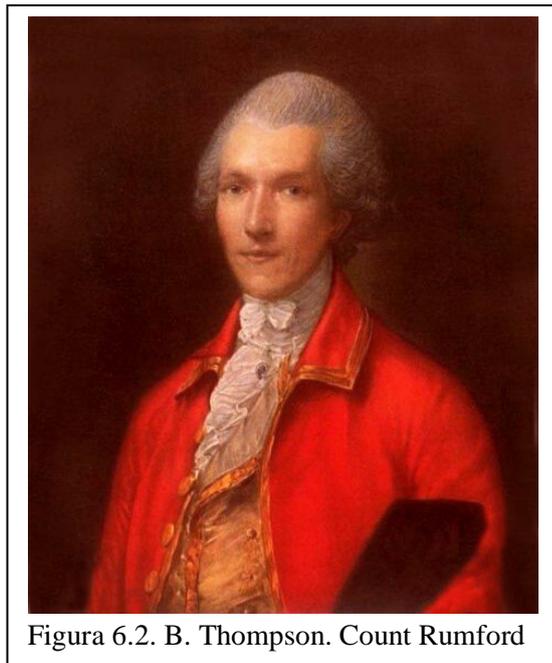


Figura 6.2. B. Thompson. Count Rumford

¹ Joseph Black (1722 – 1799) Médico y Profesor de Química de la Universidad de Edimburgh. Investigó las propiedades del dióxido de carbono, Se especializó en el estudio de la influencia del calor sobre los metales, estableciendo una clara distinción entre calor y temperatura. Introdujo la magnitud *calor específico* para cada sustancia y el *calor latente* (hoy *calor de transición*) asociado a los cambios en el modo de agregación de las sustancias.

² James Watt (1736 – 1839) Mecánico de la Universidad de Glasgow, discípulo de Joseph Black perfeccionó la rudimentaria máquina a vapor de Newcomen haciéndola rentable.

³ Benjamin Thompson, Count Rumford (1753 – 1814) “Heat is a Form of Motion: An Experiment in Boring Cannon”. *Philosophical Transactions* (vol. 88), 1798.

⁴ Humpry Davy (1778 – 1829). Uno de los químicos más hábiles de Inglaterra de esa época. Descubrió el efecto hilarante y anestésico del óxido nitroso. Mediante procesos de electrólisis descubrió el sodio, el potasio, el calcio y el estroncio. Inventó la lámpara que usan hasta el día de hoy los mineros. Fue presidente de la Royal Society.

Entre 1820 y 1840 científicos como Jean-Baptiste Joseph Fourier⁵ y Nicholas-Léonard Sadi Carnot⁶ estudiaron el comportamiento del calor en las máquinas de vapor dando el fundamento teórico al funcionamiento de las mismas. Hoy en día Sadi Carnot es considerado el precursor de la Termodinámica. Sin embargo, los trabajos más importantes en la dilucidación de la naturaleza del calor fueron realizados por James Prescott Joule⁷.

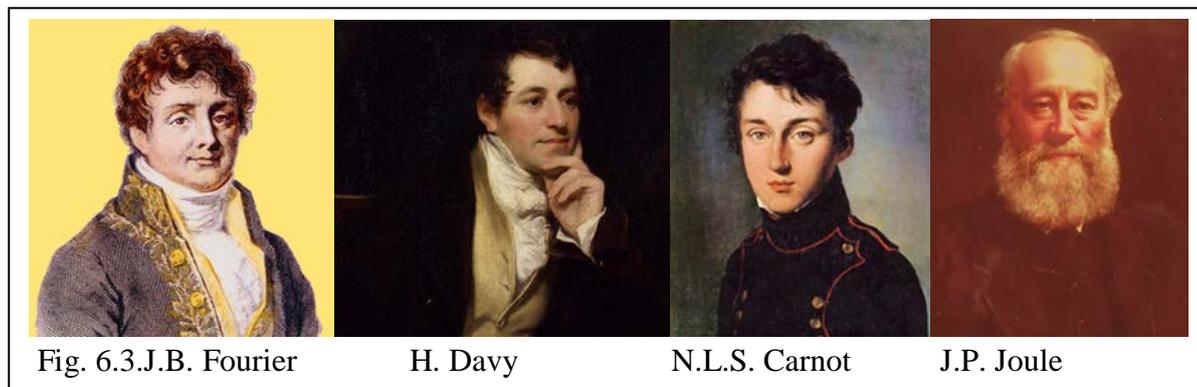


Fig. 6.3.J.B. Fourier

H. Davy

N.L.S. Carnot

J.P. Joule

Durante más de treinta y cinco años, Joule realizó cuidadosos experimentos. Calentó agua y mercurio por agitación de un sistema de paletas vinculados a un sistema que permitía medir el trabajo mecánico de esa agitación, midió el calor producido por acción de una corriente eléctrica, calentó aire ejerciendo un trabajo de compresión, y otros ensayos, en todos ellos calculó cuánto trabajo se había realizado con el sistema y cuánto calor se había producido. Como resultado experimental encontró que una cantidad determinada de trabajo, cualquiera sea su naturaleza, produce siempre un equivalente en calor. La relación entre el trabajo realizado y el calor producido se llama *equivalente mecánico del calor*. Como el trabajo se podía convertir en calor, consideró a este último como una forma de *energía* puesto que en griego *enérgeia* significa “que contiene trabajo”. Dado que la electricidad, el magnetismo y el movimiento pueden generar trabajo, se los consideró también formas de energía. Esto llevaría a Julius Robert Mayer⁸, en 1842, a establecer la equivalencia entre calor y trabajo propiciando que ambos son manifestaciones diferentes de la energía. Cinco años más tarde Hermann von Helmholtz⁹ enunciaría la llamada *Ley de la conservación de la energía* en los siguientes términos: “Es posible cambiar la forma de la energía pero no se la puede crear ni destruir”

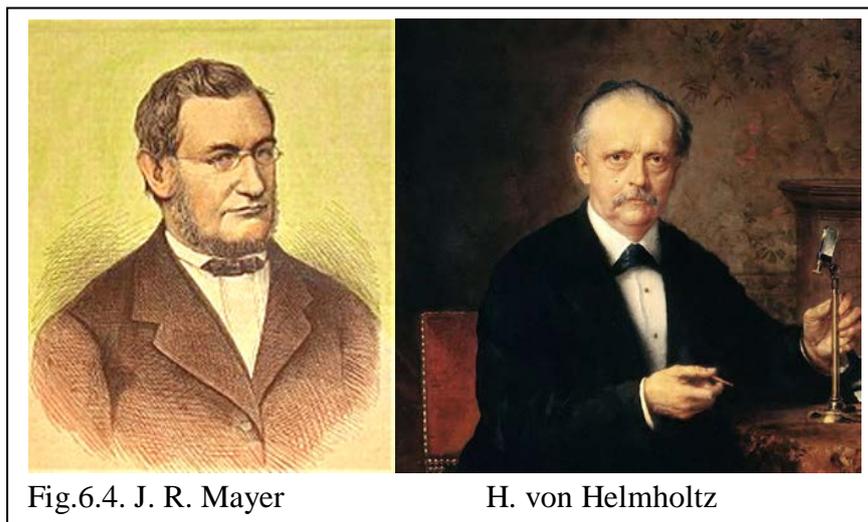
⁵ Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768 – 1830) Notable matemático y físico francés entre cuyas contribuciones pueden mencionarse las ecuaciones que permiten transformar series discontinuas en funciones continuas y la ecuación que establece el flujo de una magnitud a través de una superficie bajo condiciones estacionarias.

⁶ Nicholas-Léonard Sadi Carnot (1796 – 1832) Ingeniero militar francés, se ocupó de estudiar el rendimiento de las máquinas de vapor.

⁷ James Prescott Joule (1818 – 1891) Propietario de una cervecería de Salford (Escocia), fue alumno de Dalton. Dedicó más de veinte años a encontrar la relación entre las unidades de calor y las de trabajo.

⁸ Julius Robert Mayer (1814 – 1878) *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur* Annalen der Chemie und Pharmacie, **43**, 233 (1842) En esta obra, Mayer estableció por primera vez el principio de la conservación de la energía extendido a sistemas que intercambian calor y/o trabajo con el medio que lo rodea.

⁹ Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821 – 1894). Médico alemán considerado uno de los padres de la Termodinámica. Sin conocer el trabajo de Mayer, publicó, en 1847, el principio de la conservación de la energía exten-



Obviamente, en esta concepción el calor tiene las dimensiones de una energía y la consideraremos como tal, aunque haciendo la salvedad de que no puede almacenarse en los cuerpos como calor sino como otras formas de energía (energía interna, energía potencial gravitatoria, energía eléctrica, etc.). Se suele decir que trabajo y calor son "energías de transferencia". El trabajo es energía que se transfiere en función de un vínculo mecánico y el calor es energía que se transfiere en función de una diferencia de temperaturas.

6.2.- El calor como energía en transformación.

Para explicar el proceso mediante el cual se logra espontáneamente el equilibrio térmico entre dos cuerpos, decimos que se transfiere calor del cuerpo que está a mayor temperatura al que se encuentra a la temperatura menor. Además, de los experimentos de Joule y otros científicos y de lo expuesto en la parte final del párrafo anterior, consideraremos que el calor es una forma de energía.

El calor se puede transmitir de tres formas:

Por *conducción*. Si en un material homogéneo se establece un gradiente de temperaturas puede ocurrir que el calor se transfiera sin que se produzca un desplazamiento observable de materia. Esta forma de transmisión se denomina "*conducción molecular*" o, simplemente, *conducción*. Este mecanismo de transmisión se verifica fundamentalmente en sustancias puras isótropas que se encuentran como única forma cristalina en el estado sólido¹⁰.

dido a sistemas que intercambian calor y/o trabajo con su medio exterior, que es una forma del Primer Principio de la Termodinámica. Al conocer el trabajo de Mayer, le reconoció en ser el primero en enunciarlo.

¹⁰ En muchos textos se dice que la conducción, como transmisión de calor sin movimiento de materia, se verifica en materiales "sólidos". Si se establece un gradiente de temperaturas constante en una aleación — por ejemplo en una varilla de Au - Cu — al cabo de un cierto tiempo se observa que las concentraciones de los componentes son diferentes en los puntos en los que las temperaturas son distintas.

Por *convección*. Esta forma de transmisión se caracteriza por el hecho de que la transferencia de calor debido al gradiente de temperaturas va acompañada de un movimiento de materia en el mismo sentido de la transferencia calórica. Se verifica tanto en soluciones como en sistemas heterogéneos en los que, al menos, una fase es fluida.

Por *radiación*. En este caso, la transmisión de calor se propaga asociada a las ondas electromagnéticas. En tanto la radiación se propaga en el vacío, no se transforma en calor. Sólo lo hace al ser *absorbida* por algún cuerpo. Únicamente en este caso ocurre la transformación y es cuantitativa. Ni la radiación reflejada ni la transmitida por los cuerpos, se manifiestan como calor.

Los tres mecanismos mencionados son independientes entre sí y muy a menudo actúan en paralelo. La conducción – convección y la radiación se pueden estudiar separadamente y sumar sus efectos cuando son importantes. En términos muy generales, la radiación se vuelve importante a temperaturas elevadas y es independiente de las circunstancias en las que se produce la conducción o la convección.

Imaginemos un sistema formado por 1 kg de hielo a 0° C y 1 atm. Si la temperatura del medio ambiente es mayor, se produce una transferencia de calor desde el medio exterior hacia el sistema a través de la superficie que lo separa. Mientras se transfiere calor a través de esa superficie, en el sistema se produce la fusión del hielo. Notemos que el calor transferido sólo aparece en la frontera del sistema y *durante* la transformación. La transferencia de calor puede evidenciarse por una disminución en la temperatura del medio ambiente (*un efecto en el medio exterior*). Supongamos que producida la fusión, la temperatura del medio ambiente alcance el 0° C, el sistema consistirá entonces en 1 kg de agua a 0° C y 1 atm en equilibrio con su medio ambiente y en ese estado de equilibrio no se evidencia ninguna transferencia de calor. Ahora bien, ¿podríamos afirmar que 1 kg de agua a 0° C y 1 atm tiene mayor *cantidad de calor* que 1 kg de hielo en las mismas condiciones? Intuitivamente, nuestra respuesta es: no. Se puede demostrar mediante razonamientos teóricos que es incorrecto hablar de *cantidad de calor* de un sistema o de *contenido calórico* de un sistema. Al decir que un sistema *absorbe* calor o *cede* calor, no nos referimos a que la cantidad de calor del mismo aumenta o disminuye sino, simplemente, que a través de la frontera que lo separa del medio exterior se transfiere energía en forma de calor en uno u otro sentido.

Las consideraciones expuestas nos llevan a la siguiente definición:

Calor es aquella forma de energía que se transfiere a través de la superficie de un sistema, durante una transformación, en virtud de una diferencia de temperaturas entre el sistema y su medio exterior en el sentido de las temperaturas decrecientes.

Siendo el calor una forma particular de energía, sus dimensiones serán la de ella. En el Sistema Internacional la unidad de calor es el joule (J).

6.3.- El calor como método de transferencia de energía.

Muchos autores contemporáneos consideran que existen dos únicas formas de energía: energía cinética (ya sea de traslación, rotación o vibración) y energía potencial (eléctrica, magnética, gravitacional, superficial, etc.). Mientras que la energía potencial que un sistema posee se debe factores externos, por ejemplo, su ubicación en un campo eléctrico, magnético, gravitacional, etc. existe una forma de energía que depende exclusivamente de la constitución del sistema y es la que puede intercambiar energía con su medio exterior a través de un reordenamiento interno de sus átomos moléculas o iones. Este tipo de energía es energía química y no parece tener mucho que ver con las formas tradicionales de energía potencial. Mientras que las distintas formas de energía potencial se suponen “acumuladas” en el sistema, el calor (y, como veremos más adelante, las distintas formas de trabajo) no está “contenido” en el sistema. Es por ello, que muchos autores se refieren al calor no como una “forma de energía” sino como un “método de transferencia de energía”.

6.4.- Calor y temperatura.

La dependencia entre la energía que intercambia un sistema como calor y la variación de temperaturas que sufre se encuentra experimentalmente. Si un sistema formado por m kg de sustancia pura que se encuentra a una temperatura t absorbe la cantidad infinitesimal de δQ joules y si, como resultado de ese proceso, no sufre cambios en el modo de agregación, en su estructura cristalina o alguna reacción química, elevará su temperatura hasta un cierto valor $t + dt$. Podemos decir entonces que el calor que se transfiere desde el medio ambiente es utilizado totalmente por el sistema para incrementar su temperatura. Este tipo de calor se suele llamar usualmente *calor sensible* ya que se detecta por una variación de la temperatura del sistema.

La dependencia entre el calor sensible intercambiado y la variación de temperaturas del sistema está dada por

$$\delta Q = c m dt$$

donde c es un coeficiente de proporcionalidad. Para un intervalo finito de temperaturas, el calor Q intercambiado vendrá dado por

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c m dt$$

En muchos casos, si la variación de temperaturas no es demasiado grande, la expresión anterior se puede reemplazar por

$$Q = \bar{c} m (t_2 - t_1) \quad (6 - 1)$$

El coeficiente \bar{c} se llama *calor específico medio* entre las temperaturas t_1 y t_2 y su valor depende de la naturaleza de la sustancia, de su estructura cristalina o modo de agregación, del intervalo de temperaturas y del tipo de transformación.

De la ecuación (6 - 1) se deduce que

$$\bar{c} = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)} \quad (6 - 2)$$

como $t_2 - t_1 = T_2 - T_1$, la ecuación (6 - 2) puede escribirse

$$\bar{c} = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \quad (6 - 3)$$

De las ecuaciones (6 - 2) o (6 - 3) se deduce que el calor específico medio de una sustancia, en un intervalo de temperaturas y para una transformación dada, coincide numéricamente con el calor que se le debe suministrar a la unidad de masa para que incremente su temperatura en 1 grado. En el Sistema Internacional Q se expresa en joule, la masa en kg y la variación de temperatura en K . Por lo tanto, el calor específico medio se expresa en $\text{joule} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Para una sustancia en un modo de agregación dado y a una presión dada, c es sólo función de la temperatura.

La dependencia de c con la temperatura puede hallarse planteando una ecuación empírica del tipo

$$c = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots \quad (6 - 4)$$

Determinando los valores de c a varias temperaturas se encuentran los valores de los coeficientes $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ en el intervalo térmico ensayado. A partir de la ecuación (6 - 4) puede calcularse el calor específico a cualquier temperatura T en ese intervalo y a la presión considerada.

Problema 6.1.

El calor específico del CaCO_3 entre 0°C y 800°C viene dado por

$$c = 0,8234 + 4,975 \times 10^{-2} T + 1,287 \times 10^{-8} T^2 \quad (\text{en } J K^{-1} g^{-1})$$

Calcular cuántos kilojoules absorben 100 g de CaCO_3 cuando incrementan su temperatura desde $350 K$ hasta $550 K$

Solución:

A partir de

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c m dt$$

es

$$Q = \int_{350^{\circ}\text{C}}^{550^{\circ}\text{C}} (0,8234 + 4,975 \times 10^{-2} T + 1,287 \times 10^8 T^{-2}) \times 100 dT = 13835,4 kJ$$

6.5.- La caloría.

Siendo el calor una manifestación de la energía o una forma de transferir energía, es lógico que se lo exprese en *joule*, *erg* o *kgm*. Sin embargo, durante el siglo XIX, el desconocimiento de la naturaleza del calor llevó a definir una unidad empírica que aún hoy se utiliza: la *caloría*. La *caloría* (*cal*) se define como el calor que requiere absorber 1 g de agua para incrementar su temperatura en 1 grado (de 14,5° C a 15,5° C) y bajo una presión constante de 1 atm. Un múltiplo muy usado de la *caloría* es la *kilocaloría* (*kcal*)¹¹. Por definición

$$1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal} \tag{6 - 5}$$

Resulta evidente que la *kilocaloría* es el calor que requiere 1kg de agua para incrementar su temperatura de 14,5° C a 15,5° C.

De las definiciones de *caloría* y *kilocaloría* se deduce que el calor específico medio del agua entre 14,5° C y 15,5° C es

$$\bar{c}_{H_2O} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} = 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}} \tag{6 - 6}$$

De la Tabla de la Figura 6.5. se desprende que la variación del calor específico del agua entre 0° C y 100° C a la presión de 1 atm no es muy grande y suponerlo constante en ese intervalo es una aproximación que afecta de error a la tercera cifra decimal.

t °C	c (cal / g °C)	t °C	c (cal / g °C)
0	1,00934	50	0,99778
10	1,00187	60	0,99872
15	1,00000	70	1,00003
20	0,99855	80	1,00165
30	0,99756	90	1,00357
40	0,99734	100	1,00574

Figura 6.5. Valores del calor específico del agua entre 0 y 100° C a 1 atm.

En la Tabla de la Figura 6.6. se dan los calores específicos medios de algunas sustancias a 1atm. Observamos que en la mayoría de los casos los valores son mucho menores que el del agua.

¹¹ En nutrición se suele emplear el símbolo *Cal* para identificar a la *kilocaloría* lo que suele provocar alguna confusión al leer el valor calórico de los alimentos o la composición de las dietas.

En 1819 Pierre Louis Dulong¹² y Alexis Thérèse Petit¹³ encontraron una relación conocida como *Regla de Dulong y Petit* según la cual el producto del calor específico de cada sustancia simple sólida y su masa atómica relativa tiene aproximadamente el mismo valor (alrededor de 6).

La Regla de Dulong y Petit sirvió, durante el siglo XIX, para dilucidar la masa atómica relativa de algunos elementos.

Sustancia	c (cal/g °C)	Sustancia	c (cal/°C)
Bi	0,0294	Ni	0,105
Au	0,031	Mn	0,107
Os	0,0311	Fe	0,108
Ir	0,0323	Cr	0,11
Pb	0,0324	V	0,115
Hg	0,033	Cl ₂	0,116
W	0,034	Ar	0,125
Ce	0,042	F ₂	0,182
Sb	0,050	K	0,192
Sn(b)	0,052	CO ₂ (g)	0,210
Br ₂	0,052	Al	0,217
Cd	0,055	O ₂	0,218
Ca	0,055	NO(g)	0,232
Ag	0,0558	Mg	0,246
Pd	0,059	CO (g)	0,246
Sn(g)	0,059	N ₂	0,247
Mo	0,065	Na	0,295
Ba	0,068	Be	0,397
Zr	0,068	H ₂ O (s)	0,505
Ge	0,074	NH ₃ (g)	0,520
Ga	0,079	CH ₄ (g)	0,717
Cu	0,0921	Li	0,837
Zn	0,0925	He	1,25
Co	0,100	H ₂	3,34

Figura 6.6. Valores del calor específico medio entre 15 y 25° C de algunas sustancias a 1 atm.

¹² Pierre Louis Dulong (1785 – 1838). Médico y físico, fue ayudante de Claude-Louis Berthollet y en 1820 profesor de Física en la Escuela Politécnica de París. En 1830 fue nombrado Director de la misma.

¹³ Alexis Thérèse Petit (1791 – 1820). Físico francés. En 1818 publicó trabajos calculando la eficiencia de las máquinas térmicas. Fue Profesor en la Escuela Politécnica de París donde trabajó con P. L. Dulong en la determinación de los calores específicos de los sólidos.

Problema 6.2.

Sabiendo que las masas atómicas relativas del Bi, Cd y Fe son respectivamente 209,0; 112,4 y 55,9 y utilizando los calores específicos dados en la Tabla de la Figura 6.2., constatar la Regla de Dulong y Petit

Solución:

Para el bismuto es $209,0 \times 0,0294 = 6,14$

Para el cadmio es $112,4 \times 0,055 = 6,18$

Para el hierro es $55,9 \times 0,108 = 6,04$

6.6.- Capacidad calorífica y calor específico.

Se define la capacidad calorífica (C) de un cuerpo formado por una *sustancia pura* como el producto de su masa por su calor específica.

$$C = cm \quad (6 - 7)$$

Si el cuerpo es un sistema heterogéneo formado por masas m_A, m_B, \dots, m_i de sustancias A, B, \dots, I que no reaccionan químicamente entre sí. La capacidad calorífica de ese sistema es una propiedad aditiva y

$$C = c_A m_A + c_B m_B + \dots + c_i m_i \quad (6 - 8)$$

6.7.- Calor de transición.

En algunos casos, el calor que intercambia una sustancia puede provocar un cambio en su estructura cristalina o en su modo de agregación. Experimentalmente se comprueba que, si la presión se mantiene constante, las transiciones antes mencionadas ocurren sin que la temperatura varíe, es decir a temperatura constante.

Para fundir una masa de hielo, debemos suministrarle calor. La energía entregada de esa manera no modifica la temperatura del sistema sino que provoca un cambio en el modo de agregación. Recíprocamente, cuando una masa de agua solidifica a presión constante, cede calor a su medio ambiente sin modificar su temperatura. Si bien en ambos casos se evidencian variaciones de temperaturas en el medio ambiente, no ocurre lo mismo con el sistema. La energía puesta en juego por la unidad de masa de una sustancia durante una transición se llama usualmente *calor latente* de la transición considerada. La expresión “calor latente” fue empleada para diferenciarla del “calor sensible”, es decir, del calor que se evidencia por una variación de temperaturas del sistema. Esta denominación no es muy apropiada y resultaría, más apropiado llamarlo *calor específico de transición*.

En nuestra exposición identificaremos los modos de agregación sólido, líquido y gaseoso de una sustancia mediante los números 1, 2 y 3. De este modo, para indicar que una sustancia sufre, por ejemplo, una transición sólido a líquido escribiremos 1,2 como subíndices de las magnitudes que varían durante la misma.

Transición sólido - líquido. Para que una sustancia funda a presión y temperatura constantes debe absorber calor. Se encuentra experimentalmente que el calor absorbido es proporcional a la masa.

$$Q_{1,2} = L_{1,2}m \quad (6 - 9)$$

$L_{1,2}$ se llama usualmente *calor latente de fusión* a la presión y temperatura consideradas. De la expresión (6 - 9) resulta

$$L_{1,2} = \frac{Q_{1,2}}{m} \quad (6 - 10)$$

Es decir, el calor latente de fusión de una sustancia, mide el calor que debe absorber la unidad de masa de esa sustancia para fundir isobárica e isotérmicamente. Si $Q_{1,2}$ se expresa en calorías y m en gramos, $L_{1,2}$ se expresará en *cal/g*.

El calor latente de fusión de una sustancia depende de su naturaleza, de la presión y de la temperatura. Sin embargo, para un rango de presiones moderado, la dependencia del calor latente de fusión con la temperatura es despreciable y puede considerárselo, en primera aproximación, constante.

Transición líquido - vapor. Para que una cierta masa m de sustancia líquida se vaporice a presión y temperatura constantes debe absorber calor. Se encuentra experimentalmente que

$$Q_{2,3} = L_{2,3}m \quad (6 - 11)$$

donde $L_{2,3}$ es el calor latente de vaporización. De la ecuación (6 - 11) resulta que

$$L_{2,3} = \frac{Q_{2,3}}{m} \quad (6 - 12)$$

Por lo tanto, el calor latente de vaporización mide el calor que debe absorber la unidad de masa de una sustancia líquida para vaporizarse isobárica e isotérmicamente. El calor latente de vaporización de una sustancia también depende de su naturaleza de la presión y la temperatura.

Ejemplo 6.1.

Para el agua $L_{2,3}$ a 20° C y 1 atm es 549 cal/g a 100° C y 1 atm es 537 cal/g y disminuye al aumentar la temperatura y la presión hasta hacerse cero a 374,2° C y 218,4 atm.

Transición sólido - vapor. De la misma manera que hemos definido los calores latentes de fusión y vaporización se define el calor latente de volatilización

$$L_{1,3} = \frac{Q_{1,3}}{m} \quad (6 - 13)$$

es decir, el calor latente de volatilización mide el calor que debe absorber la unidad de masa de un sólido para volatilizarse a presión y temperatura constantes.

De la misma manera que hemos definido los calores latentes de transición podemos definir los *calores molares de transición* ($\Delta H_{i,j}$) mediante la expresión general

$$\Delta H_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{n} \quad (6 - 14)$$

donde n es el número de moles que sufren la transición. $\Delta H_{i,j}$, que también se denomina *entalpía molar de transición*, mide el calor que intercambia 1 mol de sustancia al producirse la transición considerada a presión y temperatura constantes. La relación entre $\Delta H_{i,j}$ y $L_{i,j}$ está dada por

$$\Delta H_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{m / M} = L_{i,j} M \quad (6 - 15)$$

Si $L_{i,j}$ se expresa en *cal/g* y M en *g/mol* $\Delta H_{i,j}$ se expresará en *cal/mol*.

6.8.- Convención de signos.

Cuando un sistema absorbe calor “sensible” incrementa su temperatura. De la ecuación (6 - 1) deducimos que ese calor es positivo. En cambio, cuando un sistema cede calor “sensible”, su temperatura disminuye. En este caso t_2 es menor que t_1 y Q resulta negativo. Para mantener la coherencia, convenimos en *adjudicarle signo positivo al calor absorbido por el sistema en cualquier transformación y signo negativo al calor cedido por el mismo en cualquier transformación (física, química o nuclear)*.

6.9.- Leyes de la Calorimetría.

Recibe el nombre de *Calorimetría*, el conjunto de todas aquellas técnicas destinadas a medir el calor intercambiado por un sistema en cualquier transformación.

Como resultado de la experimentación se encuentra que:

Cuando existe intercambio de calor entre dos cuerpos (o dos sistemas) la suma de los calores recibidos por uno es igual a la suma de los calores cedidos por el otro, siempre que el conjunto permanezca aislado. Dicho de otra manera, si en un sistema térmicamente aislado se produce un intercambio de calor entre los cuerpos que lo forman, la suma algebraica de los calores intercambiados es nula.

Este enunciado se puede sintetizar

$$\sum Q_i = 0 \quad (6 - 16)$$

La ecuación (6 - 16) constituye la expresión matemática del llamado *Principio de la conservación del calor*.

Como una consecuencia del Principio de la conservación del calor puede enunciarse la siguiente ley:

El calor involucrado en una transformación tiene el mismo valor absoluto pero signo contrario al intercambiado en la transformación inversa.

Esta ley fue encontrada experimentalmente por Lavoisier y Laplace y es aplicable a cualquier transformación.

Ejemplo 6.2.

Para vaporizar 1g de agua a 100° C y 1 atm, esa masa requiere absorber 537,0 cal y en la condensación de 1g de vapor de agua en las mismas condiciones de presión y temperatura se liberan 537,0 cal.

6.10.- Determinaciones calorimétricas. Calorímetro de las mezclas.

Uno de los dispositivos usados habitualmente en el laboratorio y en el aula es el llamado *calorímetro de las mezclas*, (Figura 6.7.). Este dispositivo consta de un vaso de masa pequeña, que puede ser de vidrio con caras internas espejadas o de hojalata pulida, colocado dentro de un recipiente adiabático — usualmente de espuma de poliuretano — de tal manera que entre ambos recipientes quede una cámara de aire que es un buen aislante térmico. En el interior del vaso se agrega una masa líquida, generalmente de agua, y el sistema tiene una abertura que permite la introducción de un termómetro y de un agitador.

Si la diferencia de temperaturas entre el interior del vaso y el ambiente no es muy grande, el sistema se puede considerar adiabático. Si se introduce dentro del calorímetro un cuerpo de capacidad calorífica C que se encuentre a la temperatura t distinta a la temperatura del interior t_c ,

se cierra rápidamente la tapa aislando térmicamente el sistema habrá un intercambio de calor entre el cuerpo introducido y los constituyentes del calorímetro (el vaso, el agua, el agitador, el termómetro, etc.). Como consecuencia de ese intercambio de calor, la temperatura del sistema se irá modificando hasta alcanzar el equilibrio térmico a una cierta temperatura t_f que se registra con el termómetro. Para acelerar este proceso de alcanzar el equilibrio térmico se utiliza el agitador.

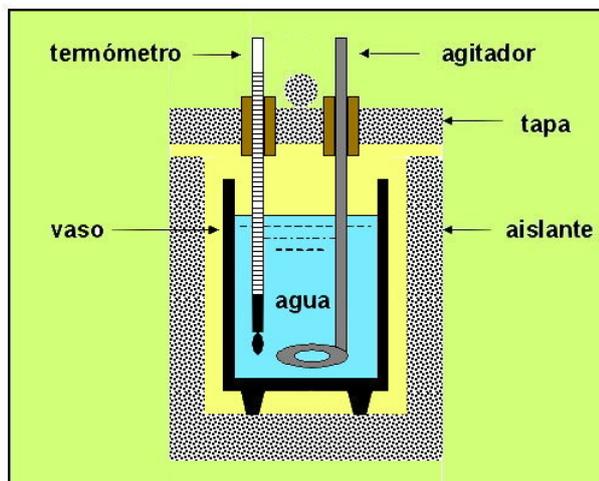


Figura 6.7. Calorímetro de las mezclas.

Al considerar que el sistema es aislado, es válido aplicar el principio de la conservación del calor

$$\sum Q_i = 0 \tag{6 - 16}$$

Para simplificar, supongamos que los materiales que intercambian calor son: el cuerpo, el agua, el vaso, el termómetro y el agitador. Podemos escribir

$$Q_{cuerpo} + Q_{agua} + Q_{vaso} + Q_{termómetro} + Q_{agitador} = 0$$

Que expresada en términos de las respectivas capacidades caloríficas conduce a

$$C_{cuerpo}(t_f - t_c) + C_{agua}(t_f - t) + C_{vaso}(t_f - t) + C_{termómetro}(t_f - t) + C_{agitador}(t_f - t) = 0$$

que puede escribirse

$$C_{cuerpo}(t_f - t_c) + C_{agua}(t_f - t) + [C_{vaso} + C_{termómetro} + C_{agitador}](t_f - t) = 0 \tag{6 - 17}$$

Como el vaso, el termómetro el agitador son los que se utilizan siempre, la suma de las capacidades de estos materiales es constante y su valor se puede expresar en función de la masa (π) de agua que tiene la misma capacidad calorífica

$$C_{vaso} + C_{termómetro} + C_{agitador} = \pi C_{agua}$$

donde c_{agua} es el calor específico del agua. π se denomina *equivalente en agua del calorímetro* y su valor se determina experimentalmente mediante un ensayo con un cuerpo de capacidad calorífica conocida y se rotula en el calorímetro.

Escrita en función del equivalente en agua del calorímetro la ecuación (6 - 17) se reduce a

$$C_{cuerpo} (t_f - t_c) + (m_{agua} + \pi) c_{agua} (t_f - t) = 0$$

Lo que permite calcular la capacidad calorífica del cuerpo

$$C_{cuerpo} = \frac{(m_{agua} + \pi) c_{agua} (t - t_f)}{(t_f - t_c)} \quad (6 - 18)$$

Si el cuerpo es de una sustancia pura o, al menos, un sistema homogéneo de masa m y calor específico c , su capacidad calorífica $C = cm$ y

$$c_{cuerpo} = \frac{(m_{agua} + \pi) c_{agua} (t - t_f)}{m(t_f - t_c)} \quad (6 - 19)$$

Problema 6.3.

Si se colocan 50g de rodio a 80° C en un calorímetro que contiene 100g de agua a 20° C y cuyo equivalente en agua es 25g se alcanza el equilibrio térmico a 21,38° C. Calcular el calor específico del rodio.

Solución:

A partir de

$$c_{cuerpo} = \frac{(m_{agua} + \pi) c_{agua} (t - t_f)}{m(t_f - t_c)}$$

Resulta

$$c_{Rh} = \frac{(100 + 25) \times 1 \times (20 - 21,38)}{50 \times (21,38 - 80)} = 0,0589 \frac{cal}{g^\circ C}$$

6.12.- Trabajo.

El lector ya se ha familiarizado con el término *trabajo mecánico* en el curso de Mecánica al estudiar el movimiento de un punto material en un cierto campo de fuerzas.

Si solicitado por una fuerza F un punto material recorre un trayecto infinitamente pequeño ds , la magnitud

$$l = F \cos \theta ds \quad (6 - 21)$$

donde θ es el ángulo que forman los vectores F y ds , se denomina *trabajo mecánico de la fuerza F a lo largo del desplazamiento ds* . Para una trayectoria finita entre dos puntos S_A y S_B el trabajo (L) realizado por la fuerza viene dado por

$$L = \int_{S_A}^{S_B} F \cos \theta' ds \quad (6 - 22)$$

y en el caso en que la fuerza F es constante,

$$L = F (S_B - S_A) \cos \theta \quad (6 - 23)$$

En particular, si esa fuerza constante se ejerce en la dirección del desplazamiento, $\cos \theta = 1$ y

$$L = F (S_B - S_A) \quad (6 - 24)$$

Debemos recordar que, aunque la fuerza y el desplazamiento son magnitudes vectoriales, el trabajo es una magnitud *escalar*.

Una propiedad importante de los campos de fuerzas estacionarios, como el gravitatorio, es que si en ellos se desplaza un punto material según una trayectoria cerrada, el trabajo realizado por las fuerzas del campo es nulo. De esto se desprende que el trabajo realizado por las fuerzas del campo al trasladar una partícula de un punto a otro no depende del camino sino de las posiciones inicial y final.

El Principio de la Conservación de la Energía Mecánica, nos dice que el trabajo es una de las manifestaciones de la energía. También sabemos que un cuerpo al dilatarse desplaza a los que lo rodean produciendo trabajo, que un generador de fuerza electromotriz produce *trabajo eléctrico*, etc. Estas consideraciones nos conducen a encarar una definición de trabajo que esté referida a los intercambios de energía entre un sistema y su medio exterior.

Un sistema no aislado puede producir trabajo sobre el medio exterior, por ejemplo, la expansión de un gas puede entregarle trabajo a su medio ambiente. Recíprocamente, un pistón al comprimirse absorbe trabajo de su medio ambiente. Notemos que al igual que el calor, el trabajo se manifiesta *durante* la transformación y en la frontera del sistema. Por otra parte, un sistema puede efectuar trabajo eléctrico, magnético, etc. que se evidencia siempre por algún efecto sobre el medio exterior. Cuando un sistema realiza un trabajo, ese trabajo puede incrementar la energía mecánica de un cuerpo en el medio exterior. Análogamente, el trabajo que un sistema *absorbe* puede resultar de la disminución de la energía mecánica del entorno. Sobre estas bases, utilizaremos la siguiente definición:

Trabajo es aquella forma de energía¹⁴ que fluye a través de la frontera de un sistema, durante una transformación y que puede utilizarse por completo para modificar la energía mecánica de un cuerpo en el medio exterior.

Se suelen distinguir dos clases de trabajo:

a) *Trabajo de expansión o de volumen.* Es el trabajo producido o absorbido por el medio exterior que resulta de una variación en el volumen del sistema.

b) *Trabajo útil.* Es todo trabajo producido o absorbido por el medio exterior que no implica variación en el volumen del sistema. Entre ellos podemos mencionar el producido por un aumento de superficie venciendo la tensión superficial, el desplazamiento de una carga eléctrica contra una diferencia de potencial, el trabajo al variar la imantación de un sólido magnético, etc. En nuestra exposición utilizaremos el símbolo L' para representar el trabajo útil que un sistema intercambia con el medio exterior en una transformación finita y l' para representar el trabajo útil en una transformación virtual.

Ejemplo 6.3.

El trabajo $L_{A,B}$ requerido para desplazar una carga eléctrica q en un campo eléctrico uniforme de módulo \mathcal{E} desde un punto de coordenadas r_A hasta otro de coordenadas r_B viene dado por

$$L = \int_{r_A}^{r_B} \mathcal{E} q dr$$

Como el sistema no modifica su volumen con el desplazamiento, dicho trabajo es “trabajo útil”

Ejemplo 6.4.

Se puede demostrar que el trabajo que realiza la fuerza que el campo ejerce sobre la carga eléctrica en movimiento dado en el ejemplo anterior es independiente de la trayectoria de la partícula. Por lo tanto

$$L = \oint \mathcal{E} q dr = 0$$

Lo que indica que ese trabajo es *función de estado*

¹⁴ Al igual que el calor, se suele considerar que el trabajo no es una “forma de energía” sino un “método de transferencia de energía”, pero por consideraciones epistemológicas optamos por la primera acepción.

Ejemplo 6.5.

Si la diferencia de potencial entre los puntos A y B del Ejemplo 6.1. es de 10 V y la carga eléctrica de la partícula es de 4×10^{-4} C, el trabajo que efectúa la fuerza que el campo ejerce sobre la partícula en movimiento es

$$L = q \times \Delta V = 4 \times 10^{-4} \times 10 = 4 \times 10^{-3} \text{ J}$$

Ejemplo 6.6.

Cuando una partícula de carga eléctrica q y rapidez v se mueve en la dirección perpendicular a un campo magnético de intensidad B la fuerza F que ejerce el campo sobre ella es $F = qvB$. Si la partícula sufre un desplazamiento infinitesimal dr en una dirección que forma un ángulo θ con la normal al vector campo magnético el trabajo virtual que realiza la fuerza que el campo efectúa es $dL = qvB \cos \theta dr$ y, para un desplazamiento finito entre dos puntos del campo de coordenadas r_A y r_B será

$$L_{A \rightarrow B} = \int_{r_A}^{r_B} qvB \cos \theta dr$$

Ejemplo 6.7.

El trabajo que efectúa una pila viene dado por la ecuación de Nernst

$$L = n \mathcal{F} E$$

en donde E es la fuerza electromotriz de la pila, \mathcal{F} es la constante de Faraday ($9,6485332 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$) y n el número de moles de electrones que libera un mol de la especie reducida al oxidarse en la pila.

Si la temperatura de la pila permanece constante el volumen de la misma no se altera durante el funcionamiento, por lo que el trabajo que efectúa es íntegramente trabajo útil.

6.13.- Trabajo de expansión.

Para encontrar una relación entre las variables de estado de un sistema y el trabajo de expansión que ese sistema intercambia con el medio exterior, recurriremos a un sistema sencillo.

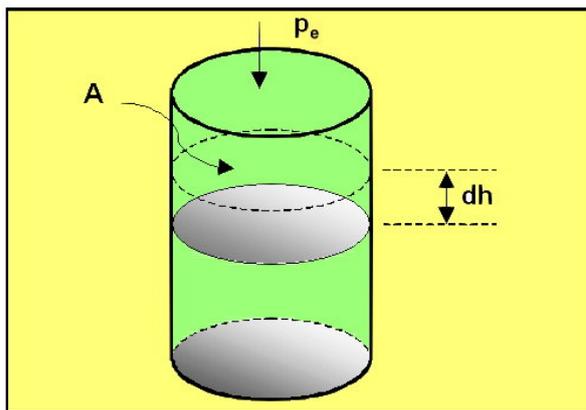


Figura 6.8. Trabajo de expansión de un gas encerrado en un pistón cuyo émbolo tiene masa despreciable.

Sea ese sistema una masa de gas encerrada en un cilindro provisto de un émbolo de masa despreciable (Figura 6.8.) sobre la que actúa una presión externa p_e . Supongamos que la frontera original del sistema, representada por la línea continua se desplaza hacia afuera hasta alcanzar la posición indicada en la línea de puntos. Sea F la fuerza exterior ejercida sobre el émbolo de área A . Resulta evidente que si el émbolo sufre un desplazamiento infinitesimal dh hacia afuera, el trabajo l ejecutado contra la fuerza exterior es

$$l = F dh = p_e A \cdot dh$$

Siendo $F = p_e A$ es

$$l = p_e A \cdot dh$$

pero $A \cdot dh$ es el incremento de volumen del sistema, llamémoslo dV , por lo tanto

$$l = p_e dV$$

Si, producida esa transformación, el sistema está en equilibrio mecánico con su medio exterior y la masa del émbolo es despreciable, se deduce que la presión externa p_e debe ser igual a la presión del sistema p . Sólo en ese caso podremos sustituir la presión exterior p_e por la presión del sistema p y escribir

$$l = p \cdot dV \quad (6 - 25)$$

Notemos que l representa ahora el trabajo infinitesimal que realiza el sistema en función de sus variables de estado.

Para una transformación finita en la que el sistema pase de un volumen V_A a un volumen V_B , el trabajo L que el sistema intercambia con el medio exterior estará dado por

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (6 - 26)$$

Para el caso particular en el que la presión del sistema p permanece constante

$$L = p (V_B - V_A) \quad (6 - 27)$$

En un diagrama de estado de Clapeyron ($p - V$), el trabajo que un sistema intercambia viene medido por el área encerrada por la curva de la transformación, el eje de abscisas y las ordenadas que corresponden a los volúmenes inicial y final. En la Figura 6.9. se representa una transformación isobárica y el trabajo intercambiado en esa transformación (superficie rayada).

Observamos que siendo V_B mayor que V_A , el sistema realiza trabajo contra el medio exterior. Observamos que, de acuerdo con la ecuación (6 - 27), ese trabajo es positivo. Esto nos permite recurrir a la siguiente generalización:

Convenimos en adjudicarle signo positivo a todo trabajo realizado contra el medio exterior. En cambio le adjudicaremos signo negativo a todo trabajo que el sistema absorbe del medio exterior

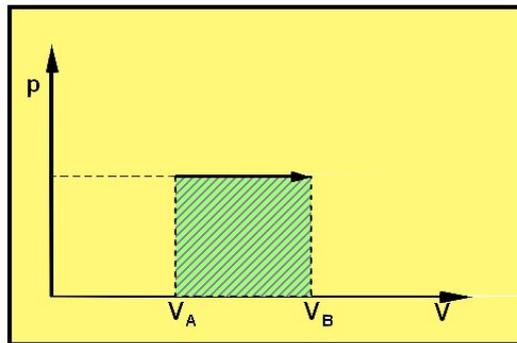


Figura 6.9. Representación gráfica del trabajo de expansión isobárico en un diagrama $p - V$.

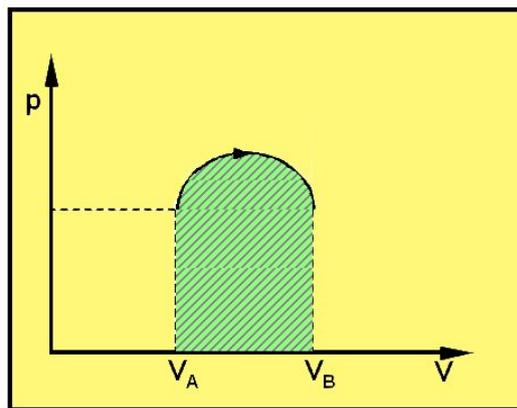


Figura 6.10. Representación gráfica del trabajo de expansión entre los mismos estados inicial y final que en el diagrama de la Figura 6.9.

La Figura 6.10, representa una transformación equivalente a la representada en la 6.9. Obsérvese que el área bajo la curva, y por lo tanto el trabajo, es diferente.

En la Figura 6.11. se representa, mediante una superficie rayada, el trabajo realizado por el sistema en una transformación cíclica

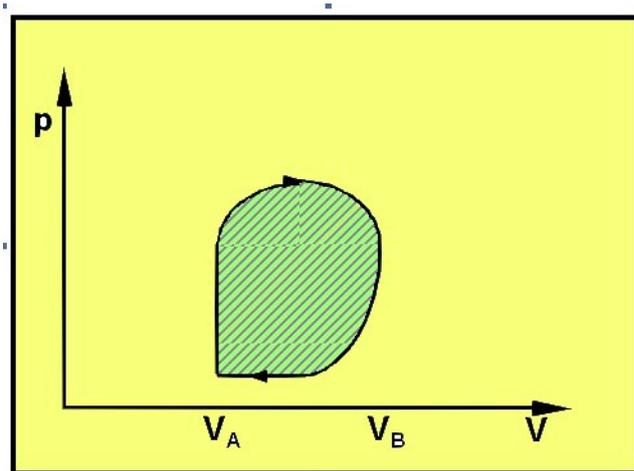


Figura 6.11. Representación gráfica del trabajo realizado en una transformación cíclica

Observemos que, a diferencia del trabajo en el campo gravitatorio, este trabajo no es nulo. De aquí se desprende que el trabajo de expansión intercambiado por el sistema depende de la transformación. Dicho de otra manera, el trabajo intercambiado con el medio exterior por un sistema no es una función de estado. La dependencia del trabajo con la trayectoria de la transformación que sufre el sistema, ratifica la necesidad de expresarlo como un efecto del (o sobre el) medio exterior.

6.14.- Funciones de estado.

Una coordenada de un sistema se dice *función de estado* si su variación depende de las *modificaciones* que sufre y no de sus *transformaciones*. Así, por ejemplo, el volumen de un sistema es función de estado, ya que su variación entre dos estados dados es independiente de la transformación realizada.

La variación de una función de estado al cabo de una transformación cíclica vale cero ya que el sistema no se modifica.

Aquellas propiedades cuyas variaciones dependen de la transformación se llaman *funciones de trayectoria*.

Los ejemplos dados en el punto anterior y los diagramas de estado de las Figuras 6.5. y 66., muestran que el trabajo de expansión que realiza un sistema es función de trayectoria.

6.15.- Primer principio de la Termodinámica.

Durante muchos años los científicos se abocaron a la búsqueda de un sistema que operase cíclicamente y cuyo *único* efecto, al cabo de uno o varios ciclos, fuera la producción de trabajo mecánico contra el medio exterior sin tomar energía de éste. Tal sistema se denominó históricamente *móvil perpetuo de primera especie*. Los trabajos de Joule acerca de la equivalencia entre calor y trabajo,

comentados en la sección 6.1., pusieron en evidencia la imposibilidad de construir tal sistema y Julius Robert Mayer y Hermann von Helmholtz generalizaron esta imposibilidad enunciando lo que hoy se conoce como Principio de la Conservación de la Energía. Este principio se puede enunciar de varias maneras pero en esencia dice que

Si bien la energía se puede convertir de una forma en otra, no se puede crear ni destruir. Cada vez que se produce una determinada cantidad de energía de una clase se debe consumir una cantidad equivalente de energía de otra (u otras) clase.

Es particularmente importante hacer notar que el Principio de la conservación de la energía es resultado *negativo* de una experiencia: el fracaso en la construcción de un móvil perpetuo de primera especie. La constancia del equivalente mecánico del calor solo corrobora ese resultado negativo.

Los experimentos que dan resultados positivos conducen a la formulación de leyes, en cambio cuando lo único que se puede encontrar experimentalmente es la “no ocurrencia” de un determinado fenómeno, solo se puede enunciar un principio. Recordemos que un principio es un enunciado indemostrable de por sí pero comprobable a través de sus consecuencias. El Principio de la conservación de la energía es un *principio de impotencia*. Alguna vez se lo enunció como “es imposible construir un móvil perpetuo de primera especie”. Es válido mientras subsista esa imposibilidad, como evidentemente ha ocurrido en nuestro Universo hasta nuestros días. Si se demostrase que en otro Universo y bajo otras circunstancias es posible crear energía de la nada (y sin destrucción de la materia) el principio perdería validez y no sería aplicable. Esta contingencia parece ser lo suficientemente remota como para permitirnos seguir con el desarrollo de las consecuencias de este Principio.

El Primer Principio de la Termodinámica es una generalización del Principio de la conservación de la energía aplicado a sistemas que intercambian calor y/o trabajo con el medio exterior.

Los experimentos de Joule descritos anteriormente arrojaron valores muy parecidos para el factor de equivalencia calor - trabajo, demostrando que *para una transformación cíclica una cantidad determinada de trabajo produce una cantidad equivalente de calorías*, dentro de los lógicos errores de las medidas experimentales. Por lo tanto, para cualquier transformación cíclica en la que un sistema en la que un sistema intercambia L joules y Q calorías.

$$L = E Q \quad (6 - 28)$$

La constante E , que establece la relación entre el trabajo intercambiado y el calor puesto en juego, recibe el nombre de *equivalente mecánico del calor*. El valor de E aceptado hoy en día es

$$E = \frac{L}{Q} = 4,184 \frac{\text{joule}}{\text{cal}} \quad (6 - 29)$$

Análogamente

$$\frac{Q}{L} = 0,2390 \frac{\text{cal}}{\text{joule}} = A \quad (6 - 30)$$

A es el llamado *equivalente calórico del trabajo*. De la ecuación (6 - 30) se tiene que para una transformación cíclica

$$Q = A L$$

o

$$Q - A L = 0$$

haciendo $A L = W$ (trabajo expresado en calorías), se tiene

$$Q - W = 0 \quad (6 - 31)$$

La expresión (6 - 31) es la formulación matemática del llamado *Principio de equivalencia restringido* y establece que

Para cualquier transformación cíclica cuyos únicos efectos exteriores sean el intercambio de un cierto calor Q y de un cierto trabajo W , ambas cantidades son equivalentes y la relación entre ellas sólo depende de las unidades en que se las exprese.

Hemos visto en la sección anterior que el trabajo intercambiado por un sistema en una transformación depende de la misma. La ecuación (6 - 31) nos muestra que también el calor asociado a una transformación depende de la misma. Por lo tanto, expresaremos las variaciones infinitesimales del calor que un sistema intercambia mediante el símbolo δQ .

Notemos que el principio de equivalencia restringido está restringido a transformaciones cíclicas. En el caso de las transformaciones abiertas, la diferencia $Q - W$ puede ser distinta de cero.

Consideremos las transformaciones T_1 , T_2 , T_3 y T_n entre dos estado A y B de un sistema representadas en el diagrama de estado de la Figura 6.12. Las transformaciones T_1 , T_2 y T_3 son equivalentes entre sí y a la vez recíprocas de la transformación T_n .

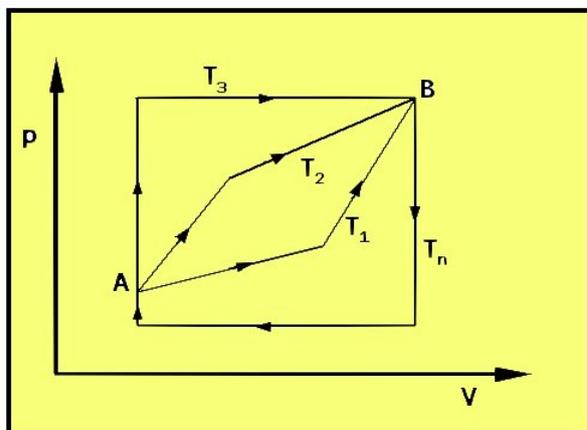


Figura 6.12. Representación de varias transformaciones en un diagrama $p - V$.

Las transformaciones T_1 y T_n forman un ciclo para el cual el principio de equivalencia restringido nos autoriza a escribir

$$\sum Q - \sum W = 0 \quad (6 - 32)$$

$\sum Q$ representa el calor total intercambiado por el sistema a lo largo del ciclo y $\sum W$ el trabajo total asociado a ese ciclo. Sean

$$\sum Q = Q_1 + Q_n$$

y

$$\sum W = W_1 + W_n$$

reemplazando en la ecuación (6 - 32) tendremos

$$(Q_1 + Q_n) - (W_1 + W_n) = 0$$

o

$$Q_1 - W_1 = - (Q_n - W_n) \quad (6 - 33)$$

Para el ciclo formado por las transformaciones T_2 y T_n encontramos, mediante un razonamiento similar, que

$$Q_2 - W_2 = - (Q_n - W_n) \quad (6 - 34)$$

Para el ciclo formado por las transformaciones T_3 y T_n

$$Q_3 - W_3 = - (Q_n - W_n) \quad (6 - 35)$$

De las ecuaciones (6 - 33), (6 - 34) y (6 - 35) tenemos que

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = Q_3 - W_3 = - (Q_n - W_n) \quad (6 - 36)$$

Es decir, para cualquier modificación, la diferencia $Q - W$ es independiente del "camino" y tiene el mismo valor absoluto (pero de signo contrario) al de su recíproca.

Notemos que si bien Q y W dependen de la trayectoria, su diferencia es únicamente, *función de estado*. Sobre esta base se define una función de estado del sistema, llamada *energía interna*, E , cuya variación ΔE viene dada por la diferencia de dos efectos sobre el medio exterior. Cuando un sistema pasa de un estado A a otro B y en esa modificación intercambia trabajo y/o calor con el medio exterior, la variación de su energía interna viene dada por

$$E_B - E_A = Q - W$$

o

$$Q - W = \Delta E \quad (6 - 37)$$

En adelante se expresará tanto el calor Q como el trabajo W en unidades SI.

La ecuación (6 - 37) que establece que la diferencia entre el calor y el trabajo asociados a una transformación es igual a la variación de la energía interna del sistema, constituye la expresión matemática *del Primer Principio de la Termodinámica*.

Resulta evidente que para una transformación cíclica $\Delta E = 0$ y, por lo tanto, es válida la (6 - 31).

Problema 6.4.

En el proceso de vaporizar 1 mol de agua a 25°C y 3169 Pa se absorben $44,010 \text{ kJ}$. Los volúmenes molares del agua líquida y de su vapor son $1,80720 \times 10^4 \text{ kg.m}^{-3}$ y $7,81301 \times 10^8 \text{ kg.m}^{-3}$. Calcular la variación de la energía interna.

Solución:

Expresando tanto el calor como el trabajo en joules podemos escribir

$$\Delta E = Q - W$$

$$= Q - p(V_{\text{vapor}} - V_{\text{líquido}})$$

$$= 44010 - 3,169 \times 10^3 \text{ N.m}^{-2} \times (7,81301 \times 10^8 - 1,8072 \times 10^4) \text{ kg.m}^{-3}$$

$$= - 2,47589 \times 10^{12} \text{ J}$$

Hemos dicho que el Primer Principio de la Termodinámica se enuncia como la imposibilidad de construir un *móvil perpetuo de primera especie*. Tal móvil sería *una máquina térmica que opera cíclicamente y cuyo único efecto exterior, al cabo de un cierto número de ciclos, es la producción de trabajo*. De la ecuación (6 - 37) deducimos que al cabo de un cierto número de ciclos, $\Delta E = 0$ y si $Q = 0$, entonces $W = 0$.

Es importante resaltar que la energía interna es una propiedad *extensiva* del sistema y que no debe identificársela con el trabajo o el calor que el sistema intercambia. Los términos calor y trabajo están únicamente vinculados al flujo de energía a través de la frontera del sistema durante la transformación.

Ejemplo 6.8.

Un sistema que absorba calor del medio exterior sin producir trabajo, no aumenta su cantidad de calor sino su energía interna.

6.16.- Reversibilidad de las transformaciones.

Hemos visto anteriormente que todas las transformaciones en las que coinciden los estados iniciales y finales se llaman *transformaciones equivalentes*. También hemos dicho que si un sistema evoluciona desde un estado *A* hasta otro estado *B*, todas las transformaciones que lleven a ese sistema desde el estado *B* hasta el estado *A* se llaman *transformaciones recíprocas*.

En algunos casos puede existir una transformación recíproca que atraviese todos y cada uno de los estados intermedios de la original. Tal transformación se llama *inversa*.

Convenimos en decir que

Una transformación se dice reversible si, y sólo si, admite una inversa.

Es decir una transformación es reversible si, y sólo si, puede existir una transformación recíproca que pase por los mismos estados intermedios.

Se suele decir que en una transformación reversible todos los estados — tanto los iniciales y finales como los intermedios — son de equilibrio. Obviamente, si el sistema se encuentra en equilibrio no se observará, macroscópicamente, ninguna evolución. La Termodinámica permite demostrar que para que una transformación ocurra deben modificarse los factores de equilibrio. Si la variación de los factores de equilibrio es grande es altamente improbable que se pueda producir la inversa. Por lo tanto podemos imaginar la realización práctica de una transformación reversible de la siguiente manera: A partir de un estado inicial de equilibrio se modifican al sistema a una velocidad muy lenta de modo que en cada uno de los múltiples estados intermedios los valores de las variables de estado difieran de los correspondientes al estado de equilibrio en cantidades infinitesimales. La transformación recíproca podría lograrse de manera similar.

En resumen, para que una transformación se considere reversible, todos los estados por los que transcurre deben diferir de los estados de equilibrio en cantidades infinitesimales. Para que ello ocurra, el proceso debe verificarse a una velocidad tan baja que permita que las variables de estado de sistema se compatibilicen con las condiciones exteriores. Esta lentitud a la cual debe transcurrir una transformación reversible, hace que se las conozca también como *transformaciones cuasiestáticas*.

Ocurridas una transformación y su inversa, no queda, ni en el sistema ni en el medio exterior, ninguna manifestación de que las mismas han sucedido.

El llamado Segundo Principio de la Termodinámica, demuestra que la producción de una transformación cuasiestática y su inversa, deja una pequeñísima modificación en el medio ambiente. No obstante, a los efectos de hacer más sencillo el estudio de las funciones de estado que se derivan del Primer Principio de la Termodinámica supondremos que las transformaciones cuasiestáticas son reversibles. Ocuparse de estos procesos no es más que una idealización como, en Mecánica, la de utilizar poleas sin masa ni rozamiento. Pero la importancia, de tales procesos estriba en que, en este tipo de transformaciones, varias variables termodinámicas importantes (trabajo, rendimiento) toman valores máximos posibles. De esta manera, las conclusiones obtenidas en la Termodinámica para las transformaciones cuasiestáticas, juegan, de alguna manera, el papel de los teoremas límites.

6.17.- Trabajo de expansión en transformaciones reversibles.

El trabajo de expansión desarrollado por un sistema durante una transformación reversible infinitesimal viene dado por la expresión

$$\delta W = p_e \cdot dV \quad (6 - 38)$$

Siendo p_e la presión exterior. Obviamente, si el sistema se expande su presión p debe ser mayor que la presión p_e . Dado que la transformación es reversible, la diferencia entre ambas presiones debe ser infinitesimal, lo que permite escribir

$$p - dp = p_e$$

De modo que la expresión del trabajo de expansión en función de la presión exterior adoptaría la forma

$$\delta W = (p - dp) dV = p dV - dp \cdot dV \quad (6 - 39)$$

El producto $dp \cdot dV$ es un infinitésimo de segundo orden y su valor es despreciable frente a $p_e dV$. Por lo tanto, la expresión anterior se puede aproximar a

$$\delta W = p dV \quad (6 - 40)$$

Esta expresión es particularmente útil pues permite expresar el trabajo contra el medio exterior en función de una variable *del sistema*.

Para una transformación reversible finita, entre dos estados A y B , la integración de la (6 - 40) nos da la ecuación que ya vimos anteriormente

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (6 - 26)$$

En algunos casos la resolución de la integral es sencilla. Así por ejemplo, en las transformaciones isobáricas, al ser la presión constante

$$W = p (V_B - V_A) \quad (6 - 27)$$

En aquellas transformaciones en las cuales la presión del sistema varía, debe conocerse la dependencia del volumen con la presión

Ejemplo 6.9.

Se tienen 0,5 moles de nitrógeno a 300 K y $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ y se los lleva a 400 K y $5 \times 10^4 \text{ Pa}$. Calcular la variación de la energía interna asociada a ese proceso sabiendo que el calor específico medio a presión constante del nitrógeno en ese intervalo térmico es $1,0415 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solución:

El calor que absorbe el nitrógeno está dada por

$$\begin{aligned} Q &= \bar{c}_p m (T_2 - T_1) = 1,0415 \times 14,02 \times (400 - 300) \\ &= 1460,2 \text{ J} \end{aligned}$$

y el trabajo a presión constante es

$$\begin{aligned} W_1 &= p(V_2 - V_1) \\ &= 0,5 \times 8,314 \times (400 - 300) = 415,7 \text{ J} \end{aligned}$$

La variación de la energía interna será

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q - W \\ &= 1460,2 - 415,7 = 1044,5 \text{ J} \end{aligned}$$

6.18.- La Función de estado entalpía.

Supongamos que tenemos un sistema en un estado A — caracterizado por las variables de estado p , V_A y T_A — y, mediante una transformación reversible e isobárica lo llevamos a otro estado B , caracterizado por las variables de estado p , V_B y T_B . El sistema intercambiará trabajo y/o calor con el medio exterior y, consecuentemente, experimentará una variación de su energía interna. Sean E_A y

E_B las energías internas de ambos estados. La variación de energía interna que se produce al cabo de la transformación será:

$$\Delta E = E_B - E_A = Q - W$$

Como el sistema evoluciona a presión constante, podemos designar con Q_p al calor intercambiado y, siendo reversible la transformación, podemos reemplazar la presión exterior por la presión del sistema de modo que el trabajo intercambiado con el medio exterior será

$$W = p (V_B - V_A)$$

En consecuencia

$$E_B - E_A = Q_p - p (V_B - V_A)$$

Reordenando esta última expresión obtenemos

$$Q_p = E_B + pV_B - E_A - pV_A$$

o

$$Q_p = (E_B + pV_B) - (E_A + pV_A)$$

Tanto la energía interna como la presión y el volumen son funciones de estado. Por lo tanto la combinación de estas tres funciones de estado nos permiten definir una nueva función de estado que designamos mediante el símbolo H y a la que llamamos *entalpía*.

$$H = E + pV \quad (6 - 41)$$

Por lo tanto

$$Q_p = H_B - H_A = \Delta H \quad (6 - 42)$$

Esto es, la entalpía es una función de estado que viene definida por la expresión (6 - 41) y cuya variación puede medirse por un efecto exterior: el calor que intercambia un sistema en una transformación reversible e isobárica.

6.19.- Termoquímica.

La Termoquímica se ocupa en estudiar los efectos térmicos que acompañan a las reacciones químicas. Las leyes de la Termoquímica, se basan sobre el Primer Principio de la Termodinámica que es el Principio de la Conservación de la Energía aplicado a procesos en los que un sistema intercambia calor y trabajo con su medio exterior.

Cada sustancia tiene, a una presión y temperatura dadas, una energía interna que depende de su masa, naturaleza y modo de agregación o estructura cristalina. Debido a ello, la energía interna de los productos de una reacción suele ser, generalmente, distinta a la energía interna de las sustancias reaccionantes y en consecuencia, las transformaciones químicas estarán acompañadas por liberación o absorción de energía, la que puede manifestarse como calor.

La presión y la temperatura de todo sistema son funciones de estado. Es decir, su variación al cabo de cualquier transformación depende únicamente de sus valores en los estados inicial y final.

Cuando se efectúa una transformación química, suele ocurrir que durante la misma varíe la temperatura o la presión. En la gran mayoría de estos cambios se puede lograr que los productos de la reacción alcancen los valores de temperatura y presión originales. Dado el carácter de función de estado que tienen estas variables, se puede suponer que una transformación de este tipo ocurre “a presión y temperatura constantes”. Por ello es común registrar los efectos térmicos tomando el valor de Q_p . Este efecto en el medio exterior está asociado con la variación de entalpía en el sistema.

6.20.- Calor de reacción.

Para una reacción química determinada, a una presión y temperatura definidas, se denomina *calor de reacción* de la misma a la diferencia entre la entalpía de los productos y la de las sustancias reaccionantes.

Toda transformación que va acompañada por una disminución de entalpía del sistema ($\Delta H < 0$) se llama *exotérmica*. En cambio, las transformaciones que van acompañadas por un aumento de la entalpía del sistema ($\Delta H > 0$) se llaman *endotérmicas*.

Siendo las reacciones químicas un caso particular de transformaciones, habrá reacciones exotérmicas y endotérmicas según vayan acompañadas por liberación o absorción de calor (a presión constante).

El efecto térmico que acompaña a una reacción química se suele indicar utilizando las llamadas ecuaciones termoquímicas.

Una ecuación termoquímica es una ecuación química en la que, además, se indican los modos de agregación de los reactantes y productos, el estado cristalino de los sólidos, la presión y la variación de entalpía a la temperatura considerada. Así, por ejemplo, la ecuación termoquímica correspondiente a la síntesis del agua a 1 atm y 25° C se escribe:



Esta ecuación termoquímica nos dice que por cada 2 moles de H_2 que reaccionan con 1 mol de O_2 , a 25 °C y 1 atm de presión, se obtienen dos moles de agua y se liberan 571,5 KJ.

Debemos recordar que la energía es una propiedad extensiva y, por lo tanto, la entalpía también lo es. Los 571,5 *KJ* corresponden a la variación de entalpía que acompaña a la síntesis de 2 moles de agua (36,0 g). Si se hubiera escrito la ecuación correspondiente a la síntesis de 1 mol de agua (18,0g) la variación de entalpía asociada sería de $-285,75 \text{ KJ}$.

Dado que para intervalos de presiones moderados, la dependencia de la entalpía de sólidos y líquidos con la presión es despreciable, se suele omitir su indicación en la ecuación.

6.21.- Calor de formación.

El calor de formación de una sustancia compuesta se define como la variación de entalpía que acompaña a la formación de 1 mol (o 1 masa fórmula - gramo) de la misma a partir de las respectivas sustancias simples. Generalmente, las variaciones de entalpía se miden en las llamadas *condiciones estándar*, que son las formas más estables de las sustancias actuantes a 25° C y 1 bar. El calor de formación medido en condiciones estándar se llama *calor estándar de formación* (ΔH_f°). Del ejemplo dado en el párrafo anterior deducimos que el calor estándar de formación del agua es $-285,75 \text{ KJ/mol}$.

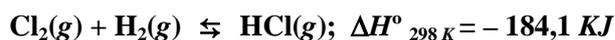
En la práctica se suele adoptar la siguiente convención:

La entalpía de todas las sustancias simples en sus estados estándar se considera, arbitrariamente, igual a cero.

Nosotros extenderemos la convención, haciendo igual a cero la entalpía de todas las sustancias simples en sus formas más estables a temperatura ambiente, a 1 bar de presión y a cualquier temperatura. Sobre la base de esta convención encontramos que la entalpía de una sustancia compuesta es igual a su calor de formación.

Problema 6.5.

Dada la siguiente reacción



Calcular el calor estándar de formación del $\text{HCl}(\text{g})$

Solución:

La ecuación termoquímica para la formación de un mol de $\text{HCl}(\text{g})$ a 1 bar y 25° C, es



como por convención

$$H^0_{\text{Cl}_2} = 0 \quad \text{y} \quad H^0_{\text{H}_2} = 0$$

resulta

$$\begin{aligned} \Delta H^0_f &= H^0_{\text{HCl}} - (H^0_{\text{Cl}_2} + H^0_{\text{H}_2}) = \\ &= H^0_{\text{HCl}} = -92.05 \text{ KJ} \end{aligned}$$

La importancia de esta convención radica en que teniendo tabulados los calores estándar de formación de todas las sustancias, puede calcularse el calor de reacción para cualquier transformación química en condiciones estándar.

En la Tabla de la Figura 6.13. se dan los calores de formación estándar en *Kcal/mol* a 25° C para varias sustancias.

Sustancia	ΔH^0_f	Sustancia	ΔH^0_f	Sustancia	ΔH^0_f
H ₂ O (l)	-68,3	NO(g)	+21,6	CH ₃ CH ₂ OH(l)	-66,4
H ₂ O (g)	-57,8	H ₂ S(g)	-4,8	CH ₃ COOH(l)	-116,4
H ₂ O ₂ (l)	-44,52	SO ₂ (g)	-70,9	C ₆ H ₆ (l)	+11,7
HCl (g)	-22,0	SO ₃ (g)	-94,45	H ₂ SO ₄ (l)	-193,75
HI(g)	+6,20	NH ₃ (g)	-11,03	KCl(s)	-104,36
HBr(g)	-8,7	HNO ₃ (l)	-41,40	NaCl (s)	-98,2
CO(g)	-26,4	CH ₄ (g)	-17,9	NaOH (s)	-101,96
CO ₂ (g)	-94,0	C ₂ H ₄ (g)	+12,5	CaO (s)	-151,9
NO ₂ (g)	+8,04	C ₂ H ₆ (g)	-20,19	AgCl (s)	-30,4
N ₂ O ₄ (g)	+2,31	CH ₃ OH(l)	-59,77	CuO (s)	-38,5

Figura 6.13. Calores de formación estándar de algunas sustancias compuestas en *kcal/mol*

6.22.- Calor de combustión.

Los hidrocarburos y compuestos orgánicos oxigenados se pueden quemar en atmósfera de oxígeno dando como productos dióxido de carbono y agua. La variación de entalpía que acompaña a la combustión completa de 1 mol (o 1 masa fórmula - gramo) de una sustancia compuesta, a una temperatura dada y 1 bar de presión, se llama *calor de combustión* de la misma.

Los calores de combustión de sólidos y líquidos se miden generalmente a volumen constante en una *bomba calorimétrica*; los resultados se pueden utilizar para calcular ΔH , como explicamos anteriormente.

En la tabla de la Figura 6.14. se dan los calores de combustión estándar de una serie de compuestos orgánicos muy corrientes. Los datos se pueden utilizar para calcular calores de formación y de reacción en aquellos casos en que no es posible determinarlos directamente.

Sustancia	ΔH	Sustancia	ΔH
Metano (g) CH_4	-212,80	Tolueno (l) C_7H_8	-934,50
Etano (g) C_2H_6	-378,80	p - Xileno (l) C_8H_{10}	-1088,0
Propano (g) C_3H_8	-530,60	Naftaleno (s) C_{10}H_8	-1228,2
n-butano (g) C_4H_{10}	-688,00	Metanol (l) CH_3OH	-173,65
n-pentano (l) C_5H_{10}	-838,34	Etanol (l) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-326,74
n-hexano (l) C_6H_{12}	-995,03	Formol (g) HCO.H	-134,02
Etileno (g) C_2H_4	-337,35	Ác. acético (l) $\text{CH}_3\text{CO.OH}$	-208,04
Acetileno (g) C_2H_2	-202,19	Fenol (s) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	-732,02
Propileno (g) C_3H_6	-482,15	Ac. benzoico (s) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.OH}$	-771,42
Butadieno-1,3(g) C_4H_6	-607,90	Acetato de etilo (l) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	-538,23
Ciclohexano (l) C_6H_{12}	-869,02	Glucosa(s) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	-664,34
Benceno (l) C_6H_6	-781,04	Sacarosa(s) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	-1348,8

Figura 6.14. Calores molares de combustión (en kcal/mol) a 298 K y 1 bar.

Los calores de combustión de los hidrocarburos líquidos y gaseosos son importantes desde el punto de vista industrial. Los correspondientes a lípidos, glúcidos y proteínas son importantes desde el punto de vista biológico.

6.23.- Calor de atomización.

Otra variante para el cálculo de algunos calores de reacción, recurre al uso de los calores de atomización en vez de los de formación.

El calor de atomización, ΔH_a^0 , de una sustancia es la variación de entalpía asociada al proceso de separar todas las uniones químicas en esa sustancia transformando a los elementos que la constituyen en átomos gaseosos a 1 bar y 298 K.

Cuando la naturaleza de la sustancia lo permite, el calor de atomización de un elemento puede determinarse a partir de resultados experimentales o calcularse a partir de los datos de calores de formación.

Para una sustancia gaseosa, el calor de atomización nos da directamente la suma de las entalpías de los enlaces. Para las sustancias en el modo de agregación líquido o sólido se le añaden las variaciones de entalpía debido a las interacciones intermoleculares o interiónicas. Obviamente, este método no es muy práctico si la sustancia se descompone antes de fundir.

La atomización de una sustancia implica la ruptura de todas las uniones para transformar a sus elementos constituyentes en sustancias simples gaseosas monoatómicas. Así, para una sustancia $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ el proceso de atomización se representa



En la Tabla de la Figura 6.15 se dan los valores calculados de entalpías de atomización para algunos elementos y en la 6.16, los calculados para algunas sustancias compuestas.

Elemento	ΔH_a^0	Elemento	ΔH_a^0	Elemento	ΔH_a^0
H	218,0	Cr	398	Pd	376,6
Li	161,5	Mn	147,3	Ag	284,9
Be	324,3	Fe	415,5	Cd	111,8
B	559,9	Co	428,4	In	243
C	716,7	Ni	430,1	Sn	302,1
N	472,7	Cu	337,6	Sb	284,4
O	249,2	Zn	130,4	Te	196,7
F	79,1	Ga	273,6	I	106,8
Na	108,1	Ge	374,5	Cs	78,2
Mg	658,1	As	302,5	Ta	782,0
Al	329,7	Se	227,2	W	849,8
Si	450,2	Br	111,9	Re	774
P	316,3	Rb	82,0	Os	787
S	277,0	Sr	163,6	Ir	669
Cl	121,3	Y	424,7	Pt	565,7
K	89,6	Zr	608,8	Au	368,2
Ca	178,2	Nb	721,3	Hg	61,5
Sc	377,8	Mo	658,1	Tl	469,9
Ti	469,9	Ru	648,5	Pb	195,1
V	514,2	Rh	557	Bi	209,6

Figura 6.15. Energías estándar de atomización de algunos elementos en *kJ/mol*. Tomados de Sanderson, R.T. *Polar Covalence*, Academic Press. New York 1983. p. 31.

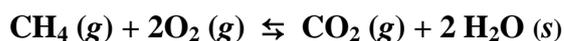
Sustancia	ΔH_a^0	Sustancia	ΔH_a^0	Sustancia	ΔH_a^0
Al ₂ O ₃ (s)	3083	CO (g)	1076	CH ₃ CO ₂ H(l)	3288
AlCl ₃ (s)	1398	CO ₂ (g)	1628	CCl ₄ (l)	1337
Al(OH) ₃ (s)	3008	CH ₄ (g)	1684	HCl (g)	431,8
BaCO ₃ (s)	2061	CH ₃ OH (l)	2077	Cr ₂ O ₃ (s)	2672
BaSO ₄ (s)	2917	H ₂ CO (g)	1518	CuO (s)	742,8
Be(OH) ₂ (s)	2163	HCOOH(g)	2014	HF (g)	568,6
HBr (g)	365,7	HCN (g)	1272	H ₂ O (l)	971,2
Cd(OH) ₂ (s)	1607	C ₂ H ₂ (g)	1642	H ₂ O (g)	927,2
CdSO ₄ (s)	2321	C ₂ H ₄ (g)	2253	FeSO ₄ (s)	2618
CaCO ₃ (s)	2850	C ₂ H ₆ (g)	2826	Mg(OH) ₂ (s)	2007
Ca(OH) ₂ (s)	1607	C ₂ H ₅ OH(l)	3269	MnO ₂ (s)	1303

CaSO ₄ (s)	2885	CH ₃ CHO(g)	2721	HgCl ₂ (s)	534,1
NH ₃ (g)	1173	NaOH (s)	1002	AgCl (s)	533,2
NO ₂ (g)	937,1	SO ₂ (g)	1072	Na ₂ CO ₃ (s)	2811
HNO ₃ (l)	1645	SO ₃ (g)	1421	NaCl (s)	640,4
NH ₄ Cl (s)	1780	H ₂ SO ₄ (l)	2524	ZnO (s)	727,6
O ₃ (g)	604,6	PbO ₂ (s)	970,5	ZnSO ₄ (s)	2387,2
H ₃ PO ₄	3234	PbSO ₄ (s)	2389	NiS (s)	800,1
KCl (s)	646,8	SnO ₂ (s)	1302	SiO ₂ (s)	1860
KOH (S)	981,8	UO ₂ (s)	2109	XeF ₆ (g)	768,6

Figura 6.16. Energías estándar de atomización de algunos compuestos en *kJ/mol*. Tomados de Zundahl, S. *Chemistry* 3th edition. D.C. Heath. Lexington MA. 1983.

Problema 6.6.

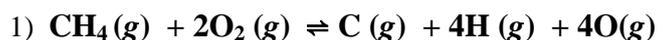
Calcular el calor estándar de combustión del metano



a partir de los valores de calores de atomización dados en las Tablas de las Figuras 6 – 11 y 6 - 12.

Solución:

Como la entalpía es función de estado, podemos suponer que la combustión ocurre según las siguientes etapas



En la etapa 1

$$\Delta H_1 = (716,7 + 4 \times 218,0 + 4 \times 249,2) - (1684 + 2 \times 498,4) = -95,3 \text{ kJ}$$

En la etapa 2

$$\Delta H_2 = (1628 + 2 \times 971,2) - (716,7 + 4 \times 218,0 + 4 \times 249,2) = 984,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -95,3 + 984,9 = 889,6 \text{ kJ}$$

6.24.- Cambios térmicos a presión constante y a volumen constante.

En cualquier transformación isométrica Q_v , el calor intercambiado con el medio exterior a volumen constante, viene medido por ΔE_v , la variación de la energía interna del sistema a volumen constante. Si la transformación isotérmica la sufren gases que se comportan idealmente, ΔE será independiente del volumen. Por lo tanto, en una transformación isotérmica en la que intervienen gases que se comportan como ideales — o aproximadamente como tales — es posible identificar Q_v , con ΔE , a la temperatura dada, sin especificar la condición de volumen constante para la última. En el caso de que las transformaciones sean *reacciones químicas* en las que intervienen gases reales, la variación de la energía interna debida exclusivamente a una variación de volumen — aparte del trabajo de expansión — es muy pequeña comparada con los valores de ΔE debidas a las reacciones en sí y, por lo tanto, se puede prescindir de ella. De acuerdo con esto, es común considerar que el valor de ΔE , es igual a Q_v , y que depende únicamente de la temperatura, y no del volumen o de la presión reales. Sobre la base de estas consideraciones, la ecuación

$$Q_p = \Delta E_p + p\Delta V$$

se puede escribir en la forma:

$$Q_p \approx \Delta E + p\Delta V$$

o

$$Q_p \approx Q_v + p\Delta V, \quad (6 - 43)$$

que da la relación entre los cambios térmicos de una reacción a presión constante y a volumen constante. La diferencia entre estas cantidades resulta así igual a $p\Delta V$, que es el trabajo de expansión cuando el proceso se verifica a presión constante.

En una reacción química que involucre reactantes o productos gaseosos, la variación de volumen ΔV puede ser apreciable, y se puede determinar su valor con bastante precisión si se conoce la ecuación de estado que se adapta a ese caso.

Cuando las condiciones de la reacción química son tales que se puede suponer comportamiento ideal para los gases actuantes, la relación entre Q_p y Q_v se puede presentar de la siguiente manera: Sea n_1 el número de moles de reactantes gaseosos, y n_2 el número de moles de productos gaseosos. El proceso químico irá acompañado por una variación $n_2 - n_1 = \Delta n$ moles de gas. Si V^M es el volumen de un mol de un gas (de comportamiento ideal) a la temperatura y presión experimentales, entonces el aumento de volumen ΔV^M en la reacción será igual a $V^M \Delta n$.

Para gases ideales, pV^M es igual a RT , de modo que

$$p \Delta V^M = pV^M \Delta n = R T \Delta n$$

y sustituyendo en la ecuación (6 - 43), se tiene:

$$Q_p \approx Q_v + R T \Delta n \quad (6 - 44)$$

A partir de esta expresión, se podrá calcular el valor del calor de reacción a presión constante si se conoce el correspondiente a volumen constante, o viceversa.

La importancia práctica de la ecuación (6 – 44) radica en la determinación de los valores de ΔH para un gran número de reacciones, en particular las reacciones de combustión, que se efectúan en las llamadas *bombas calorimétricas* en las que las reacciones ocurren a volumen constante.

Si en la reacción sólo intervienen sólidos y líquidos, la variación de volumen ΔV es generalmente tan pequeña que en la ecuación (6 – 43) el término $p\Delta V$ se puede despreciar. En estos casos se pueden considerar como idénticos a los calores de reacción a presión constante y a volumen constante, ya que el error que se comete al suponerlos así cae dentro de los límites del error experimental.

Dado que las variaciones de volumen debidas a sólidos y líquidos son despreciables, en aquellas reacciones químicas en las cuales además de sólidos y líquidos intervengan gases, el valor de ΔV depende únicamente de las sustancias gaseosas actuantes. El factor Δn en la ecuación (6 – 44) se refiere, entonces, únicamente a las sustancias gaseosas. Para cualquier reacción, en la cual exista el mismo número total de moles de sustancias gaseosas actuantes en ambos lados de la ecuación química, Δn será cero y, por tanto, Q_p y Q_v , se consideran iguales.

6.25.- Leyes de la Termoquímica.

Los cálculos de los calores de reacción y de los calores de formación se basan tácitamente en el Principio de Conservación de la Energía y, por lo tanto, en el Primer Principio de la Termodinámica.

En 1780, Lavoisier y Laplace¹⁵ encontraron experimentalmente que el calor que se debe suministrar a una sustancia compuesta para su descomposición completa es igual al que se libera en su síntesis total. Este enunciado es equivalente al siguiente: *el calor de descomposición de una sustancia compuesta es numéricamente igual a su calor de formación pero de signo opuesto*. Por ejemplo, si

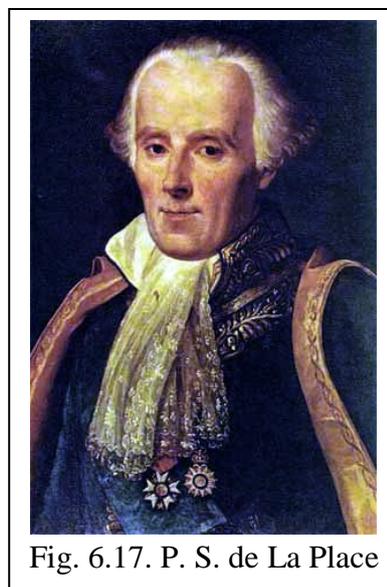
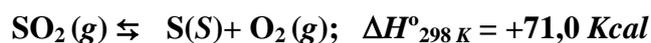
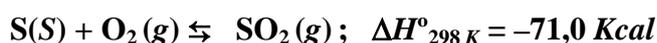


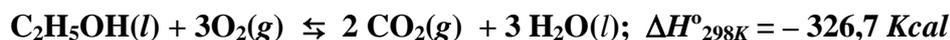
Fig. 6.17. P. S. de La Place

¹⁵ Pierre-Simon de La Place (1749 – 1827). Astrónomo, físico y matemático francés, propuso un modelo cosmológico sobre la formación del Sol y del Sistema Solar a partir de una nebulosa. Desarrolló varias ecuaciones matemáticas que llevan su nombre y varias contribuciones a la Termoquímica.

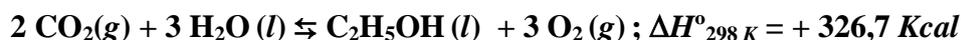
Siendo la entalpía función de estado, la Ley de Lavoisier y Laplace, puede extenderse para cualquier transformación:

La variación de entalpía que acompaña a una transformación, tiene el mismo valor absoluto pero signo contrario al de la transformación inversa

Si para la reacción de combustión del alcohol etílico



entonces



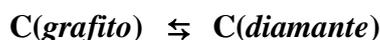
La segunda ley importante de la Termoquímica, fue encontrada experimentalmente por Germain Henri Hess en 1840 y se conoce como *ley de Hess*:

El calor intercambiado en una reacción química es independiente de que la misma ocurra en una o varias etapas.

Siendo la entalpía una función de estado, la ley de Hess puede extenderse a cualquier transformación:

La variación de entalpía que acompaña a una modificación es independiente de la transformación empleada para lograrla.

El valor práctico de las leyes de la Termoquímica radica en que sobre su base, las ecuaciones termoquímicas pueden ser sumadas o restadas como si fueran ecuaciones algebraicas. Gracias a ello, calores de reacción como los de la transformación



que no puede determinarse experimentalmente, se calculan con facilidad de la siguiente manera. Sabiendo que



La Ley de Lavoisier y Laplace nos autoriza a escribir



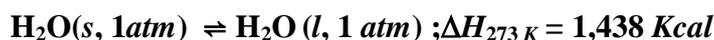
Sumando miembro a miembro las ecuaciones b) y c)



6.26.- Variaciones de entalpía en los cambios en el modo de agregación.

Los cambios en el modo de agregación o de la estructura cristalina de una sustancia van acompañados por una variación de su entalpía. Tales cambios, generalmente referidos a la unidad de masa se suelen denominar *calores latentes* de las respectivas transiciones. El término no es adecuado, ya que induce a pensar que el calor se almacena en la sustancia. Por ello debe utilizarse la expresión *calores de transición*.

Siendo la entalpía una propiedad extensiva que, para una transformación dada, depende de la presión y la temperatura, en Termodinámica se emplean los *calores molares de transición* que son las variaciones de entalpía asociadas a la transición de un mol (o una masa fórmula gramo) a una temperatura y presión dadas. Las transiciones se suelen expresar mediante ecuaciones análogas a las ecuaciones termoquímicas que se desarrollaron en la Sección 6.20. La ecuación



expresa que la fusión de 1 mol de hielo a 273 K y 1 atm requiere de la absorción de 1,438 Kcal. La expresión $\Delta H_{273\text{K}}$ se llama *calor molar de fusión* del agua a 273 K y 1 atm.

La ecuación



expresa que la vaporización de 1 mol de agua a 373 K y 1 atm requiere de la absorción de 9,717 kcal. La expresión $\Delta H_{373\text{K}}$ se llama *calor molar de vaporización* del agua a 373 K y 1 atm.

Siendo la entalpía una función de estado, los calores molares de solidificación y de condensación tendrán los mismos valores absolutos pero signo contrario a los respectivos calores molares de fusión y vaporización en las mismas condiciones de presión y temperatura.

6.27.- Calores de disolución y de dilución.

Los procesos de disolución de una sustancia en otra o de dilución, es decir el pasaje de una solución de una concentración determinada a otra de concentración menor, van acompañados generalmente por absorción o liberación de calor. Las variaciones de entalpía asociadas a la disolución o a la dilución de un mol (o una masa fórmula gramo) de una sustancia en otra, a presión constante y a una determinada temperatura, se llaman *calor de disolución* y *calor de dilución*, respectivamente.

La magnitud de estas variaciones, a una presión y temperatura dadas, no es constante sino que depende de la concentración del solvente. Por lo tanto, al disolver gradualmente un soluto en un vente, la concentración de la solución se va modificando, pasado de ser la del solvente puro hasta una solución de cierta concentración final. El calor por mol de soluto varía durante todo el proceso. Para una variación infinitesimal de la concentración de soluto en la solución, el cambio térmico asociado a presión y temperatura constante se denomina *calor diferencial de dilución*. Si nos referimos a la variación de entalpía asociada a la *disolución completa* de un mol de soluto a presión y temperatura constante, esa variación se llama *calor integral de dilución*. En la práctica se usan los calores molares de dilución refiriéndolos a la disolución completa de 1 mol de soluto en 1000 g de disolvente (concentración 1 *molal*) a 1 *bar* y 298 *K* y se miden los calores de dilución a molalidades decrecientes hasta que no se verifiquen variaciones en el calor intercambiado por una pequeña disminución de la molalidad. Se vuelcan los resultados en un diagrama ΔH - molalidad y se extrapola el calor de dilución a dilución infinita.

En las reacciones termoquímicas que ocurren en solución, por ejemplo en solución acuosa, se debe indicar las concentraciones de las sustancias actuantes. La ecuación termoquímica



indica que cuando se diluye una solución que contiene 1 mol de ácido sulfúrico en 1 mol de agua (18,0 g), a una concentración de 1 mol de ácido sulfúrico por cada 9 moles de agua (162.0 g) el calor integral de dilución es - 8,37 *Kcal*.

6.28.- El Segundo Principio de la Termodinámica.

Nuestra experiencia cotidiana nos indica que si ponemos en contacto dos cuerpos que se encuentren a distintas temperaturas, el más “caliente” se enfriará y el más “frío” se calentará, hasta que ambos alcancen la misma temperatura del medio ambiente. El proceso opuesto, no ocurre espontáneamente.

El Primer Principio de la Termodinámica no permite predecir el flujo espontáneo de calor en el sentido de las temperaturas decrecientes. Sólo establece que cuando un cuerpo absorbe x joules de otro que está a temperatura mayor, este último le entrega al primero, exactamente, x joules. Análogamente, hay otros procesos cuya ocurrencia espontánea es imposible y que el Primer Principio no puede predecir.

En 1850, Rudolf Julius Emmanuel Clausius¹⁶, publicó un trabajo científico¹⁷, cuya conclusión es que el calor no puede fluir espontáneamente de un cuerpo a otro más “caliente”. A partir de en-

¹⁶ Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822 – 1888). Médico y físico alemán. Fue Profesor en las Universidades de Zürich y de Bonn. Se lo considera uno de los padres de la Termodinámica por su enunciado del Segundo Principio de esa especialidad. Se destacó en estudios sobre el comportamiento de los gases y sobre electroquímica.

tonces, esa conclusión se acepta como “principio”, es decir, como enunciado indemostrable de por sí, pero que puede corroborarse a través de sus consecuencias. En los 25 años siguientes Clausius fue variando dicho enunciado. Referido a la transferencia espontánea de calor, en 1854 enunció:

Es imposible transferir calor de un cuerpo a otro que está a temperatura más elevada sin intervención de algún agente externo.

En 1851, William Thomson, luego Lord Kelvin of Largs¹⁸, al estudiar el comportamiento de las máquinas térmicas¹⁹ encontró una imposibilidad equivalente al enunciado de Clausius

No es posible construir una máquina cíclica que, al cabo de un cierto número de ciclos, produzca trabajo a partir del calor tomado de una fuente caliente, sin transferir parte de este calor a una fuente fría.

Se puede demostrar que si se pudiese construir tal máquina, ella podría transferir calor de un cuerpo a otro a mayor temperatura, sin consumir trabajo.

Tanto los enunciados de Clausius como el de Lord Kelvin, se refieren a casos particulares, como transferencia espontánea de calor o funcionamiento de máquinas térmicas. El mismo Clausius y otros científicos han intentado extender el enunciado a *todos* los procesos espontáneos de modo que este principio tuviese validez universal. Al año 2015, el Institute of Human Thermodynamics²⁰, llevaba recopilados 125 enunciados diferentes del Segundo Principio. (Esto daría lugar a un nuevo Principio: “Es imposible establecer un enunciado del Segundo Principio que tenga validez universal”).



Fig. 6.18. R.J.E. Clausius

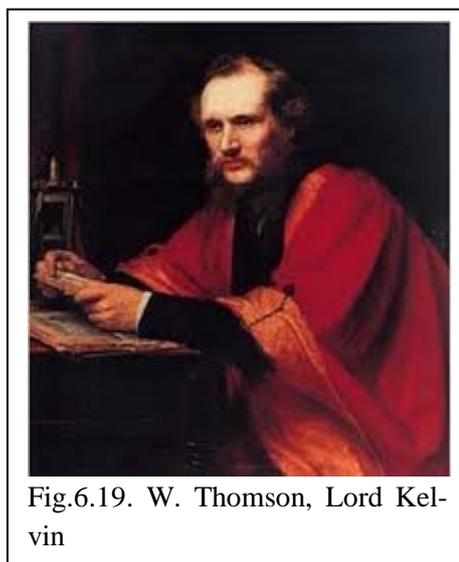


Fig.6.19. W. Thomson, Lord Kelvin

6.29.- Rendimiento de máquinas térmicas reversibles.

¹⁷ Clausius, R.J.E. "Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus ableiten lassen" *Poggendorffs Annalen*, **155** (3): 368-394 1850.

¹⁸ William Thomson (1824 – 1907). Físico y matemático, nacido en Belfast, fue un joven prodigio, egresando de la Universidad de Glasgow a los 13 años. Se lo considera como uno de los padres de la Termodinámica por su enunciado equivalente al de Clausius y por haber desarrollado la escala absoluta de temperaturas. Desarrolló la teoría que permitió construir un dispositivo, el “siphon recorder” que permitió la conexión telegráfica submarina entre London y New York, por lo que fue nombrado Baron Kelvin of Largs.

¹⁹ Máquinas que intercambian calor y/o trabajo con un medio que las rodea.

²⁰ <http://www.humanthermodynamics.com/2nd-Law-Variations.html>.

En 1824, Carnot publicó un folleto cuyo título traducido es “*Reflexiones acerca de la potencia motriz del fuego y de las máquinas apropiadas para desarrollar esa potencia*”. En ese folleto, demostró que todas las máquinas térmicas que operen reversiblemente entre las mismas temperaturas extremas tienen el mismo rendimiento.

El rendimiento de una máquina térmica es la relación entre el trabajo que realiza y el calor que absorbe. En general se lo representa mediante la letra griega η .

$$\eta = \frac{W_{\text{producido}}}{Q_{\text{absorbido}}} \quad (6 - 45)$$

En términos modernos, Carnot encontró que si durante su funcionamiento cíclico una máquina térmica absorbe, reversiblemente, calor Q_2 de una fuente que está a la temperatura absoluta T_2 y cede reversiblemente calor Q_1 a una fuente que está a la temperatura absoluta T_1 , el rendimiento de esa máquina es

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (6 - 46)$$

Problema 6.7.

Una máquina cíclica operando reversiblemente toma calor de un manantial que está a 120° C y cede calor a un refrigerante que está a 30° C. Calcular su rendimiento.

Solución

Como el rendimiento se calcula empleando temperaturas absolutas

$$T_1 = 120^\circ \text{ C} + 273^\circ \text{ C} = 393 \text{ K}$$

$$T_2 = 30^\circ \text{ C} + 273^\circ \text{ C} = 303 \text{ K}$$

$$\eta = \frac{393 - 303}{393} = 0,229$$

6.30.- La escala absoluta de temperaturas.

La ecuación (6 – 46) no sólo nos dice que el rendimiento de una máquina térmica que opere reversiblemente depende únicamente de la diferencia de temperaturas sino, además, que para una diferencia de temperaturas entre el manantial y el refrigerante dada, el rendimiento es tanto mayor cuanto más baja es la temperatura de la fuente fría. Estas consideraciones hicieron que en 1848, William Thomson, (luego Lord Kelvin of Largs) propusiera una escala de temperaturas basada sobre el

rendimiento de una máquina térmica reversible. La ventaja de tal escala radica en lo siguiente: Un termómetro utiliza la variación de una propiedad termométrica dada: el volumen de una determinada sustancia, la presión que ejerce un gas, la resistencia eléctrica de un conductor, etc. En cada caso la relación entre el valor de la propiedad termométrica y la temperatura se supone conocida. Pero según la propiedad termométrica que se elija se tendrá una determinada escala y por lo tanto habrá que construir el aparato adecuado para visualizarla. Si, por ejemplo, se elige el volumen de una masa de mercurio los detalles constructivos serán sustancialmente diferentes que si se hubiese elegido la resistencia eléctrica de esa misma masa o el volumen de una masa de hidrógeno. En cambio, el rendimiento de una máquina térmica que opere reversiblemente es independiente de la naturaleza de los materiales que lo forman y del tipo de transformación cíclica que la máquina realiza. Lord Kelvin demostró que una escala construida sobre la base del rendimiento de una máquina térmica reversible, no sólo sería independiente del diseño y funcionamiento de la máquina — de allí el adjetivo “absoluta” — sino que sería exactamente equivalente a la escala del gas ideal. Es por eso, que se identifica a la escala del gas ideal con la propuesta por Lord Kelvin y se la llama también “escala absoluta”.

6.31.- La función de estado entropía.

Al analizar el rendimiento de las máquinas térmicas reversibles, Clausius encontró que al cabo de un ciclo, el calor intercambiado reversiblemente con cada fuente a una cierta temperatura T cumplía con

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (6 - 47)$$

El calor no es una propiedad de los sistemas sino energía en tránsito cuya variación depende de la transformación efectuada. El calor intercambiado en dos transformaciones equivalentes — es decir, con el mismo estado inicial y el mismo estado final — suele tener distinta magnitud. Sin embargo, la integral de la (6 – 47) al ser nula para transformaciones cíclicas permite definir una propiedad *del sistema* sobre la base de dos efectos exteriores: el calor intercambiado reversiblemente con una fuente y la temperatura de esa fuente. Esa propiedad fue bautizada *entropía* (del griego $\epsilon\nu\tau\rho\pi\eta$: *evolución*) y se la representa mediante el símbolo S . Para una transformación infinitesimal

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (6 - 48)$$

Es decir

La entropía es una función termodinámica de estado cuya variación viene medida por el cociente entre el calor que intercambia un sistema en una transformación reversible a una temperatura T y el valor de esa temperatura.

De esta manera, el Segundo Principio de la Termodinámica permite definir una nueva función de estado, de la misma manera que el Primer Principio, llevó a la definición de la energía interna.

Al igual que la energía interna y la entalpía, la entropía es una coordenada *extensiva*. Esto es, para una sustancia dada en un modo de agregación dado y a una temperatura y presión dadas, la entropía tiene un valor que depende de su masa.

La Termodinámica Clásica, no permite conocer valores absolutos de entropía, sino sólo variaciones de entropía.

A la entropía se le han asignado diversos significados: indicadora de la espontaneidad de un proceso, del estado de desorden de un sistema, etc. El análisis de esos significados escapa por completo al contenido de este curso.²¹

En el Sistema Internacional, las unidades de entropía son J/K . Sin embargo, es de práctica corriente expresarla en “unidades entrópicas” (*u.e.*)

$$1 u.e. = 1 \frac{cal}{K} \quad (6 - 49)$$

Problema 6.8.

Un mol de gas evoluciona en forma reversible e isobárica desde $400 K$ hasta $600 K$. Calcular la variación de entropía que experimenta sabiendo que su capacidad calorífica molar es constante e igual a $29,0 \text{ joule mol}^{-1} K^{-1}$.

Solución

A partir de la definición

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

es

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Como el gas evoluciona a presión constante,

²¹ Las distintas interpretaciones sobre el significado de esta propiedad pueden consultarse en **Katz, M.**, (2018): *¿Qué esa cosa llamada entropía?*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.

$$\delta Q_{p, rev} = C_p^M dT$$

y

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_p^M \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p^M \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 29,0 \ln \frac{600}{400} = 11,76 \frac{J}{mol K} \end{aligned}$$

6.32.- La función de estado “energía libre”.

En 1878, Josiah Williard Gibbs²², propuso una nueva función de estado resultante de la combinación de 3 funciones de estado de los sistemas: la entalpía, la entropía y la temperatura absoluta. Se la representa mediante la letra G y viene dada por

$$G = H - TS \quad (6 - 50)$$

Dado que, mediante la Termodinámica Clásica, no se pueden determinar valores absolutos de H ni de S , tampoco se pueden conocer los valores absolutos de G sino su variación entre dos estados dados. Para una transformación isotérmica

$$\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S \quad (6 - 51)$$

Para una transformación isotérmica infinitesimal

$$dG_T = dH - T dS$$

Si esta transformación es reversible

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$dG_T = dH - \delta Q_{rev} \quad (6 - 52)$$

De acuerdo con el Primer Principio

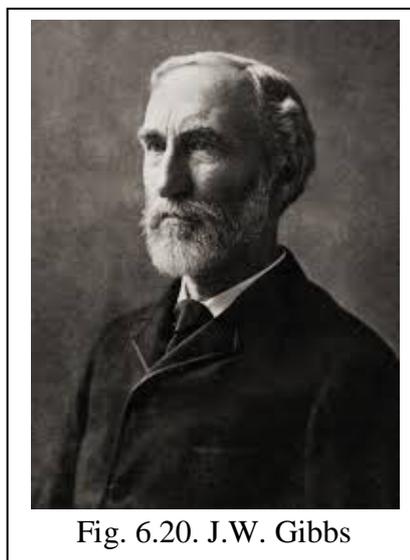


Fig. 6.20. J.W. Gibbs

²² Josiah Williard Gibbs (1839 – 1903). Químico norteamericano. En 1871 fue nombrado profesor en la Universidad de Yale. Entre sus contribuciones figuran, la llamada “regla de las fases”, la publicación de *Sobre el equilibrio de sustancias heterogéneas* donde sentó las bases de la Fisicoquímica. Se lo considera el padre de la Termodinámica Estadística.

$$\delta Q_{rev} = dE + \delta W$$

El diferencial del trabajo total es igual a la suma del diferencial del trabajo de expansión y el del trabajo útil W'

$$\delta W = pdV + \delta W'$$

reemplazando estas dos últimas ecuaciones en la (6 – 52)

$$dG_T = dH - dE + pdV - \delta W' \quad (6 - 53)$$

la función de estado entalpia viene dada por

$$H = E + pV \quad (6 - 41)$$

A presión constante

$$dH = dE + pdV$$

Por lo tanto, a presión y temperatura constante

$$dG_{pT} = - \delta W'$$

Para una transformación finita, isotérmica e isobárica

$$\Delta G_{pT} = - W' \quad (6 - 54)$$

La (6 – 50) es la *definición* de energía libre. La (6 – 54) establece cómo se mide

La energía libre es una función termodinámica de estado definida por $G = H - TS$, cuya disminución puede medirse por el trabajo útil que puede realizar el sistema en forma reversible, isotérmica e isobárica.

Ejemplo 6.10.

El trabajo que produce una pila reversible funcionando a presión y temperatura constante, es trabajo útil, ya que no modifica su volumen.

$$W' = n\mathcal{F}E$$

Cambiado de signo, mide la variación de la energía libre en ese proceso.

Ejemplo 6.11.

Cada una de las 6 celdas de un acumulador de plomo — que es la batería más frecuentemente usada en los automóviles — genera una *FEM* de 2 volt mediante la reacción



El trabajo útil que produce la celda, al operar reversiblemente a presión y temperatura constante, mide la variación de la energía libre, cambiada de signo, asociada a esa reacción química.

6.33.- Energía libre estándar de formación.

La energía libre de formación de una sustancia compuesta se define como la variación de entalpía que acompaña a la formación de 1 mol (o 1 masa fórmula - gramo) de la misma a partir de las respectivas sustancias simples. Generalmente, las variaciones de energía libre se miden en las llamadas *condiciones estándar*, que son las formas más estables de las sustancias actuantes a 25° C y 1 bar. La energía libre de formación medida en condiciones estándar se llama *energía libre estándar de formación* (ΔG_f°).

En la práctica se suele adoptar la siguiente convención:

La energía libre de todas las sustancias simples en sus estados estándar se considera, arbitrariamente, igual a cero.

Extenderemos la convención, haciendo igual a cero la energía libre de todas las sustancias simples en sus formas más estables a temperatura ambiente, a 1 bar de presión y a cualquier temperatura. Sobre la base de esta convención encontramos que la energía libre de una sustancia compuesta es igual a su energía libre de formación.

Problema 6.9.

Calcular la variación de energía libre estándar de formación del $\text{HCl}(g)$

Solución:

La ecuación termoquímica para la formación de un mol de $\text{HCl}(g)$ a 1 bar y 25 °C, es



como por convención

$$G^\circ_{\text{Cl}_2} = 0 \quad \text{y} \quad G^\circ_{\text{H}_2} = 0$$

resulta

$$\Delta G_f^\circ = G^\circ_{\text{HCl}} - (G^\circ_{\text{Cl}_2} + G^\circ_{\text{H}_2}) =$$

$$= G^{\circ}_{\text{HCl}} = -95,3 \text{ kJ}$$

Al igual que en el caso de la entalpía, la importancia de esta convención radica en que teniendo tabuladas las energías libres estándar de formación de todas las sustancias, puede calcularse la energía libre de reacción para cualquier transformación química en condiciones estándar.

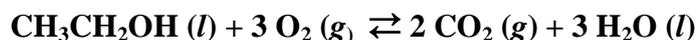
Sustancia	ΔG°_f	Sustancia	ΔG°_f
H ₂ O (l)	-237,13	SO ₂ (g)	-300,19
H ₂ O (g)	-228,57	SO ₃ (g)	-371,06
H ₂ O ₂ (l)	-120,35	H ₂ SO ₄ (l)	-690,00
HCl (g)	-95,30	NH ₃ (g)	-16,45
HI (g)	+1,70	HNO ₃ (l)	-80,71
HBr(g)	-53,45	CH ₄ (g)	-50,72
CO(g)	-137,17	C ₂ H ₄ (g)	+68,15
CO ₂ (g)	-394,36	C ₂ H ₆ (g)	-32,82
NO ₂ (g)	+51,31	CH ₃ OH (l)	-166,27
N ₂ O ₄ (g)	+97,89	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-174,78
NO (g)	+88,55	CH ₃ COOH (l)	-389,9
H ₂ S (g)	-33,56	C ₆ H ₆ (l)	+124,3

Figura 6.21. Energías libres estándar de formación de algunas sustancias compuestas en *kJ/mol*.

En la Tabla de la Figura 6.21 se dan las energías libres estándar de formación (en *kJ/mol* y a 25° C) para varias sustancias.

Problema 6.9.

Utilizando los datos de la Tabla de la Figura 6 – 13, calcular la variación de energía libre asociada a la siguiente reacción (a 25° y 1 bar):



Solución:

$$\Delta G^{\circ} = 2 \times \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2(g)} + 3 \times \Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}(l)} - [\Delta G^{\circ}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l)} + 3 \times [\Delta G^{\circ}_{\text{O}_2 (g)}]$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= 2 \times (-394,36) + 3 \times (-237,13) - [-174,78 + 3 \times 0] \\ &= 1325,33 \text{ kJ} \end{aligned}$$

6.34.- Criterio general para predecir la espontaneidad de un proceso.

De acuerdo con la (6 -54) si un sistema produce espontáneamente trabajo útil a presión y temperatura constante, significa que la energía libre asociada a ese proceso habrá disminuido. Esto permite establecer un criterio general para la ocurrencia o no de una transformación espontánea. Si toda transformación espontánea, isotérmica e isobárica va acompañada por una disminución de la energía libre del sistema que la efectúa, esta disminución, que se puede calcular *a priori* permite predecir la ocurrencia espontánea de cualquier proceso (físico o químico).

Las transformaciones que a presión y temperatura constantes ocurren espontáneamente, van acompañadas por una disminución de la energía libre.

Como la energía libre es función de estado, su variación entre dos estados es independiente de la manera en que se haya efectuado el cambio. En la mayoría de los procesos, la temperatura y la presión, suelen fluctuar, Pero si se logra que, al cabo del cambio, el sistema vuelva a la presión y a la temperatura del inicio, para la evaluación de la energía libre, ese proceso se puede considerar como realizado a presión y temperatura constantes.

Si el cálculo de la variación de energía libre asociada a un proceso isotérmico e isobárico da una cantidad positiva, ese proceso no ocurrirá en las condiciones impuestas.

Las transformaciones que ocurren con disminución de la energía libre del sistema, se dicen *exergónicas* y las que ocurren con aumento de la energía libre, *endergónicas*.

Los criterios de ocurrencia se pueden resumir

$$\Delta G_{P,T} < 0 \text{ proceso exergónico (espontáneo)}$$

$$\Delta G_{P,T} > 0 \text{ proceso endergónico (no ocurre espontáneamente a esa } p \text{ y } T)$$

Problema 6.10.

A 25 °C y 1 bar las energías libres de la calcita (CaCO₃) el óxido de calcio (CaO) y el dióxido de carbono (CO₂) son -1128,8; -604,03 y -394,36 kJ mol⁻¹, respectivamente. A partir de esta información, predecir la ocurrencia espontánea o no, a 25 °C, de la siguiente reacción



Solución:

La variación de energía libre para este proceso es

$$\Delta G^0 = [\Delta G^0_{\text{CaO}} + \Delta G^0_{\text{CO}_2}] - \Delta G^0_{\text{CaCO}_3}$$

$$\begin{aligned} &= [-604,03 - 394,36] - [-1128,8] \\ &= 130,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

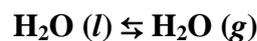
Siendo $\Delta G^0 > 0$ la transformación es endergónica y, por lo tanto, no ocurre espontáneamente en las condiciones del problema.

Para cualquier transformación isobárica e isotérmica que ocurra en un sistema en el que la composición permanece constante, si la variación de la energía libre es nula, el sistema estará en equilibrio. Es decir, para todo sistema hidrostático

$$\Delta G_{P.T.} = 0 \quad \text{Sistema hidrostático en equilibrio}$$

Ejemplo 6.12.

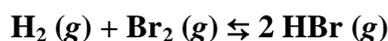
A 100° C y 1 atm el sistema hidrostático



se encuentra en equilibrio y $\Delta G_{P.T.} = 0$

Ejemplo 6.13.

En condiciones estándar (25° C y 1 atm) el sistema



se encuentra en equilibrio. De los valores de la tabla de la Figura 6 – 13, se obtiene que $\Delta G_{P.T.} = -106,90 \text{ kJ}$. En este caso el sistema no mantiene constante su composición.

Esto no excluye que algunas transformaciones en sistemas de composición variable ocurran sin cambios en la energía libre, pero la *generalización* $\Delta G_{P.T.} = 0$ es válida para sistemas hidrostáticos.

Bibliografía

- Adkins C. J., (1987):** *Thermal Physics*. Cambridge University Press.
- Alberty, R. A., Daniels, F., (1984):** *Fisicoquímica Versión SI*. C.E.C.S.A. México.
- Atkins P.W., (1997):** *Physical Chemistry*. 6th. edition. W.H. Freeman Company. San Francisco.
- Benedek, G.B. Villars, F.M.H., (1973):** *Physics: With Illustrations from Medicine and Biology*. Vol. I. Addison – Wesley Publishing Co. Reading. Mass. p. 5 – 115. Metabolismo humano
- Carlsaw, H. S – Jaeger, J.C.(1986):** *Conduction of Heat in Solids* Oxford University Press, Incorporated. Oxford.
- Castellan, G.W.,(1987):** *Físicoquímica*. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México.
- Glasstone, S., (1974):** *Termodinámica para Químicos*. 7a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid.
- Glasstone, S., (1969):** *Tratado de Química Física*. 5a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid.
- Isnardi, T., (1972):** *Termodinámica*. EUDEBA. Bs. Aires.
- Katz, M., (2017).** *Calor y Termodinámica Química*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.
- Katz, M., (2017):** *Temas de Química Física*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.
- Zemansky, M. W. - Dittman R.H., (1996):** *Heat and Thermodynamics* 7th. edition McGraw Hill College Division. N.Y.

CUESTIONARIO

6. 1. Explique por qué carece de sentido hablar de calor de un sistema
6. 2. Explique qué hay de incorrecto en el enunciado “El calor fluye espontáneamente en el sentido de las temperaturas decrecientes”
6. 3. Indique si el calor específico de una sustancia es una propiedad intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.
6. 4. Indique si la capacidad calorífica de un cuerpo es una propiedad intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.
6. 5. Utilizando como ejemplo la definición de calor como forma de energía desarrolle una definición operacional de calor como método de transferencia de energía.
6. 6. Explique por qué es incorrecto el uso de “calor latente” para referirse a la energía asociada al cambio en el modo de agregación o de estructura cristalina de un sistema.
6. 7. Cuál es la expresión del trabajo mecánico de una fuerza F a lo largo de un desplazamiento?
6. 8. ¿El trabajo mecánico es una magnitud escalar o vectorial?
6. 9. ¿El trabajo mecánico es una coordenada extensiva o intensiva?
6. 10. ¿Qué entiende por *trabajo útil*?
6. 11. ¿Cuándo se dice que una coordenada de un sistema es función de estado?
6. 12. Enuncie el Principio de la Conservación de la Energía
6. 13. Enuncie el Principio de Equivalencia Restringido
6. 14. ¿Cuál es la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica?
6. 15. ¿Qué es un móvil perpetuo de primera especie?
6. 16. ¿En qué casos se dice que una transformación es reversible?
6. 17. ¿Cuál es la expresión del trabajo de expansión para una transformación virtual?
6. 18. ¿Cuál es la expresión del trabajo de expansión para una transformación finita isobárica?
6. 19. ¿Qué entiende por calor de reacción?
6. 20. ¿En qué caso se dice que una reacción es exotérmica?

6. 21. ¿Qué es una ecuación termoquímica?
6. 22. ¿Cómo se define “calor estándar de formación” de una sustancia?
6. 23. ¿Qué valor numérico tiene la entalpía de una sustancia simple en su estado estándar?
6. 24. ¿Qué entiende por calor de atomización?
6. 25. ¿Qué enuncia la ley de Lavoisier - Laplace?
6. 26. ¿Qué establece la ley de Hess?
6. 27. ¿Cuál es el enunciado de Clausius del Segundo Principio?
6. 28. ¿Cuál es el enunciado de Kelvin del Segundo Principio?
6. 29. ¿Cómo se define el rendimiento de una máquina térmica?
6. 30. ¿Cómo se mide la variación de entropía asociada a una transformación infinitesimal reversible?
6. 31. ¿Cómo se define la función *energía libre*? ¿Cómo puede medirse su variación?
6. 32. ¿Qué valor toma la energía libre de una sustancia simple en su estado estándar?
6. 33. ¿Cuál es el criterio más general para predecir la ocurrencia de un proceso isotérmico e isobárico?
6. 34. Dada la transformación $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ a 100°C y 1 atm . ¿Cuánto varía la energía libre asociada?
6. 35. ¿Cuál es la expresión de la entalpía parcial molar de una sustancia en una solución?
6. 36. ¿Cuál es el significado físico del volumen parcial molar de un componente en una solución?
6. 37. El calor específico medio del grafito entre 0 y 1000°C puede calcularse mediante la ecuación empírica

$$c_{\text{grafito}} = 2,2275 + 2,19 \times 10^{-3}T + 9,74 \times 10^{-8}T^2 \quad (\text{en cal g}^{-1} \text{K}^{-1})$$

con un error máximo del 2 %. Calcule el calor que absorben 150 gramos de grafito al incrementar su temperatura de 100°F a 200°F .

6. 38. En la Tabla de la Figura 6.2. se observa que el calor específico medio del cinc entre 15 y 25°C , es unas tres veces mayor que el del oro. Si se tienen masas iguales de ambas sustancias simples a 15°C , cuál de ellas absorberá más calor para llegar a los 25°C .

6. 39. La dependencia de la capacidad calorífica molar del *n*-butano (C_4H_{10}) con la temperatura absoluta es $C_p = 19,41 + 0,233 T$, donde C_p está dado en $J K^{-1} mol^{-1}$. Calcular el calor necesario para elevar la temperatura de 1 mol de *n* - butano desde $100^\circ F$ hasta $500^\circ F$.

6. 40. Sabiendo que el calor específico del rubidio a $20^\circ C$ es $0,080 cal g^{-1} \circ C^{-1}$ estimar la masa atómica relativa del elemento usando la Regla de Dulong y Petit

6. 41. El calor molar a presión constante (C_p) de varias sustancias en condiciones ambientales viene dada por una expresión del tipo

$$C_p = \alpha + 2 \beta T - \gamma T^{-2}$$

donde α , β y γ son constantes y T es la temperatura absoluta.

Deducir la expresión general que exprese el calor requerido para elevar la temperatura de n moles de esa sustancia en una transformación isobárica desde una temperatura T_1 hasta una temperatura T_2 .

6. 42. Para el Mg ($A = 24,32$), cuando C_p se expresa en $J K^{-1} kmol^{-1}$; $\alpha = 25,7 \times 10^3$; $\beta = 3,13$ y $\gamma = 3,27 \times 10^8$. Calcular el calor específico del Mg a $300 K$ y el valor medio del calor específico entre $300 K$ y $600 K$.

6. 43. Se tienen $40.0 g$ de mercurio en el punto de fusión ($-38,89^\circ C$) y se lo calienta a presión constante hasta su vaporización a $1 atm$ ($356,95^\circ C$). Calcular el calor involucrado en el proceso sabiendo que los "calores latentes" de fusión y vaporización son 2.8 y $25.6 cal/g$ y que el calor específico el intervalo en que es líquido viene dado por

$$c_p = 0,03145 + 1,23 \times 10^{-4} t + 1,71 \times 10^{-8} t^2$$

6. 44. En un recipiente adiabático en el que se encuentran $200g$ de agua a $15^\circ C$ se agrega un trozo de $10g$ de aluminio a $100^\circ C$. Calcular la temperatura final de equilibrio suponiendo que el calor específico medio del aluminio es constante e igual a $0,217 cal g^{-1} \circ C^{-1}$.

6. 45. Cuántos gramos de constantan (75% de Cu y 25% de Ni) que se encuentran a $15^\circ C$ se requieren para transformar isobáricamente $100g$ de vapor de agua a $100^\circ C$ en líquido a $25^\circ C$. Suponer rendimiento del 100% y que el constantan cumple con la regla de las mezclas. El calor latente de vaporización del agua es $537,0 cal/g$ y los calores específicos de los constituyentes del constantan se dan en la Tabla de la Figura 6 - 2.

6. 46. El joule (J) es la unidad de energía en el Sistema Internacional (SI). Sin embargo, en la práctica se suelen utilizar otras unidades de energía, especialmente en la industria. Por ejemplo, en los países anglosajones se utilizan: las libra - pie ($lb-ft$) que viene medida por el trabajo realizado al desplazar un peso de una libra fuerza (lbf) a lo largo de una distancia de $1 pie$ (ft), aplicándose la fuerza en la misma dirección y sentido que el desplazamiento. También se suele utilizar la unidad térmica británica (BTU). Esta unidad viene medida por la energía que en forma de calor requiere absorber una libra avoirdupois (lb) de agua para elevar su temperatura de $63^\circ F$ a $64^\circ F$. En la in-

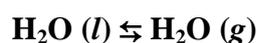
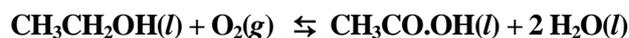
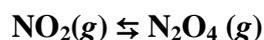
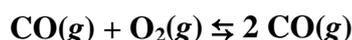
dustria se suele utilizar el kilowatt - hora ($kW-h$) que representa la energía generada por un sistema cuya potencia media es de $1kW$ a lo largo de una hora. Sabiendo que $1lb = 0,45359237 kg$; $1 ft = 0,3048 m$; $1 lbf = 4,44822 N$. Expresar el valor de la constante universal de los gases R en: a) $kw-h K^{-1} mol^{-1}$ b) $lb-ft K^{-1} mol^{-1}$ c) $BTU K^{-1} mol^{-1}$.

6. 47. Una corriente de 1,25 ampere circula durante 2 minutos a través de una resistencia de 9,7 ohm. Calcular el calor generado en joule y en calorías.

6. 48. Un sistema produce un trabajo de 8,0 kJ al absorber 14 kJ de calor. Calcular la variación de la energía interna y la capacidad calorífica del sistema sabiendo que su temperatura se incrementó en 20 K .

6. 49. Un sistema absorbe cuasiestáticamente 60.0 $kcal$ a una presión constante de 1000 hPa y realiza un trabajo eléctrico de 12 $joule$. Calcular la variación de energía interna sabiendo que en esa transformación el volumen se contrajo en 0.2 litros.

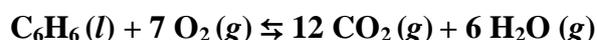
6. 50. Utilizando los valores de la Tabla de la Figura 6.9, calcular los calores estándar de reacción a 298 K de los siguientes procesos:



6. 51. Las capacidades caloríficas molares medias entre 25° C y 100° C del H_2 , O_2 y H_2O , todos al estado gaseoso son 6,92; 7,04 y 8,03 $cal K^{-1} mol^{-1}$. Utilizando el calor de formación del vapor de agua dado en la Figura 6 - 9, calcular el calor estándar de formación del vapor de agua a 100° C.

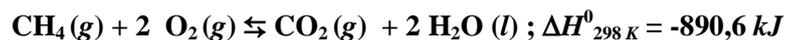
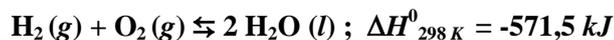
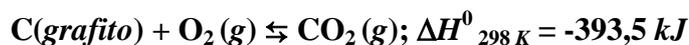
6. 52. Los calores molares de combustión (a 25° C) del n -butano y del isobutano son $- 688,0$ y $- 686,0 kcal$ respectivamente. Calcular el calor de formación de cada uno de estos isómeros, sabiendo que los calores molares de formación del $CO_2(g)$ y del $H_2O(l)$ son $- 94,05$ y $- 68,3 kcal$ respectivamente.

6. 53. Utilizando los valores de las tablas de las Figuras 6.9 y 6.10, calcular ΔE_V para la reacción

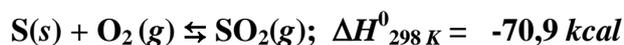
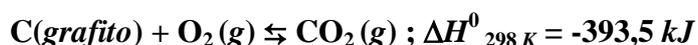


Suponer comportamiento ideal de los gases.

6. 54. Es prácticamente imposible sintetizar el metano (CH_4) a partir de carbono e hidrógeno. Por ello se puede utilizar un método indirecto para calcular el calor de formación del metano. Deducir su valor a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas

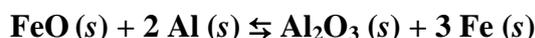


6. 55. A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas



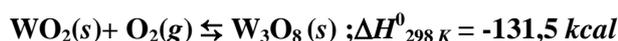
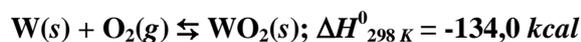
Calcular el calor estándar de formación del sulfuro de carbono (CS_2)

6. 56. Calcular el calor estándar de reacción a 25°C (298K) y 1 atm asociado a la reacción



sabiendo que, en esas condiciones, el calor molar de formación del FeO es $-264,84 \text{ kJ/mol}$ y el del Al_2O_3 es $-1673,6 \text{ kJ/mol}$. ¿Cuánto calor se intercambiará en esas condiciones cuando se obtiene 1g de Fe ? ($A_{\text{Fe}} = 55,8$)

6. 57. Calcular el calor estándar de formación del WO_3 sólido a partir de W sólido y O_2 gaseoso a 25°C y 1 atm . Sabiendo que



6. 57. Calcular el calor de formación estándar del $\text{PbO}(\text{s})$ a partir de $\text{Pb}(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ a 500K según los siguientes datos

$$\Delta H^0_{298\text{K}} \text{ PbO} = -219,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_P^M \text{ PbO} = 44,35 + 1,674 \cdot 10^2 T \text{ (en } J \cdot K^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$C_P^M \text{ Pb} = 23,56 + 9,75 \cdot 10^3 T \text{ (en } J \cdot K^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$C_P^M \text{ O}_2 = 29,96 + 4,184 \cdot 10^3 T - 1,67 \cdot 10^5 T^2 \text{ (en } J \cdot K^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

6. 58. Al quemar 0,1265 g de azúcar común (sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$) se liberan 2082,4 J. Calcular el calor molar de combustión del azúcar.

6. 59. 0,2 moles de He que se encuentran a 600K se comprimen en forma reversible a volumen constante hasta duplicar la presión. Calcular la variación de entropía sabiendo que la capacidad calorífica a volumen constante del He es constante en ese intervalo e igual a $12,40 \text{ joule} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y que, en esas condiciones, el gas se comporta idealmente. $R = 8,595 \text{ joule} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

6. 60. Calcular la variación de energía libre que experimenta un sistema cuando al evolucionar isotérmicamente a 450 K su variación de entalpía es de 62,0 kJ y su entropía se incrementa en $70 \text{ joule} \cdot \text{K}^{-1}$.

6. 61. A 100°C y 1 atm el calor molar de vaporización del agua es 40,45 kJ, Calcular la variación de entropía asociada a la vaporización de 1kg de agua en esas condiciones.

¿TEMPERATURAS ABSOLUTAS INFINITAMENTE NEGATIVAS?

La temperatura es una propiedad central de la Termodinámica y su relación con las otras variables termodinámicas comenzó a establecerse a mediados del siglo XIX, gracias a los trabajos de Julius Robert Mayer, Hermann von Helmholtz, Rudolph Clausius, James Clerk Maxwell, Regnault, Rankine, Lord Kelvin y otros científicos.

La entropía es una propiedad de un sistema que al evolucionar en forma reversible permite la siguiente relación

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (6 - 48)$$

dS es la variación de entropía que acompaña a un intercambio infinitesimal de calor δQ realizado en forma reversible con una fuente a la temperatura T .

El Primer Principio de la Termodinámica establece que para una transformación infinitesimal de un sistema en la que solo hay trabajo debido a una variación de volumen dV

$$\delta Q = dE + pdV \quad (6 - 55)$$

Si la transformación anterior se lleva a cabo manteniendo constante el volumen $dV = 0$ y

$$\delta Q_v = dE_v \quad (6 - 56)$$

que, combinada con la (6 - 48), permite escribir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_v = \frac{1}{T} \quad (6 - 57)$$

expresión que permite hacer especulaciones acerca de los valores que pueda tomar la temperatura si se modifica la energía interna de un sistema. Aceptaremos que si dos cuerpos o dos sistemas están en contacto y a la misma temperatura no deben, en promedio, intercambiar calor entre sí.

Sean dos sistemas que podemos llamar *Sistema*₁ y *Sistema*₂ que se encuentran a la misma temperatura T . Cada uno de ellos tendrá una energía interna, que llamaremos E_1 y E_2 , que podemos considerar que resultan de un “promedio” del gran número de combinaciones posibles que pueden darse a partir de las energías de las partículas — átomos, moléculas, iones — que forman cada sistema. A cada distribución particular de la energía entre las partículas que forman un sistema la llamamos *microestado*, de modo que para cada uno de nuestros sistemas habrá un cierto número Ω — en general elevado — de microestados. La entropía está vinculada al número de microestados mediante la famosa ecuación de Ludwig Boltzmann.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (6 - 58)$$

En esta expresión k_B es la constante de Boltzmann ($k_B = R/N_A = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

Si ambos sistemas están a la misma temperatura, la (6 - 57) permite escribir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V(1)} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V(2)} \quad (6 - 59)$$

En tanto $(\partial S/\partial E)_V$ sea positiva, T es positiva. En los sistemas comunes, — como puede ser un conjunto de moléculas gaseosas, — la adición de energía aumenta siempre el número de microestados posibles (la entropía aumenta) y a medida que aumenta la energía también aumenta la temperatura, desde cero, aproximándose asintóticamente a $+\infty$.

Boltzmann encontró la forma en que se distribuye la energía en un conjunto muy grande de partículas que forman un sistema que está a la temperatura T . La fórmula que encontró es

$$N_i = C e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (6 - 60)$$

N_i es el número de partículas que tienen la energía ε_i , k_B es la constante de Boltzmann y C una constante característica de cada sistema.

La energía ε_i que tenga una partícula puede deberse a su movimiento (de traslación, de rotación o de vibración) o a su configuración electrónica y, en la casi totalidad de los casos, depende de la temperatura.

Consideremos el caso hipotético en el cual las partículas de un sistema pueden tener sólo dos estados energéticos diferentes a la misma temperatura, como ser dos configuraciones electrónicas distintas, una en el estado fundamental, para el que la energía será ε_0 y otro en un estado excitado, para el cual la energía será ε_i . Para pasar del estado energético ε_0 al ε_i la partícula debe absorber uno o más cuantos de energía.

Para los dos niveles de energía, la relación de poblaciones en esos niveles es:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\Delta\varepsilon / k_B T} \quad (6 - 61)$$

N_i es el número de partículas en el estado ε_i , N_0 el número de partículas en el estado ε_0 y $\Delta\varepsilon = \varepsilon_i - \varepsilon_0$.

Despejando T de la ecuación (6 - 61)

$$T = \frac{-\Delta\varepsilon / k_B}{\ln(N_i / N_0)} \quad (6 - 62)$$

La (6 – 62) nos dice que si el sistema está en equilibrio a una cierta temperatura $T > 0$, siendo $\epsilon_i > \epsilon_0$, es $\Delta\epsilon > 0$. Luego, el logaritmo que figura en el denominador debe ser negativo. Esto último implica que $N_0 > N_i$.

De aquí concluimos que *si el sistema está en equilibrio a una temperatura T , hay más partículas en el estado de menor energía que en el estado de mayor energía.*

Si bien el número de partículas en un sistema suele ser enorme, hagamos una abstracción simplificada y supongamos que sólo hay 20 partículas que se distribuyen entre los dos estados de nuestro sistema. Sea una de las distribuciones posibles la que se representa en el esquema de la Figura 6.22.

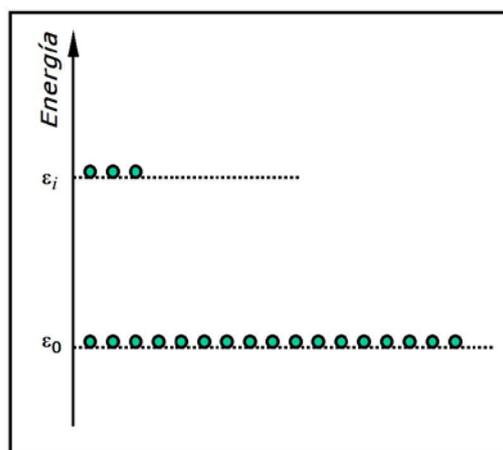


Figura 6.22. Sistema a temperatura absoluta T

Si a este sistema se le suministrase energía térmica, si bien los niveles de energía permanecen inalterados, algunas partículas pasarán del nivel de energía bajo al nivel de energía alto y el número de partículas con energía alta N_i aumentará mientras que el número de partículas con energía baja disminuirá. De modo que, a medida que la temperatura aumenta, el logaritmo de la (6 – 62) se vuelve menos negativo y la energía de todo el conjunto aumenta debido a que habrá más partículas en el nivel de energía alto.

Por otra parte, si de alguna manera se extrae energía del sistema, ϵ_0 se poblará a costa de ϵ . En este caso el valor del logaritmo se vuelve más y más negativo y, en el límite en que el número de partículas en el nivel alto tiende a cero, tendremos

$$\lim_{(N_i/N_0) \rightarrow 0} \frac{-\Delta\epsilon/k_B}{\ln(N_i/N_0)} = 0 \tag{6 – 63}$$

¿Qué tan fácil deberá ser alcanzar el cero absoluto? Para tener una idea de la dificultad en alcanzar el cero absoluto, podemos representar en un diagrama el logaritmo de N_i/N_0 en función de la relación N_i/N_0 (Figura 6.23)

Del diagrama de la Figura 6.23. observamos que el logaritmo cambia mucho cuando el argumento es pequeño. A bajas relaciones de N_i/N_0 el logaritmo tiene una pendiente muy pronunciada.

Esto nos revela que si unas pocas partículas cambian del nivel de baja energía al nivel de energía alta, la temperatura crecerá apreciablemente. Como se requiere muy poca energía para trasladar unas pocas partículas a un nivel superior, es fácil de advertir que no es una tarea simple mantener un conjunto de alrededor de $10^{20} - 10^{24}$ partículas en el estado fundamental

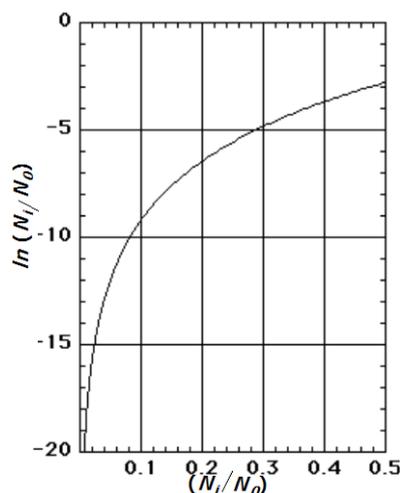


Figura 6.23.

Temperatura infinita y temperatura negativa

Supongamos ahora que mediante el suministro de energía logramos promover partículas del nivel inferior al superior de modo que el número de partículas en ambos niveles sea el mismo (Figura 6.24). En este caso, el logaritmo se hace cero y el valor de la temperatura se vuelve infinito (notemos que $\Delta\varepsilon$ no cambia).

$$\lim_{(N_i \rightarrow N_0)} \frac{-\Delta\varepsilon / k_B}{\ln(N_i / N_0)} = \infty \quad (6 - 64)$$

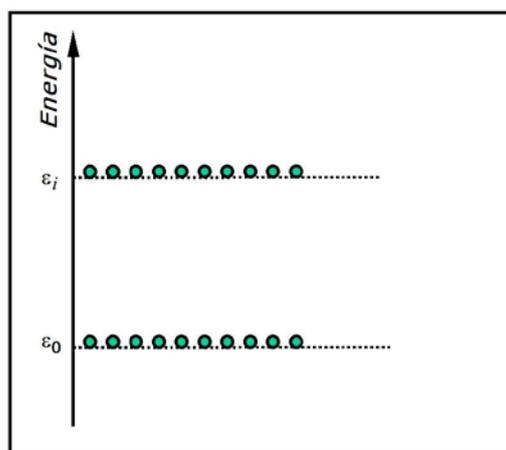


Figura 6.24. Sistema a temperatura absoluta infinita

Si el número de partículas en el nivel de energía alto fuera mayor que el número de partículas en el nivel de energía bajo, (Figura 6.25) la temperatura absoluta de un sistema sería negativa. La pregunta que surge es ¿Se puede alcanzar ese estado?

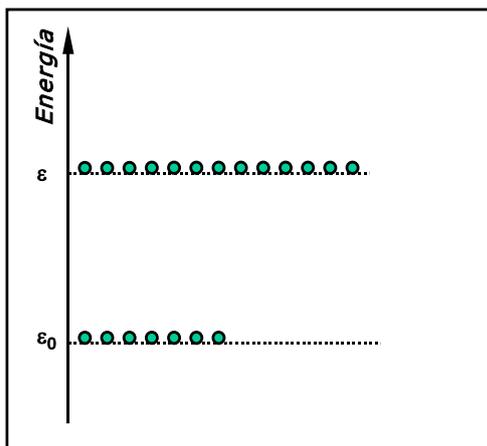


Figura 6.25. Sistema a temperatura absoluta negativa

Sí, pero no por calentamiento. Tanto la fórmula (6 – 62) como la Figura 6.25. muestran que el estado del sistema al cual se le puede atribuir temperatura negativa tiene *más* energía que los estados a temperaturas usuales debido a que hay más partículas en el nivel de energía alto que en el nivel de energía bajo. Esto parece paradójal: *se debe adicionar energía a un sistema con temperatura infinita para obtener una temperatura absoluta negativa*. Volvemos a enfatizar que tal estado no puede lograrse calentando el sistema.

Utilizando fuentes alternativas de energías, se pueden preparar tanto sistemas a temperatura infinita como sistemas a temperaturas absolutas negativas.

Una de las formas de obtener temperaturas negativas se verifica en la emisión de luz de un láser. En la mayoría de los láseres los átomos son excitados electrónicamente a un nivel alto de energía. Antes que todo el sistema emita luz láser tiene que haber más átomos en estados excitados de los que no están excitados, — esto se conoce como *inversión de la población* — de modo que se le puede adjudicar temperatura negativa al sistema. Debemos remarcar que en la emisión láser los átomos no son excitados por calentamiento.

Los sistemas que pueden lograr temperatura infinita por tener dos (o unos pocos) niveles de energía a la misma temperatura se usan para enfriar otros sistemas. La técnica de enfriamiento más común se llama *desmagnetización adiabática de sistemas espín*.

Para tener una idea aproximada de la desmagnetización adiabática de sistemas espín, analizaremos el magnetismo debido al espín del electrón. Cada electrón puede considerarse como un minúsculo imán, que puede orientarse de dos maneras distintas en un campo magnético externo: paralela al campo o antiparalela al mismo.

Las partículas que forman el sistema pueden tener todos sus electrones apareados o no, en el primer caso se dice que el material que constituye el sistema es “diamagnético” y en segundo caso “paramagnético”.

Analícemos qué ocurre con los materiales paramagnéticos en ausencia o presencia de un campo magnético externo. Tomemos como ejemplo el sulfato de gadolinio III octahidratado $[\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$.

H₂O]. El catión gadolinio tiene 7 electrones 4f desapareados y cada ión está separado de sus vecinos por una cubierta de ocho moléculas de agua e iones sulfato, lo que asegura que cada ión Gd³⁺ se comporte como un pequeño imán perfectamente separado de los demás. En ausencia de campo magnético los estados magnéticos de los cationes tienen una distribución perfectamente aleatoria, de modo que habrá tantos cationes con un número cuántico total de espín como con un número cuántico total de espín opuesto.

Supongamos que nuestro sistema es sulfato de gadolinio III octahidratado y lo colocamos en un baño de helio líquido lo suficientemente grande como para que la temperatura del sistema pueda considerarse prácticamente constante. Hecho esto, aplicamos al sistema un campo magnético externo. Cuando los cationes se orientan en el campo magnético, cambian sus espines, de manera que la población de cationes con espines que los orientan en forma paralela al campo disminuye mientras que la población con espines que los orientan en forma antiparalela al campo aumenta. El trabajo que efectúan las fuerzas del campo magnético implica una absorción de energía por el sistema, lo que tiende a aumentar la temperatura. Pero como el sistema está termostatzado por el baño de helio, la temperatura del sólido paramagnético se mantiene constante. Esto es, el proceso de magnetización es isotérmico.

Posteriormente retiramos el baño de helio, le colocamos al sistema una cubierta adiabática y reducimos el campo magnético externo a cero. La energía que fue transferida al baño de helio no puede volver al sistema. En esta etapa, mientras que las poblaciones de los estados antiparalelos y paralelos se igualan, el sistema se enfría adiabáticamente. Por sucesivos procesos de imantación isotérmica y desimantación adiabática pueden alcanzarse temperaturas del orden del diezmilésimo de grado.

En los últimos años, en lugar de emplear núclidos con electrones desapareados, se realiza el proceso de imantación isotérmica y desimantación adiabática con núclidos de alto espín nuclear por ejemplo. rhodio, paladio, renio, etc. El tiempo de relajación de un sólido paramagnético nuclear es mucho más breve que el tiempo de relajación de los sólidos paramagnéticos electrónicos y el de estos últimos, a su vez, es mucho menor que el de relajación de los estados electrónicos excitados. De esta manera el proceso de imantación isotérmica y desimantación adiabática de un núcleo se puede realizar sin que se produzca ningún cambio en los espines electrónicos o en los estados electrónicos de sus átomos. Utilizando esta técnica conocida como *desimantación adiabática nuclear* ya a fines de 2000 se había alcanzado la temperatura más baja para un sistema estable. Se había enfriado un cristal de rhodio a 100 pK²³ lo que permitió estudiar sus propiedades fisicoquímicas en esas condiciones. En sistemas inestables se han logrado temperaturas negativas del orden de los -10^{-9} K.^{24 25}

²⁶

²³ Knuutila, T. *Nuclear Magnetism and Superconductivity in Rhodium*. Helsinki University of Technology. Low Temperature Laboratory. Nov. 2000.

²⁴ Oja, A.S. - Lounasmaa, O.V. *Nuclear magnetic ordering in simple metals at positive and negative nanokelvin temperatures*, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 1 (1997).

Hemos tratado con sistemas de dos niveles de energía en los cuales los cambios en las poblaciones de los niveles se realizan sin intercambio neto de calor. Pero los sistemas usuales tienen más de dos estados excitados de energía. ¿Podremos lograr también temperaturas infinitas o negativas en esos sistemas?

Para analizar los sistemas multiniveles debemos cerciorarnos, en primer lugar, que cada nivel esté suficientemente poblado para evitar fluctuaciones aleatorias del número de partículas. Tengamos presente que los sistemas son dinámicos. Las partículas intercambian continuamente energía. De modo que el modelo puede fallar cuando sólo hay unas pocas partículas en cada nivel.

La relación de Boltzmann dada por la ecuación (6 – 61) es válida para sistemas multiniveles y es útil para aclarar qué significa decir que un sistema se encuentra en equilibrio térmico.

Un sistema se encuentra en equilibrio térmico si el número de partículas en cada nivel energía sigue la distribución de Boltzmann.

Las fluctuaciones aleatorias pueden provocar desviaciones a esta distribución, pero cuanto mayor es la fluctuación menor es la probabilidad de su ocurrencia²⁷ de modo que la mayor parte del sistema se encontrará cerca de esa distribución.

A diferencia de los sistemas con dos estados (o con unos pocos), los sistemas comunes tienen tantos estados cuánticos diferentes que la variación de energía entre ellos parece ser continua. Para sistemas con números infinitos de estados de energía, lograr que la población de todos los estados sea la misma requiere que la energía media sea infinita. De modo que alcanzar una temperatura infinita implica que también sea infinita la energía media. Tanto la teoría cinética como la termodinámica estadística demuestran que para un gas monoatómico que se comporte idealmente

$$\bar{E}_{\text{cinética}} = \frac{3}{2} kT$$

Observemos que a diferencia de lo que ocurre en sistemas con pocos niveles, temperatura infinita significa energía infinita. En los sistemas multiniveles el número de estados energéticos traslacionales es enorme. Se puede demostrar que para un sistema con un volumen de alrededor de 1 cm³ hay más estados traslacionales que moléculas. A estos estados energéticos debemos adicionarle los estados electrónicos y, si el gas que se comporta idealmente es poliatómico debemos contabilizar también los estados vibracionales y rotacionales..

²⁵ **Tuoriniemi, J. T., Knuuttila, T.A., Lefmann, K., Nummila, K., Yao, W and Rasmussen, F. B.** *Double-Spin Flip Resonance of Rhodium Nuclei at Positive and Negative Spin Temperatures*, Physical Review Letters, Volume 84, Issue 2, pp. 370-373 (2000). © 2000 American Physical Society.

²⁶ **Braun, S.; Ronzheimer, J. P.; Schreiber, M.; Hodgman, S. S.; Rom, T.; Bloch, I.; Schneider, U.** (2013). "Negative Absolute Temperature for Motional Degrees of Freedom". *Science* **339** (6115): 52–5.

²⁷ Un estudio de la influencia casi nula de las fluctuaciones en el desvío de la distribución puede verse en **Hill, T. L.** *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover Publications Inc. New York, 1986. Capítulo 2. pág. 33 – 38.

Si en la fórmula de Boltzmann (6 – 61) las temperaturas fueran negativas, el valor de la función se elevaría exponencialmente. Cada nivel de energía debería estar más poblado que el nivel inferior vecino. Por supuesto, es totalmente imposible mantener niveles poblacionales inversos en forma duradera. Si en algún instante un sistema tiene estados poblados inversos, esos estados no pueden estar en equilibrio térmico con otros estados en el mismo sistema. De aquí deducimos que *la temperatura absoluta negativa no es una variable de equilibrio*.

Temperaturas negativas y los principios de la Termodinámica

La existencia de sistemas con temperaturas absolutas negativas, no contradice los principios de la Termodinámica. Cuando se enuncia el Tercer Principio como “*Es imposible, por idealizado que sea, cualquier procedimiento que pueda llevar a un sistema al cero absoluto mediante un número finito de transformaciones*” el mismo se refiere a sistemas en equilibrio termodinámico, mientras que un sistema que alcance temperaturas negativas lo hace en estados inestables que perduran en tanto se mantenga el intercambio de energía con su medio exterior. Además, es fácilmente demostrable que si se tienen dos sistemas que difieran únicamente en que la temperatura de uno sea positiva y la del otro negativa y se los pone en contacto, el sistema que está a la temperatura negativa al tener mayor energía le transferirá parte de esa energía al que está a la temperatura positiva²⁸, lo que está plenamente de acuerdo con el Segundo Principio.

Bibliografía

Adkins C. J. *Thermal Physics*. Cambridge University Press (1987)

Atkins, P. W. *The 2nd. Law. Energy Chaos and the Form*. W. H. Freeman & Co. New York (1984).

Braun, S.; Ronzheimer, J. P.; Schreiber, M.; Hodgman, S. S.; Rom, T.; Bloch, I.; Schneider, U. (2013). "Negative Absolute Temperature for Motional Degrees of Freedom". *Science*. **339** (6115): 52–55.

Carr, Lincoln D. (2013). "Negative Temperatures". *Science* **339** (6115): 42–3.

Castellan, G. W. *Fisicoquímica*. 2^a. Edición. Addison-Wesley Iberoamericana. Wilmington. (1987)

Frenkel, Daan; Warren, Patrick B. (2015-02-01). "Gibbs, Boltzmann, and negative temperatures". *American Journal of Physics*. **83** (2): 163–170.

²⁸ Ver, por ejemplo, **Hecht, C. E.** *Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory*. Dover Publications Inc. New York. 1990. pág. 104 – 107.

Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover Publications Inc. New York, 1986.

Purcell, E. M – Pound, R. V. First Report on Observation of a System with a Negative Absolute Temperature. *Phys. Rev.* **81**. 279 (1951)

Quinn, T.J. *Temperature* Academic Press. New York. (1990)

Ramsey, N.F. Negative Absolute Temperature. *Phys. Rev.* **103**. 20 (1967)

VII. CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

7.1.- Introducción.

Alrededor del año 430 a.C. Empédocles de Agrigento enunció su teoría de los cuatro elementos constitutivos de toda la materia, la que fue aceptada y difundida por Aristóteles. La idea de que toda la materia estaba formada por esos cuatro elementos perduró durante siglos. Sin embargo, los alquimistas medievales establecieron conclusiones más realistas acerca de la constitución de la materia y la lista de elementos se fue agrandando con la incorporación del mercurio y el azufre. Felipus Aureolus Teofrastus Bombastus von Hohenheim (1493 - 1541), conocido como Paracelso, creó la Iatroquímica, o Química Médica e incorporó a la sal como elemento, (siglos más tarde se comprobaría que es un compuesto). Su contemporáneo, Georg Landmann, conocido como Agrícola, escribió *De re metallica* donde expuso en forma clara y desprovista de toda especulación filosófica los conocimientos que se tenían sobre los metales distinguiéndolos de los que hoy llamamos “no metales”. La búsqueda de la transmutación de metales en oro permitió descubrir otros elementos. Lavoisier en su *Traité élémentaire de Chimie* (1789) identificó 33 sustancias simples formadas por elementos diferentes. El desarrollo de la teoría atómica y los métodos para la determinación de masas moleculares relativas posibilitó el descubrimiento de un gran número de elementos y hacia 1860 ya se conocían alrededor de 60.

Cuando en cualquier campo de la Ciencia, el científico se encuentra con una colección de objetos a estudiar, su primera tarea es buscar las características comunes y agruparlos según las variedades que encuentre. La Química no escapa a esta metodología y desde la Edad Media ya los alquimistas se dedicaron a la búsqueda de regularidades para agrupar a las sustancias.

7.2.- Clasificación de las sustancias simples. Primeros intentos.

El primer esquema de clasificación de las sustancias simples naturales consistió en dividir las en dos grupos: metales y no metales. Los metales tienen un cierto brillo característico, a temperatura ambiente casi todos son sólidos, de color gris o amarillo, son maleables y dúctiles, buenos conductores del calor y la electricidad y en sus combinaciones con el oxígeno forman óxidos llamados óxidos básicos. Los no metales presentan diversos aspectos físicos, no son conductores del calor ni de la electricidad y forman óxidos ácidos con el oxígeno.

La clasificación de las sustancias simples en metales y no metales es, en cierto modo, artificiosa. El grafito es un no metal y es buen conductor de la electricidad. El yodo al estado sólido tiene brillo metálico. El mercurio es líquido a temperatura ambiente. Por otra parte, algunos óxidos, como el de aluminio, se comportan como básicos o como ácidos según la acidez del medio en que se los que. A pesar de estas objeciones, la distinción entre metales y no metales se utiliza aún hoy.

7.3.- Las tríadas de Döbereiner.



Figura 7.1. J. W. Döbereiner

Con la teoría atómica de Dalton se comenzó a considerar a la masa de los átomos como una de las propiedades más significativas. El primer intento de correlacionar las propiedades químicas de los elementos con sus masas atómicas relativas fue realizada en 1817 por Johann Wolfgang Döbereiner¹, quien encontró que la masa atómica relativa del estroncio (en rigor su masa de combinación) era aproximadamente igual al valor medio de las masas atómicas relativas del calcio y del bario, elementos químicamente análogos al estroncio. Entre 1817 y 1829 mostró la existencia de otros grupos de tres elementos llamados *tríadas*, como cloro - bromo - yodo, litio - sodio - potasio, azufre - selenio - telurio, en los que se daba la misma relación para la masa atómica relativa del elemento intermedio. Además, observó una tríada particular formada por hierro - cobalto - níquel, que tenían propiedades muy parecidas y casi las mismas masas atómicas relativas. Sobre la base de sus investigaciones llegó a establecer que “*existen grupos de*

tres elementos (tríadas) de propiedades químicas similares en los que el peso atómico² crece regularmente o es prácticamente el mismo.”

El descubrimiento de familias de elementos (posteriormente se vio que el número de 3 por familia no es significativo) dio un gran ímpetu a los intentos de clasificación de todos los elementos conocidos.

¹ Johann Wolfgang Döbereiner (1780 – 1849), fue un químico alemán que intentó relacionar las propiedades químicas de los elementos en sus compuestos con los "pesos atómicos", observando que la similitud de las propiedades químicas en grupos de tres elementos guardaban una relación matemática con sus "pesos atómicos".

² Antiguamente se llamaba "peso atómico" a la masa atómica relativa. Dado que esta es un número la utilización del vocablo "peso" es incorrecta.

7.4.- El caracol telúrico de Chancourtois.

Durante el período 1850 - 1865 se descubrieron muchos elementos nuevos. Además, en este período, gracias a los trabajos de Cannizzaro, se hicieron grandes progresos en la determinación de masas atómicas relativas, pudiendo determinarse muchas de ellas con gran precisión. En 1862, un geólogo francés Alexandre Emile Beguyer de Chancourtois³ ordenó a los elementos conocidos según sus masas atómicas relativas crecientes sobre la cara de un cilindro de cartón. Trazando una línea de 45° que envolvía al cilindro en forma de espiral, la misma unía a elementos con propiedades químicas similares. El dispositivo recibió el curioso nombre de “caracol telúrico de Chancourtois”.

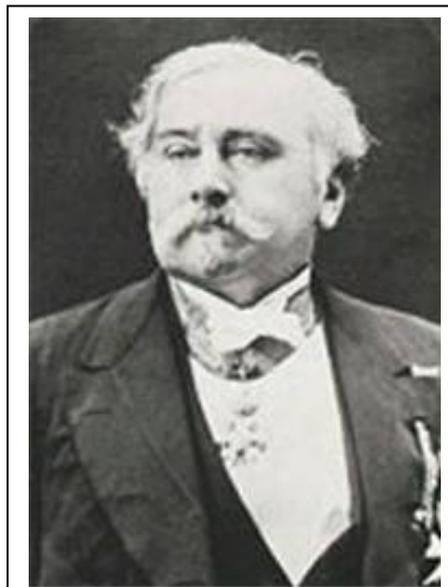


Fig. 7.2. A.E.B. de Chancourtois

7.5.- La ley de las octavas de Newlands.

En 1865, el químico inglés John Alexander Reina Newlands, publicó en el Chemical News un trabajo donde dispuso a los elementos conocidos en orden de masas atómicas relativas crecientes de la forma siguiente

H	1	F	8	Cl	15	Co & Ni	22	Br	29	Pd	36	I	43	Pt & Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	51
G	3	Mg	10	Cs	17	Zn	24	Sr	31	Cs	38	Ba & V	45	Pb	52
Bo	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce & La	32	U	39	Ta	46	Th	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di & Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Ro & Ru	35	Te	42	Au	49	Os	56

Figura 7 -3. Tabla de Newlands de los Números Atómicos (1865)

Newlands observó que el octavo elemento a partir de uno cualquiera presenta propiedades similares a este. Esta observación se conoce hoy como regla de las octavas de Newlands. El hecho de que a cada ocho elementos apareciera el mismo tipo de propiedades indujo a Newlands a comparar sus octavas químicas con las octavas musicales. La periodicidad de las octavas químicas le sugería una armonía química fundamental como en la música.

³ Alexandre Emile Beguyer de Chancourtois (1820 – 1886) fue un geólogo y Profesor en la École Nationale Supérieure des Mines de Paris, que encontró una periodicidad en la propiedades químicas de los elementos al ordenarlos en forma creciente según sus masas atómicas relativas e ideó una ingeniosa manera de representar esa relación al disponerlos en espiral sobre un cilindro mostrando que los elementos de propiedades químicas semejantes quedaban ordenados sobre la misma generatriz.

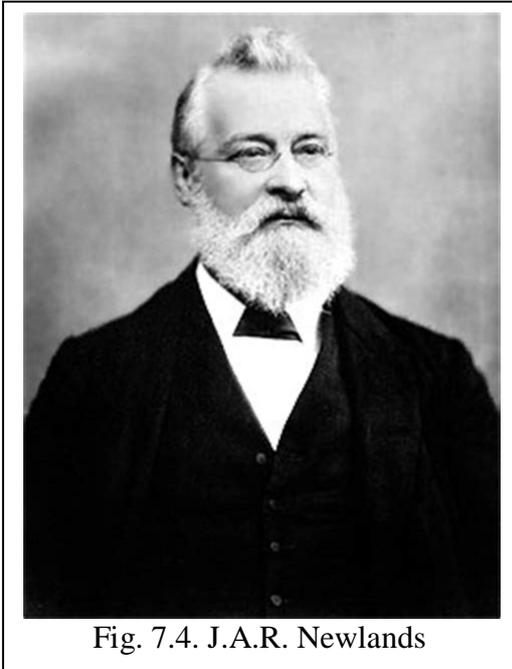


Fig. 7.4. J.A.R. Newlands

El trabajo de Newlands fue, sin duda, un paso gigantesco en la dirección adecuada. Sin embargo, su esquema de clasificación sufrió tres serias críticas:

No dejaba lugar para los elementos recientemente descubiertos (vanadio, talio e indio)

No tuvo en cuenta los trabajos realizados sobre las masas atómicas relativas, ni seleccionó los valores más probables.

Algunos elementos no encajaban en el esquema. Así el cromo estaba mal ubicado debajo del aluminio y el hierro que es un metal, quedaba debajo del azufre que es un no metal.

Debido a su manera particular de exponer su teoría acerca de la armonía de los elementos, fue inclusive ridiculizado en su época. Muchos años más tarde, luego que se reconociera universalmente la importancia de la clasificación periódica, sus trabajos recibieron el reconocimiento de la comunidad científica y hasta fue premiado con la más alta distinción de la Royal Society, la Medalla Copley.

7.6.- Los trabajos de Mendelejeff y Meyer.

Los intentos de clasificar a los elementos llegan a su culminación en forma casi simultánea cuando en 1869 Dimitri Ivanovich Mendelejeff en la Universidad de San Petesburgo y Julius Lothar Meyer en Alemania publican los resultados de ordenar los elementos según sus masas atómicas relativas crecientes. La ordenación de Meyer (diciembre de 1869) establecía relaciones entre *pesos atómicos* y propiedades físicas especialmente el *volumen atómico*. La clasificación de Mendelejeff (marzo de 1869), no sólo encontraba una periodicidad en las propiedades físicas sino también en las propiedades químicas de las sustancias simples que representaban a los elementos, especialmente en la valencia. La Tabla de Mendelejeff, que se esquematiza en la Figura 7.6, presentaba perfeccionamientos muy importantes respecto a la de Newlands:

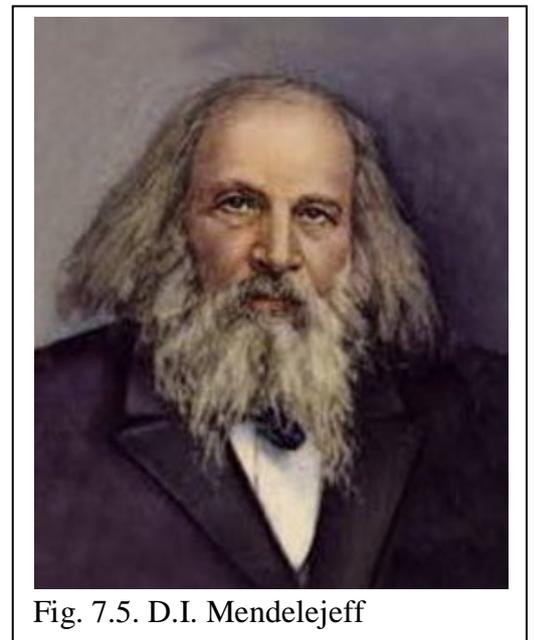


Fig. 7.5. D.I. Mendelejeff

I	II	III	IV	V	VI
			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Figura 7.5. Tabla de Mendelejeff (marzo de 1869)

Si un elemento no encajaba según su *peso atómico*, se dejaba un espacio para un nuevo elemento. Así, el elemento que seguía al cinc en orden de masas atómicas relativas crecientes era el arsénico. Como este elemento tiene similitud de comportamiento químico con el fósforo, Mendelejeff

dejó dos espacios que corresponderían a elementos aún no descubiertos.

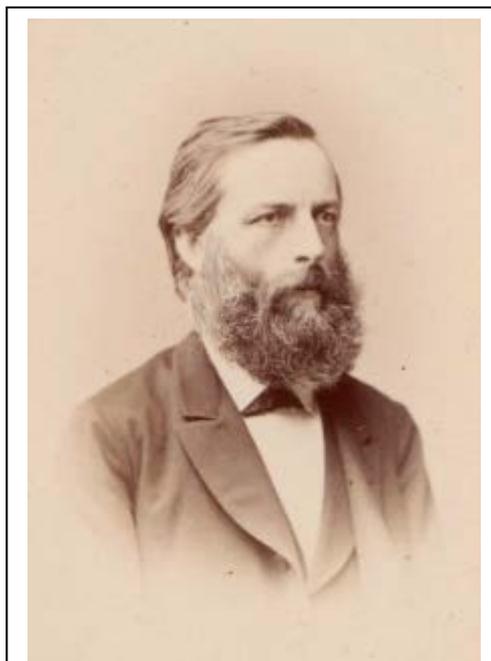


Fig. 7.6. J. L. Meyer

Mendelejeff hizo un estudio crítico de los datos existentes sobre masas atómicas relativas. Estas se calculaban multiplicando la masa de combinación por la valencia. A partir de la periodicidad observada en la valencia, sugirió nuevos valores para las masas atómicas relativas de varios elementos.

Los períodos o *intervalos* no tenían siempre la misma longitud. Esto evitaba tener que colocar metales como el vanadio, cromo y manganeso debajo de no metales como fósforo, azufre y cloro.

Basándose sobre el comportamiento periódico, Mendelejeff predijo las propiedades de varios elementos desconocidos en esa época. En la Tabla de la Figura 7.7. se compa-

ran la propiedades predichas para el elemento *ekasilicio* por las encontradas por su descubridor en 1889.

Los descubrimientos de Mendelejeff lo llevaron a enunciar la siguiente ley :

“Las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus *pesos atómicos*”. Entendiéndose por *pesos atómicos* lo que hoy llamamos “masas atómicas relativas”. Este enunciado se conoce como Ley periódica o Ley de Mendelejeff.

Propiedades	Predicción de Mendelejeff	Valores encontrados por Winkler para el Ge
Masa atómica relativa	72	72,6
Aspecto de la sustancia simple	Metal gris	Metal gris
Punto de fusión	alto	958 °C
Densidad (g / cm ³)	5,5	5,36
Acción de los ácidos y álcalis	Resistente a los ácidos y álcalis	No es atacado por el HCl ni por la soda cáustica
Fórmula y densidad del óxido (g / cm ³)	EsO ₂ ; 4,7	GeO ₂ ; 4,70
Fórmula y propiedades del sulfuro	EsS ₂ ; insoluble en agua. Soluble en sulfuro de amonio acuoso	GeS ₂ ; insoluble en agua. Soluble en sulfuro de amonio acuoso
Fórmula del cloruro	EsCl ₄	GeCl ₄
Punto de ebullición del cloruro	≈ 100 °C	83 °C
Densidad del cloruro (g / cm ³)	1,9	1,88

Figura 7.7. Predicciones de Mendelejeff para el *ekasilicio* (germanio)

7.7.- La tabla corta.

En el año 1871, Mendelejeff publicó una tabla periódica que se reproduce en la Figura 7.8. En ella introdujo algunas modificaciones a su trabajo de 1869. Las ocho columnas verticales se llaman *grupos* y la característica principal de cada grupo es que todos sus miembros actúan con la misma valencia. De allí que aparezcan las fórmulas tipo que caracterizan a los óxidos e hidruros de cada grupo. Sin embargo, Mendelejeff observó que los elementos de un grupo presentan no uno sino dos conjuntos de características comunes. De acuerdo con esto dividió a cada grupo en dos sub-grupos o familias. Por ejemplo, en el grupo I todos los metales forman óxidos monovalentes de fórmula general X₂O. De ellos el Cu₂O, el Ag₂O y el Au₂O se descomponen liberando oxígeno por un calentamiento suave, mientras que los óxidos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio son mucho más estables ante la acción del calor. Esta separación en sub-grupos continúa hasta el Grupo VII. El grupo VIII es atípico, consiste en conjuntos de tres metales químicamente similares de los cuales solo algunos exhiben octavalencia (RuO₄, OsO₄).

Fila	Grupo I – R ₂ O	Grupo II – RO	Grupo III – R ₂ O ₃	Grupo IV RH ₄ RO ₂	Grupo V RH ₃ R ₂ O ₃	Grupo VI RH ₂ RO ₃	Grupo VII RH R ₂ O ₇	Grupo VIII
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	–=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56 Co=59 Ni=59 Cu=63
5	Cu=63	Zn=65	–=68	–=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=83	Zr=90	Nb=94	Mo=96	–=100	Ru=104 Rh=104 Pd=160 Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	Ce=140				
9								
10			?Er=178	?La=180	Ta=162	W=182		Os=195 Ir=197 Pt=198 Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=200	Bi=208			
12				Th=231		U=240		

Figura 7.7. Tabla periódica de Mendelejeff (1871)

A las líneas horizontales de esta tabla las llamó *series*. La característica principal de cada serie es su progresión regular de valencia. En las series 2, 3, 5 y 7, esta progresión va acompañada de un marcado cambio del carácter metálico al no metálico al aumentar el número de grupo.

La Tabla de Mendelejeff sufrió ligeras modificaciones a lo largo del siglo XX. Una de las más difundidas es la que se esquematiza en la Figura 7.9, llamada *Tabla corta*. En ella se establecen 9 grupos y 7 períodos. El grupo 0 comprende a los gases nobles y el grupo VIII solo contiene elementos pertenecientes a períodos largos. En cada uno de los restantes grupos se distinguen dos subgrupos que se identifican con las letras A y B. Los elementos de los sub-grupos A tienen un carácter metálico más marcado que los correspondientes a los sub-grupos B. La interposición de los elementos lantánidos (*tierras raras*) y actínidos se indican por separado.

Grupo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
Fórmulas Tipo	RCI R ₂ O	RCI ₂ RO	RCI ₃ R ₂ O ₃	RH ₄ RCI ₄ RO ₂	RH ₃ RCI ₃ R ₂ O ₅	RH ₂ RCI ₂ RO ₃	RH RCI R ₂ O ₇				Gases nobles
Subgrupo familias	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B				
Primer Período							1 H 1,0080				2 He 4,003
Segundo Período	3 Li 6,939	4 Be 9,813	5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,008	8 O 16	9 F 19,00				10 Ne 20,183
Tercer Período	11 Na 22,991	12 Mg 24,32	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,975	16 S 32,066	17 Cl 35,457				18 Ar 39,944
Cuarto Período	19 K 39,100	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,91	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,71	36 Kr 83,80
	29 Cu 63,54	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916				
Quinto Período	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc (99)	44 Ru 101,1	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	54 Xe 131,30
	47 Ag 107,880	48 Cd 112,82	49 In 114,82	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,91				
Sexto Período	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La* 138,92	72 Hf 178,50	73 Ta 180,95	74 W 183,86	75 Re 186,22	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	86 Rn 222
	79 Au 197,0	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 At (210)				
Séptimo Período	87 Fr (223)	88 Ra 226,05	89 Ac** 227	104 Unq (260)	105 Unp (261)	106 Unh (263)	107 Uns (262)	108 Uno (265)	109 Une (266)	110	

* Lantánidos

58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm (145)	62 Sm 150,35	63 Eu 152,0	64 Gd 157,26	65 Tb 158,93	66 Dy 162,51	67 Ho 164,94	68 Er 167,27	69 Tm 168,94	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
--------------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

** Actinidos

90 Th 232,05	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (245)	97 Bk (249)	98 Cf (249)	99 E (255)	100 Fm (255)	101 Mv (256)	102 No (253)	103 Lw 257
--------------------	-----------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	------------------	--------------------	--------------------	--------------------	------------------

Figura 7.9. Tabla corta

7.8.- La Tabla extendida.

Algunas dificultades presentadas por la Tabla corta, fueron superadas por la llamada Tabla extendida o Tabla "larga" (Figura 7.10.).

Per	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																	H	He
	1	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
	3	4											5	6	7	8	9	10	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	11	12	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B ←	VIII	→	IB	IIB		13	14	15	16	17	18	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	55	56	57	58	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
7	Fr	Ra	Ac**	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une										
	87	88	89	104	105	106	107	108	109										

* Lantánidos

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

** Actínidos

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No	Lw
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

Figura 7.10. Tabla Periódica extendida. La línea negra gruesa separa los elementos metálicos de los no metálicos. Sin embargo, la distinción no es tan definida.

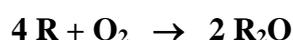
La Tabla extendida tiene 18 columnas verticales en lugar de 9 y usa esta expansión para separar los sub-grupos A de los sub-grupos B. Los elementos de los sub-grupos A se llaman *elementos representativos*. A partir de 1985, se propuso una numeración corrida, del 1 al 18, para las columnas de la Tabla en lugar de la tradicional división en sub-grupos A y B. Sin embargo, como en muchos textos y Tablas aún se utiliza la división antigua, es común usar indistintamente ambas denominaciones.

El primer período es corto, sólo contiene dos elementos. El segundo y el tercero contienen 8 elementos, todos correspondientes a los sub-grupos A. Los períodos cuarto y quinto se llaman *períodos largos*. Los elementos de número de orden (también llamado número atómico) 21 al 30 inclusive corresponden a la llamada *primera serie de transición* y los elementos de número de orden 39 al 48 inclusive, *segunda serie de transición*. El sexto período es un *período gigante*, contiene 32 elementos. Los elementos de la serie de los lantánidos se llaman *primera serie de transición interna*. El séptimo período contiene, hasta la fecha, 23 elementos. La serie de los actínidos se llama *segunda serie de transición interna*.

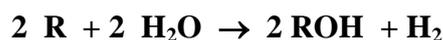
7.9.- Tabla Periódica y propiedades.

La variación periódica más sorprendente e importante de los elementos es la valencia. Esta tendencia se muestra en las fórmulas tipo que encabezan la clasificación de Mendelejeff (Figura 7.5.). La periodicidad de la valencia es marcadamente consistente en los elementos representativos, es menos fácilmente discernibles en los elementos de transición y es inútil tratar de determinarla en los de transición interna. La valencia principal de los elementos de los sub-grupos A viene dada por G y/o $8 - G$, donde G es el número del sub-grupo.

Los elementos del sub-grupo I A son los llamados *alcalinos*. Sus sustancias simples son metales blandos, lustrosos y altamente reactivos. Reaccionan con el oxígeno del aire por simple exposición formando los respectivos óxidos según la fórmula general

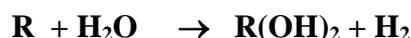
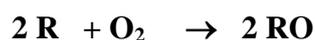


y vigorosamente con el agua, aún cuando esta está fría, formando un hidróxido soluble y liberando hidrógeno y calor



Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con otros no metales como los halógenos (flúor, cloro, bromo, iodo) dando compuestos solubles en agua en los que actúan con valencia 1.

Los elementos del sub-grupo II A corresponden a los llamados *elementos alcalinotérreos*. Sus sustancias simples son metales que se asemejan a los alcalinos aunque son menos blandos, lustrosos y reactivos que los del sub-grupo I A del mismo período, reaccionando más lentamente con el oxígeno del aire y con el agua.



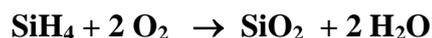
siendo los hidróxidos menos solubles en agua que los hidróxidos alcalinos. Reaccionan con los no metales dando compuestos en los que actúan con valencia 2. Así su reacción con los halógenos, da los correspondientes haluros solubles en agua.



Los elementos del sub-grupo II A son los llamados *térreos*. Sus sustancias simples y, exceptuando al boro, son metales. El boro es un no metal duro, frágil, opaco y bastante inerte. Con el hidrógeno forma diversos hidruros (BH_3 , B_2H_6) y una serie de boratos complejos entre los cuales se encuentra el bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). El aluminio es un metal de baja densidad, blando y muy abundante que se autoprotege de la oxidación del aire (se *pasiva*) formando una película de óxido: Al_2O_3 . El galio, el indio y el talio son metales lustrosos y moderadamente reactivos. Con el oxígeno dan también óxidos de fórmula general R_2O_3 . Los compuestos de los elementos térreos con halógenos, responden a la fórmula general RX_3 donde X representa al halógeno.

Los elementos del sub-grupo IV A corresponden a la *familia del carbono*. Sus sustancias simples muestran una progresión del carácter metálico con el aumento del número atómico. En la naturaleza el carbono se encuentra, mayoritariamente, en dos formas cristalinas, grafito y diamante, que al tener valores diferentes de varias de sus propiedades hace que muchos autores las consideren sustancias simples distintas. Por medio de diversos procesos, se pueden obtener otras variedades de carbono, como los nanotubos o los fullerenos que tienen estructuras cristalinas totalmente diferentes a las del diamante o el grafito. El elemento carbono se encuentra combinado en toda la materia viviente y en sus derivados tales como la hulla, el petróleo y el gas natural. En la atmósfera se encuentra como dióxido de carbono (CO₂) y, en ínfimas proporciones, como monóxido de carbono (CO). También se lo encuentra combinado en muchos minerales formando carbonatos como en la caliza (CaCO₃).

La sustancia simple silicio es un sólido opaco con cierta apariencia metálica. No se encuentra como tal en la naturaleza sino que está combinada con el oxígeno en el cuarzo (SiO₂) y la arena, o formando silicatos complejos en una gran variedad de minerales. Forma hidruros en los que, al igual que el carbono, actúa con valencia 4. Estos hidruros reaccionan con oxígeno produciendo SiO₂ y agua. Por ejemplo:



El germanio tiene algunas características metálicas y otras no metálicas. La fórmula de su óxido es GeO₂. El estaño y el plomo son metales relativamente inertes. Si bien pueden formar varios óxidos, los más comunes responden a la fórmula RO₂.

Los elementos del sub-grupo V A se conocen como la *familia del nitrógeno*. Al igual que en el sub-grupo IV A el carácter metálico crece con el número atómico. La sustancia simple nitrógeno es un gas incoloro e inodoro y relativamente estable que constituye casi el 80 % de la atmósfera terrestre. A temperaturas muy elevadas se combina con el oxígeno dando diversos óxidos (NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅). Con el hidrógeno se combina por encima de los 500° C y a presión elevada dando amoníaco.



El nitrógeno reacciona con muchos metales dando los correspondientes *nitruros*



En la mayoría de sus compuestos, el nitrógeno actúa con valencia 3 ó 5.

Existen dos formas sólidas de la sustancia simple fósforo: fósforo blanco y fósforo rojo. El fósforo blanco, de manejo muy peligroso, es un sólido blanco cuyo vapor tiene fórmula molecular P₄. Este vapor se inflama espontáneamente por reacción con el oxígeno del aire, formando un óxido pentavalente.



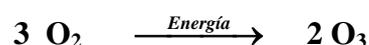
Debido a ello debe ser manipulado bajo agua. El hidruro de fósforo, llamado fosfina tiene fórmula molecular PH_3 y es un gas sumamente tóxico.

Al igual que el fósforo, el arsénico se presenta también en dos formas sólidas distintas: la amarilla (de carácter marcadamente no metálico) y la gris (de carácter algo metálico). Forma dos óxidos As_2O_3 y As_2O_5 que son sumamente tóxicos. Su hidruro (AsH_3) es un gas muy tóxico llamado arsina.

El antimonio y el bismuto son metales blandos, poco resistentes y de bajo punto de fusión. El antimonio forma un hidruro inestable, la estibina (SbH_3). Ambos elementos forman óxidos trivalentes (Sb_2O_3 y Bi_2O_3) y pentavalentes (Sb_2O_5 y Bi_2O_5).

Todos los elementos de este sub-grupo se combinan con flúor y cloro dando compuestos de fórmulas RF_3 y RCl_3 .

Los elementos del sub-grupo VI A se llaman comúnmente *calcógenos* (formadores de sales). Sus sustancias simples son no metales, exceptuando al polonio. El oxígeno, en condiciones ambientales es un gas incoloro e inodoro y constituye alrededor de la quinta parte de la atmósfera terrestre. Se combina directamente con, prácticamente, todas las sustancias simples y en las que actúa con valencia 2. En ciertas combinaciones, los átomos de oxígeno se enlazan entre sí. Dichos compuestos reciben el nombre genérico de *peróxidos*. Cuando el oxígeno es irradiado con luz ultravioleta, o por una descarga eléctrica, produce ozono, gas irritante de olor dulzón y sumamente reactivo



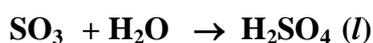
La sustancia simple azufre es un sólido de color amarillo pálido que se obtiene de ciertos lechos subterráneos por fusión y succión con una mezcla de vapor de agua sobrecalentado a 175°C y aire comprimido. El dióxido de azufre (SO_2) se obtiene por combustión del azufre o por tostación de compuestos binarios del azufre, llamados sulfuros.



El dióxido de azufre puede oxidarse con oxígeno del aire dando trióxido de azufre



que es la materia prima para la obtención de uno de los ácidos más usados en la industria: el ácido sulfúrico

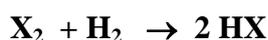


El compuesto hidrogenado del azufre, sulfuro de hidrógeno, es un gas de olor pestilente que responde a la fórmula molecular H_2S . El azufre se combina con prácticamente todos los metales para formar sulfuros en los que actúa con valencia 2.

Tanto el selenio como el telurio tienen carácter semimetálico. Al igual que el azufre forman los respectivos dióxidos y trióxidos. Sus hidruros (H_2Se y H_2Te) son más pestilentes que el H_2S y su

toxicidad, absorción y retención en el cuerpo han desalentado bastante la investigación de sus propiedades. El polonio es altamente radiactivo lo que dificulta el estudio en detalle de sus propiedades químicas.

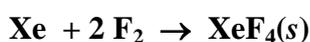
Los elementos del sub-grupo VII A se conocen como *halógenos*. Sus sustancias simples son no metales tóxicos, de vapores sofocantes y sumamente reactivos. Excepto en algunas combinaciones oxigenadas, actúan siempre con valencia 1. A temperatura ambiente el flúor es un gas amarillo pálido, el cloro es un gas amarillo verdoso, el bromo es un líquido volátil de color rojo oscuro y el yodo es un sólido pardo que se volatiliza fácilmente dando un vapor violeta. La reactividad de los halógenos decrece con el número atómico. Así para la reacción con hidrógeno



El flúor reacciona con violencia explosiva mientras que el yodo lo hace en forma moderada. El astato es radiactivo lo que dificulta en estudio de sus propiedades químicas. Sin embargo, se sabe que actúa con valencia 1 en la mayoría de sus compuestos.

Los halógenos forman compuestos entre sí que se llaman *compuestos interhalogenados* (BrCl, IBr, ClI, etc.)

Los elementos del grupo 0 integran la llamada *familia de los gases nobles* o *aerógenos*. Fueron descubiertos por Ramsay a fines del siglo XIX y hasta mediados de este siglo se los consideraba inertes. A partir de 1960 comenzaron a sintetizarse algunos de sus compuestos. Por ejemplo:



La mayoría de los compuestos obtenidos son inestables y se descomponen con facilidad.

Los elementos de transición y de transición interna se presentan como metales. Sus propiedades físicas varían ampliamente y serán tratadas en el capítulo XIII.

7.10.- Inconvenientes en la Clasificación Periódica.

A pesar de que la Clasificación de Mendelejeff constituyó uno de los aportes más importantes a la Química, contiene un cierto número de irregularidades e imperfecciones que opacan su validez general.

No sitúa al hidrógeno en un lugar adecuado en la Tabla. En algunas tablas se sitúa al hidrógeno en el sub-grupo I A, juntamente con los elementos alcalinos debido a su propiedad de ser sustituido por éstos en los ácidos. En otras tablas se lo sitúa en el sub-grupo VII A, aunque no es un halógeno.

La distribución de los elementos no sigue siempre el orden creciente de masas atómicas relativas. Para poder agrupar a los elementos atendiendo a sus propiedades ha sido necesario en ciertos

casos alterar el orden de ciertos pares de elementos. Así el Ar antecede al K, el Co al Ni, el Te al I y el Th al Pa.

La continuidad de los elementos queda rota al incorporar los sub-grupos B. Así hay una excesiva separación entre los elementos de los sub-grupos II A y III A. Es por ello que existe una tendencia cada vez más aceptada en eliminar la distinción entre los sub-grupos y llamarlos familias o grupos. De esta manera los sub-grupos I A y II A pasan a llamarse grupos 1 y 2. Las columnas sucesivas en la Clasificación Periódica hasta el sub-grupo II A se indican como grupos 3 al 12. De esta manera los elementos térreos pasan a ser grupo 13, la familia del carbono: grupo 14, la del nitrógeno Grupo 15, los calcógenos Grupo 16 los halógenos Grupo 17 y los gases nobles Grupo 18.

No hay una clara separación entre metales y no metales. La división en zigzag de la Tabla de la figura 7-4 es artificiosa. El carácter metálico varía gradualmente, aumentando de derecha a izquierda para un período y de arriba hacia abajo para un sub-grupo.

El verdadero valor de la Clasificación Periódica se apreciará recién al estudiar la estructura del átomo (Capítulo VIII)

7.11.- Algunas tablas más modernas.

Para tratar de obviar algunos de los inconvenientes que presenta la Tabla extendida, se han propuesto una gran variedad de representaciones alternativas de la periodicidad de las propiedades químicas o físicas de los elementos.

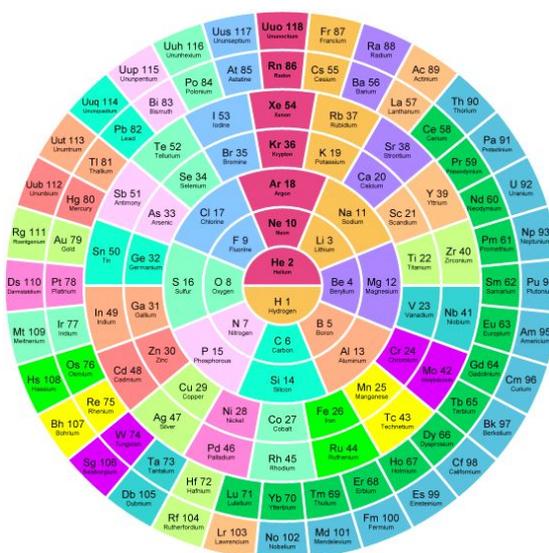


Fig. 7.11. Tabla maya

Aquellas representaciones que superan un inconveniente, por ejemplo la excesiva separación entre los subgrupos II A y III A, generan otros inconvenientes. Hay varias decenas de estas tablas periódicas que, si bien no resuelven todos los problemas del ordenamiento de los elementos, tiene un diseño lo suficientemente atractivo para concitar la atención de los educandos, lo que constituye un

factor adicional para el aprendizaje. Entre ellas podemos mencionar, la llamada "tabla maya", llamada así por su apariencia similar al antiguo calendario maya (Fig. 7.11)

También se ha publicado (Robert R. Northup) la llamada continuum cíclico de propiedades elementales (Fig. 7.12.)

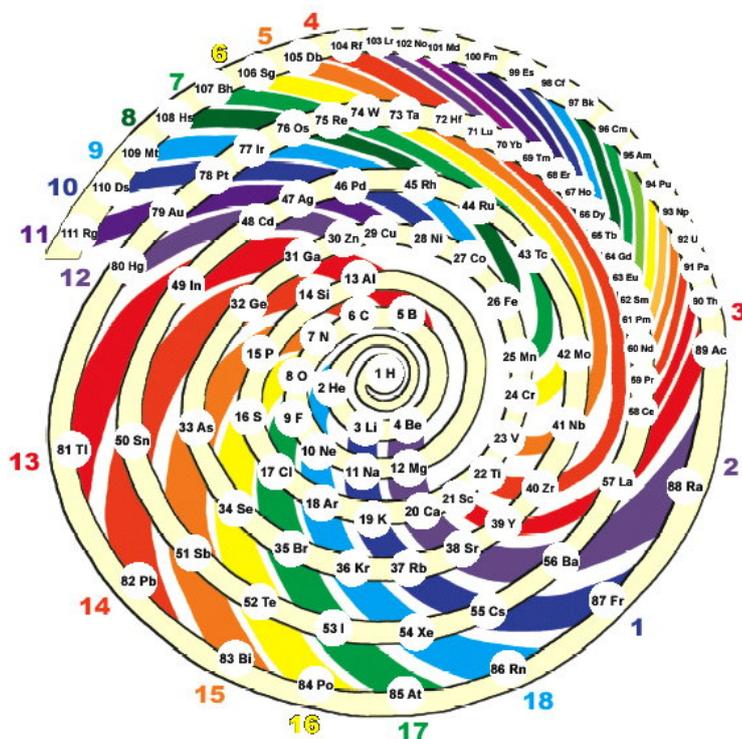


Fig. 7.12. Continuum cíclico de propiedades elementales

Otra tabla propuesta es la llamada Tabla espiral (fig. 7.13),

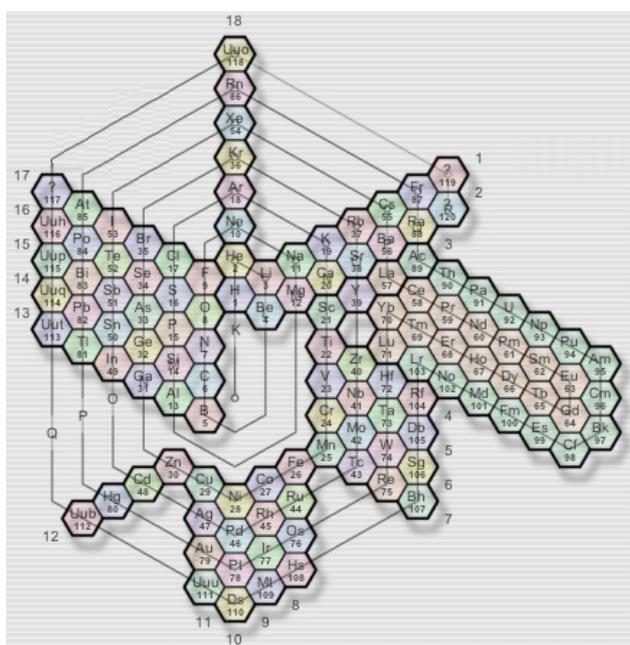


Fig. 7.13. Tabla espiral

la tabla Clark (1949) y muchas ordenaciones más.

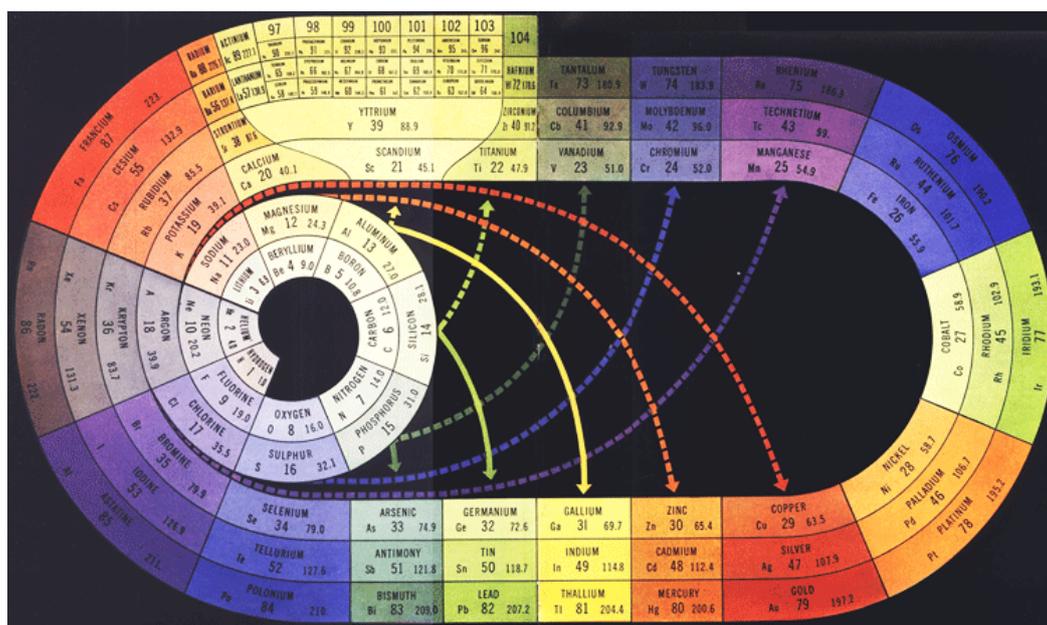


Figura 7.14. Tabla Clark

Bibliografía

Agafoshin, N. P., (1977): Ley periódica y sistema periódico de elementos de Mendeleiev, Editorial Reverté, Barcelona.

Asimov, I. (1973): *Asimov's Guide to Science*. Basic Books Inc. New York.

Babor, J.A. - Ibarz, J., (1958): *Química General Moderna*. Ed. Marín. Barcelona.

Gray, H.B. -Haigh, G.P. (1982): *Principios básicos de Química*. Ed. Reverté. Barcelona.

Partington, J.R., (1945): *Historia de la Química*. Espasa - Calpe S.A. Buenos Aires.

Scerri, E., (2011): *The Periodic Table: A Very Short Introduction*, Oxford University Press, Oxford.

Scerri, E., (2007): *The Periodic Table. Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, Oxford.

Scerri, E., (2016): *A Tale of Seven Scientists and a New Philosophy of Science*, Oxford University Press, New York.

CUESTIONARIO

- 7. 1.** Indique las características relevantes de los metales y de los no metales y explique los inconvenientes de esta clasificación.
- 7. 2.** Enuncie la Ley de Mendelejeff
- 7. 3.** Dada la Tabla corta, indique a) el número de grupos b) el número de períodos c) cuál es la característica del Grupo VIII
- 7. 4.** Dada la Tabla larga, indique a) A qué se llaman elementos representativos b) El número de elementos de cada período.
- 7. 5.** ¿Cuál es la variación periódica más importante entre los elementos representativos?
- 7. 6.** Indique cómo varía el carácter metálico de los elementos del sub-grupo IV A con el número atómico.
- 7. 7.** ¿Qué es el ozono?. ¿Cómo se obtiene?
- 7. 8.** Por qué es incorrecto el nombre de gases inertes para los elementos del grupo 0?
- 7. 9.** ¿Qué número atómico le correspondería al elemento del grupo 0 que corresponde al séptimo período?
- 7. 10.** El elemento 117 no ha sido aún sintetizado. De acuerdo con la ubicación que le correspondería en la Clasificación Periódica ¿Qué fórmula molecular le asignaría al hidruro del elemento 117?
- 7. 11.** Enuncie 3 inconvenientes que presenta la Tabla Periódica de los elementos.
- 7. 12.** Calcio, estroncio y bario constituyen una tríada de elementos. La fórmula mínima del sulfato de calcio es CaSO_4 y la del carbonato de bario es BaCO_3 . Ambos compuestos son sólidos blancos insolubles en agua. Indicar: a) la masa atómica relativa aproximada del estroncio sabiendo que $A_{\text{Ca}} = 40,0$ y $A_{\text{Ba}} = 137,3$ b) Las fórmulas mínimas, colores, modos de agregación y solubilidades en agua del sulfato de estroncio y carbonato de estroncio.
- 7. 13.** Sabiendo que el litio es un elemento del sub-grupo I A. Escriba la ecuación correspondiente a la síntesis del óxido de litio.
- 7. 14.** Sabiendo que el potasio es un elemento del sub-grupo I A. Escriba la ecuación correspondiente a la reacción de esa sustancia simple con agua e indique el grado esperado para la solubilidad del compuesto formado.
- 7. 15.** Dada las siguientes fórmulas mínimas: Na_2O (óxido de sodio), NaCl (cloruro de sodio) , Na_2SO_4 (sulfato de sodio), Na_2CO_3 (carbonato de sodio) y NaNO_3 (nitrato de sodio); escriba las

fórmulas mínimas de a) sulfato de potasio; b) bromuro de litio; c) carbonato de rubidio; d) nitrato de cesio y e) sulfuro de sodio.

7. 16. Escriba la ecuación correspondiente a la síntesis del óxido de calcio. ¿El compuesto formado será un óxido ácido o un óxido básico?

7. 17. Dadas las siguientes fórmulas mínimas: MgO (óxido de magnesio), Mg(OH)₂ (hidróxido de magnesio), MgCl₂ (cloruro de magnesio), MgSO₄ (sulfato de magnesio), MgCO₃ (carbonato de magnesio), MgNO₃ (nitrato de magnesio); escriba las fórmulas mínimas de a) óxido de calcio b) hidróxido de bario c) cloruro de estroncio d) sulfato de bario e) carbonato de radio f) nitrato de berilio g) sulfuro de magnesio h) bromuro de magnesio.

7. 18. Escriba la ecuación correspondiente a la síntesis del óxido de aluminio. Este óxido reacciona con HCl en solución acuosa (ácido clorhídrico) para dar cloruro de aluminio y agua. Escriba a) la fórmula mínima del cloruro de aluminio b) la ecuación correspondiente a la reacción de óxido de aluminio con bromuro de hidrógeno en solución acuosa (ácido bromhídrico)

7. 19. Escriba las fórmulas mínimas de los siguientes compuestos: a) fluoruro de boro b) ioduro de indio c) óxido de talio.

7. 20. Escriba la ecuación correspondiente a la síntesis del dióxido de carbono. ¿Es este un óxido ácido o básico?

7. 21. El plomo actúa con valencia 2 en un gran número de compuestos. Escriba las fórmulas mínimas del óxido, cloruro, sulfuro, sulfato y nitrato de plomo divalente.

7. 22. Se conocen dos óxidos de fósforo en los que el fósforo actúa con valencias 3 y 5. Escriba las ecuaciones correspondientes a sus síntesis.

7. 23. ¿Qué caracteres organolépticos presentan los hidruros de azufre, selenio y telurio?

7. 24. ¿Cómo varía la reactividad de los halógenos con el hidrógeno en función de sus números atómicos?

7. 25. Los tres elementos del sub-grupo II B actúan con valencia 2. Escriba las fórmulas mínimas de sus óxidos, sulfuros, sulfatos, nitratos y carbonatos.

7. 26. La valencia principal del hierro es 2. ¿Cuál será la fórmula mínima del cloruro, sulfato, óxido y nitrato de hierro (II)?

VIII. ESTRUCTURA ATÓMICA

8.1.- Descargas en gases.

A mediados del siglo XIX se habían adquirido numerosos conocimientos sobre electrostática y conducción de corriente eléctrica por sólidos y líquidos. Sin embargo, los conocimientos sobre fenómenos eléctricos en gases eran bastante limitados. Se sabía que, en condiciones habituales, son prácticamente aisladores pero si se establece en ellos una diferencia de potencial elevada, pueden lograrse descargas eléctricas. Los rayos atmosféricos son un ejemplo de descarga en gases producida por una diferencia de potencial elevada.

En 1854, el vidriero alemán Heinrich Geissler desarrolló una bomba aspirante bastante eficiente y además fabricó un tubo como el que se observa en la Figura 8.1.a y se esquematiza en la Figura 8.1.b.



Figura 8.1.a. Tubo de Geissler

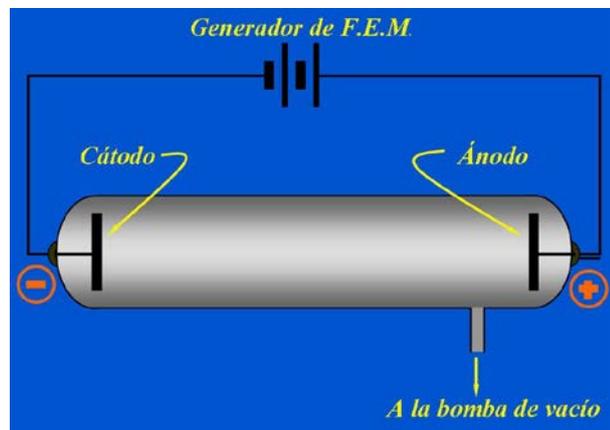


Figura 8.1.b. Esquema del tubo de Geissler

Con este dispositivo pudieron realizarse distintos experimentos relacionados con el flujo de electricidad en medios gaseosos enrarecidos.

Si se aplica a los electrodos una diferencia de potencial de varios miles de *volts* y se conecta el dispositivo de vacío, se observan en el tubo una serie de fenómenos que dependen del grado de enrarecimiento del gas residual. A presiones ordinarias no hay paso de corriente, pero si se reduce la presión a valores de 10 - 50 *torr*, aparecen una serie de descargas disruptivas muy tenues. A unos 5 *torr*, estas descargas llenan completamente el espacio entre los electrodos y el tubo adquiere una

luminosidad característica del gas que contiene (púrpura en el caso del aire, rojo - anaranjado si contiene neón, azul con argón, etc.) Si la presión disminuye a 0,1 *torr* el aspecto del tubo cambia, apareciendo entre los electrodos zonas luminosas y oscuras, como las señaladas en la Figura 8 – 2.

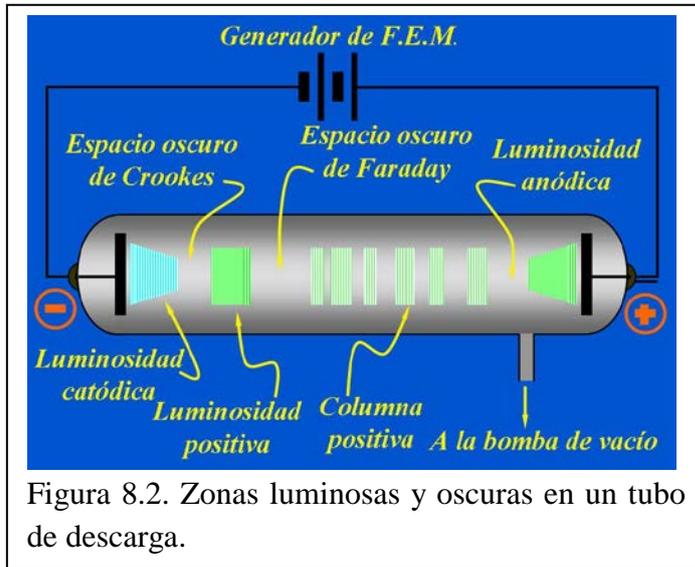


Figura 8.2. Zonas luminosas y oscuras en un tubo de descarga.

En las proximidades del electrodo negativo, el cátodo, existe un espacio oscuro denominado *espacio oscuro de Crookes*, de pocos centímetros de longitud. Esta zona de descarga se encuentra bien delimitada, de un lado por una fina superficie luminosa que recubre al cátodo y del otro lado por otra zona luminosa llamada luminosidad negativa. Existe también un espacio oscuro llamado *espacio oscuro de Faraday*, una zona de luminosidad estratificada, conocida

como *columna estriada positiva* y una luminosidad en las vecindades del ánodo que recibe el nombre de *luminosidad anódica*.

Si la presión disminuye aún más, el espacio oscuro de Crookes se ensancha y a la presión de 0,001 *torr* llena completamente el tubo. La luminosidad negativa y la columna positiva desaparecen, pero en la pared del tubo opuesta al cátodo se observa una luz verdosa producida por fluorescencia. Todo ocurre como si una descarga proviniese del cátodo. Por este motivo, a la luminosidad que provoca la fluorescencia se la llamó *rayos catódicos*.

Se puede determinar el curso del potencial en el tubo mediante una *sonda* o alambre fino que recorre las distintas partes de la descarga midiendo, con un electrómetro, su diferencia de potencial respecto al cátodo. La caída de potencial no es uniforme, como ocurriría con un hilo conductor de sección uniforme, sino que el campo eléctrico es muy intenso en las proximidades del cátodo mientras que en el espacio restante el gradiente de potencial es muy pequeño.

Si entre los dos electrodos se interpole un cuerpo opaco, sobre la pared opuesta al cátodo se proyecta una sombra nítida, sin penumbra, del cuerpo. De esta experiencia se extraen las siguientes conclusiones:

La propagación de los rayos catódicos es rectilínea

Estos rayos actúan como fuentes emisoras puntuales. En caso contrario, rodeando a la zona de sombra aparecería una zona de penumbra.

Al colocar un molinete en el interior de un tubo de rayos catódicos y conectar los electrodos a un generador apropiado (Figura 8.3.) el molinete gira y la energía que adquiere debe resultar, según el principio de la conservación de la energía, de la transferida por los rayos catódicos al impactar

sobre sus paletas. Es decir, los rayos catódicos se comportan como una corriente de pequeños corpúsculos que al chocar contra las paredes del molinete le transfieren a estas su energía cinética.



Figura 8.3. El impacto de los rayos catódicos hace girar un molinete

En 1871, Cromwell Fleetwood Varley descubrió que los rayos catódicos son desviados por campos eléctricos y por campos magnéticos (Figuras 8.4. y 8.5.). De las desviaciones observadas en dichos campos se concluye que los rayos catódicos tienen carga eléctrica negativa.

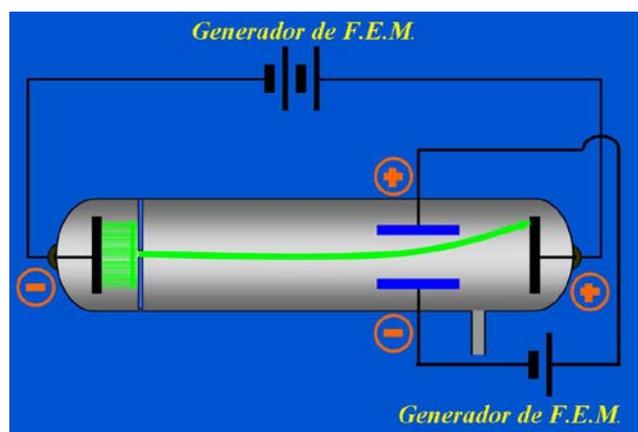


Figura 8.4. Esquema de la deflexión de los rayos catódicos por un campo eléctrico

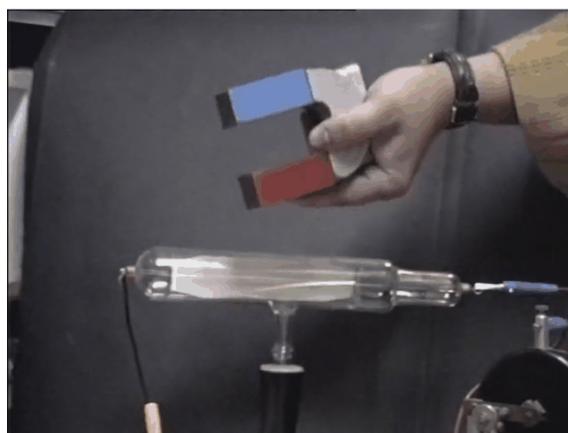


Figura 8.5. Deflexión de los rayos catódicos por un campo magnético

Si se utiliza un cátodo cóncavo que haga incidir los rayos catódicos sobre una laminilla de oro u otro metal, esta se pone incandescente e incluso puede llegar a fundir. De esto se deduce que la energía cinética de los rayos catódicos es elevada y como la masa es indudablemente pequeña, la velocidad a la cual se desplazan debe ser elevadísima.

Resumiendo, los rayos catódicos constituyen

una corriente de pequeñísimas partículas

provenientes del cátodo

que tienen carga eléctrica negativa

y se mueven en forma rectilínea

a altas velocidades

Las partículas constituyentes de los rayos catódicos reciben el nombre de *electrones*.

8.2.- Carga específica y carga absoluta del electrón.

En 1895, Joseph John Thomson¹ utilizó un tubo de rayos tal como ilustra la figura 8.7, en el que el ánodo situado cerca del cátodo consiste en un cilindro metálico con un orificio muy estrecho taladrado a lo largo del eje. Detrás del ánodo se encuentran dos placas metálicas entre las cuales puede producirse un campo eléctrico \mathcal{E} al aplicar a las mismas una diferencia de potencial y en el extremo del tubo se sitúa una pantalla de ZnS la que fluoresce en el punto en que llega el haz de rayos catódicos. Mediante un electroimán aplicado externamente puede producirse un campo magnético horizontal \mathcal{H} que actúa perpendicularmente al campo eléctrico y exactamente en la misma región que este.

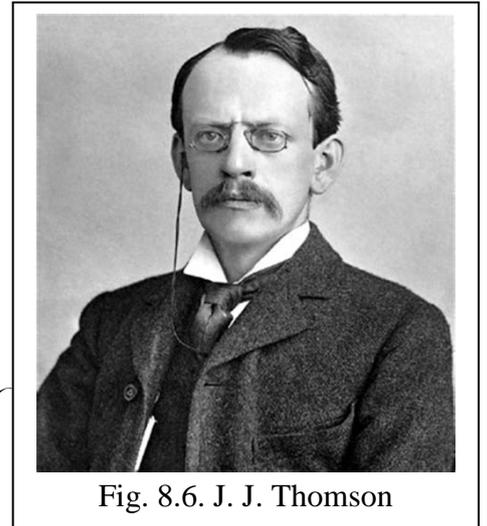


Fig. 8.6. J. J. Thomson

Midiendo las desviaciones producidas por efecto del campo eléctrico y por efecto del campo magnético, Thomson pudo establecer la relación entre la carga “ e ” y la masa “ m ” de las partículas constituyentes de los rayos catódicos. El valor hallado es

$$\frac{e}{m} = -1,7592 \times 10^8 \frac{\text{coulomb}}{\text{g}} \quad (8-1)$$

El valor obtenido por Thomson es independiente de la naturaleza de los electrodos y del gas residual que llena el tubo de descarga, así como de la velocidad de los electrones, siempre que esta no se aproxime a la velocidad de la luz.

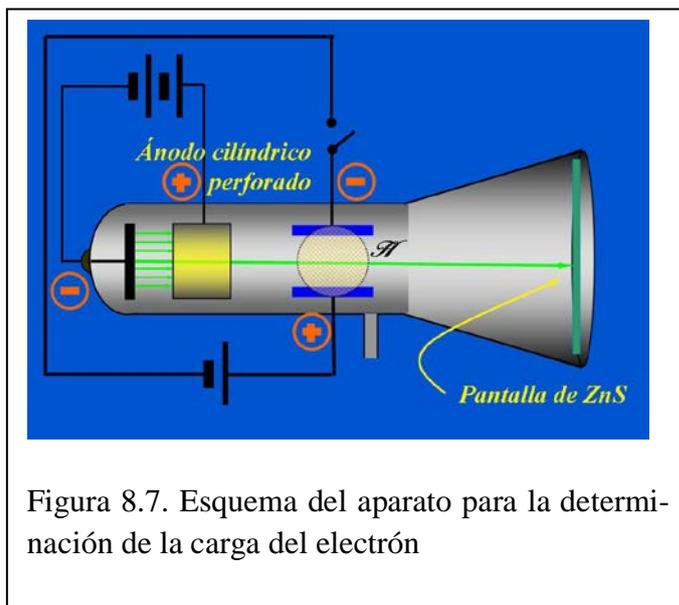


Figura 8.7. Esquema del aparato para la determinación de la carga del electrón

¹ J.J. Thomson fue un científico británico que comprobó la existencia de electrones en los átomos, determinó sus cargas específicas, descubrió la existencia de isótopos e inventó el espectrógrafo de masas. Fue galardonado con el Premio Nobel de Física 1906.

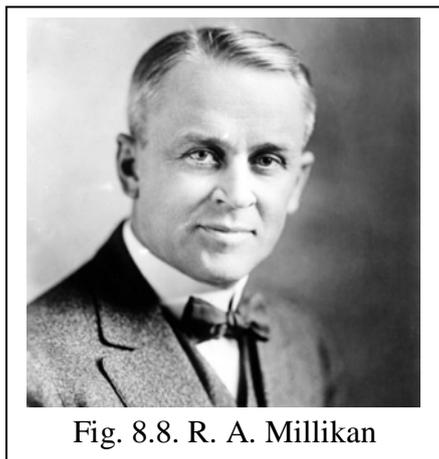


Fig. 8.8. R. A. Millikan

Notemos que Thomson no determinó ni la carga ni la masa de los electrones sino su relación, llamada *carga específica*. La determinación de la *carga absoluta* del electrón fue intentada por distintos investigadores y en 1917 Robert Andrews Millikan² logró establecer con bastante precisión —mediante un método que se conoce históricamente con su nombre— la magnitud de dicha carga. El valor aceptado hoy en día es

$$e = -1,6022 \times 10^{-19} \text{ coulomb} \quad (8 - 2)$$

La carga absoluta del electrón es la cantidad de electricidad más pequeña que ha sido hallada y a los efectos de muchos cálculos físicos y químicos se la suele tomar como unidad de referencia. Así, convencionalmente, la carga eléctrica relativa del electrón es -1.

8.3.- Masa del electrón.

Conocidas las cargas específica y absoluta del electrón, puede calcularse su masa

$$m = \frac{1,6022 \times 10^{-19} \text{ coulomb}}{1,7592 \times 10^8 \frac{\text{coulomb}}{\text{g}}} = 0,9109 \times 10^{-27} \text{ g} \quad (8 - 3)$$

Esta masa es mucho menor que la masa del átomo de hidrógeno, que es, entre los átomos de los distintos elementos, el que tiene menor masa.

La existencia de partículas materiales de masa menor que la del átomo más liviano, llevó a la conclusión de que *no es el átomo el límite de la división física o química de los cuerpos*. En otras palabras, el postulado de Dalton sobre la indivisibilidad del átomo debió dejarse de lado. Asimismo, el hecho experimental de la aparición de electrones en un tubo de descargas cualquiera sea el gas en él presente, condujo a la suposición de que estas partículas son constituyentes de todos los átomos, de los cuales pueden separarse mediante un trabajo eléctrico o, eventualmente, otro tipo de energía.

8.4.- Rayos positivos.

Si se realiza una descarga en un tubo cuyo cátodo sea perforado, se observa detrás del mismo, un fino haz de luz producido por unos rayos que pasan a través de la perforación, los cuales fueron

² R. A. Millikan (1858 – 1953), fue un físico experimental norteamericano que, además de determinar la carga del electrón, por lo cual obtuvo el Premio Nobel de Física 1923, verificó experimentalmente la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico, comprobó la naturaleza de los rayos cósmicos y estudió la radiactividad de los minerales de uranio.

originariamente llamados por Eugen Goldstein en 1886, *rayos canales* y que por estar constituidos por partículas materiales cargados positivamente se denominan ahora *rayos positivos*.

Los rayos positivos están formados por átomos o moléculas del gas que se encuentra en el tubo de descarga y que en el choque con los rayos catódicos han perdido uno o más electrones. Como los rayos positivos se originan en cualquier punto entre los electrodos poseen velocidades distintas.

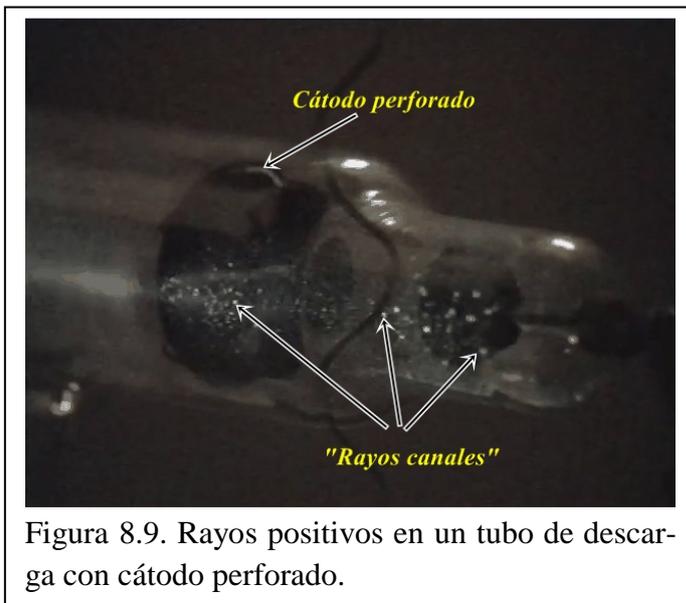


Figura 8.9. Rayos positivos en un tubo de descarga con cátodo perforado.

Los átomos o moléculas al ganar o perder electrones adquieren carga eléctrica negativa o positiva, según el caso, transformándose en *iones* (del griego, *ιον*: viajero). Los iones con carga eléctrica negativa se llaman *aniones* y los que poseen carga eléctrica positiva se llaman *cationes*.

Los cationes producidos por el impacto de los rayos catódicos sobre los átomos o moléculas del gas residual pueden, según sus velocidades, atravesar el cátodo perforado escapando a la atracción eléctrica.

Las distintas velocidades con las cuales se mueven los cationes constituyentes de los

rayos positivos dan lugar a distintas desviaciones en campos eléctricos y magnéticos, lo que hizo ineficaz al método de Thomson para determinar cargas específicas. Sin embargo, el mismo Thomson ideó un método para medir las cargas específicas de los rayos positivos que se conoce con el nombre de *método de las parábolas*. Los valores de las cargas específicas de los rayos positivos dependen de la naturaleza del gas residual. Para el caso del hidrógeno

$$\frac{E}{M} = 95.730 \frac{\text{coulomb}}{g} \quad (8-4)$$

En el hidrógeno, los rayos positivos están constituidos por átomos de ese elemento que han perdido un electrón. Podemos simbolizar este proceso mediante la ecuación



donde el símbolo \mathbf{H}^+ representa el catión hidrógeno, llamado usualmente “protón” o “hidrón”. Si se desprende un electrón del átomo neutro, el catión resultante tendrá una carga eléctrica de $+1,6022 \times 10^{-19}$ coulomb o, lo que es lo mismo, si la carga eléctrica relativa del electrón es - 1, la del protón será + 1, de allí el signo + como superíndice del símbolo.

El valor de la carga específica del protón dado anteriormente, es el mayor hallado. Para otros cationes las cargas específicas son aproximadamente submúltiplos de la del protón. Así para el helio

$$\left(\frac{E}{M}\right)_{\text{He}} = 48,170 \frac{\text{coulomb}}{\text{g}} \quad (8-5)$$

Es decir, aproximadamente la mitad de la carga específica del protón. Como la masa del átomo de helio es aproximadamente 4 veces mayor que la del protón, la carga eléctrica del ión helio debe ser igual o múltiplo entero de la del protón. Esta coincidencia llevó a la suposición de que los protones son, al igual que los electrones, partículas fundamentales constituyentes de la materia. La evidencia experimental de la existencia de protones en otros elementos se obtuvo en 1918.

8.5.- Rayos X.

En 1895, al estudiar el funcionamiento de un tubo de rayos catódicos Wilhelm Conrad Röntgen³ observó unas radiaciones originadas en la pared del tubo opuesta al cátodo. Estas radiaciones se propagan en línea recta, producen la fluorescencia de una pantalla de platinocianuro de bario situada a alguna distancia del tubo, atraviesan espesores diversos de sustancias opacas, ennegrecen las placas fotográficas y pueden ionizar los gases. Röntgen encontró

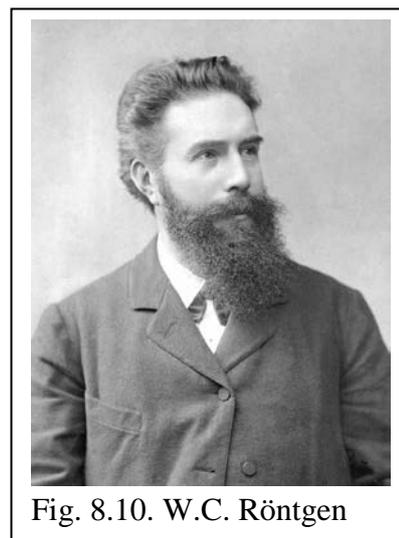


Fig. 8.10. W.C. Röntgen

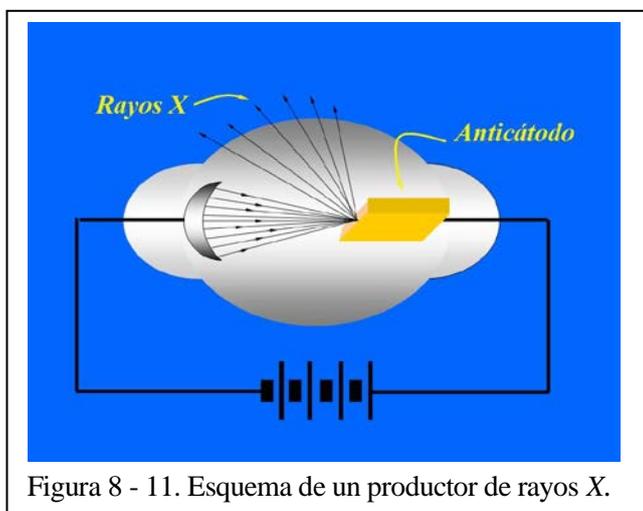


Figura 8 - 11. Esquema de un productor de rayos X.

serias dificultades al intentar establecer la naturaleza de estas radiaciones. El no desviarse en un campo eléctrico mostraba que no están formadas por partículas cargadas y la idea de que fuesen de carácter ondulatorio no pudo comprobarla pues fracasaban los ensayos de reflexión y refracción así como los de difracción a través de aberturas muy estrechas pues el efecto observado en este caso era tan pequeño que no se consideraba concluyente. Debido a sus resultados negativos Röntgen llamó a estas radiaciones desconocidas *rayos X*.

³ W.C. Röntgen (1845 - 1923) fue un ingeniero mecánico que se dedicó a la física alternando la enseñanza de Física con la investigación. El 8 de noviembre de 1895 produjo rayos X en el laboratorio, aunque no pudo determinar qué tipo de radiación era porque eran de longitud de onda muy pequeña. En poco tiempo, su descubrimiento comenzó a emplearse en medicina, contribuyendo a mejorar el diagnóstico de muchos problemas de salud. Le fue otorgado el primer premio Nóbel de Física y rechazó toda posibilidad de patentar su descubrimiento, así como donó el importe del premio a la Universidad donde trabajaba y se opuso a que bautizaran a los Rayos X con su nombre.

Los rayos X se producen por el choque de los electrones contra un obstáculo material — que en los experimentos de Röntgen eran el propio ánodo — o la pared de vidrio del tubo de descarga opuesto al cátodo. Pronto comenzó a utilizarse un cátodo de forma parabólica para concentrar los rayos catódicos sobre un punto de un obstáculo material situado frente al cátodo, llamado “anticátodo” (Figura 8.11)

En 1912, Max Von Laue utilizó un cristal de cloruro de sodio como red de difracción de rayos X, lo que demostró la naturaleza ondulatoria de los mismos. Los espectros de difracción son muy difíciles de analizar. Por ello William Henry Bragg utilizó cristales como red espacial de reflexión, logrando obtener espectros de reflexión bastante nítidos. Estos están constituidos por un fondo continuo que contiene todas las longitudes de onda por encima de un valor límite (el que depende de las condiciones de funcionamiento del tubo de rayos X) y por un pequeño número de rayas que agrupadas en unas pocas series, se destacan fuertemente sobre el fondo continuo. Estas rayas constituyen el *espectro característico* de rayos X, cuya naturaleza depende del material que forma el anticátodo. El fondo continuo puede atribuirse a la pérdida de energía que sufren los electrones en su enfrentamiento más o menos brusco al chocar contra el anticátodo. Sin embargo, el hecho que el espectro característico sea muy parecido de un elemento a otro, no encontraba fácil explicación. Al ordenarlos por masas atómicas relativas crecientes Henry Gwyn-Jeffreys Moseley encontró que los grupos de líneas conservan su posición recíproca y su intensidad relativa, desplazándose tan sólo de un modo uniforme hacia la región de longitudes de ondas más cortas al ir pasando de un elemento al siguiente en la Clasificación Periódica (Figura 8.13.)

Este desplazamiento puede expresarse matemáticamente mediante la relación

$$\sqrt{\nu}=a(Z-b) \quad (8-6)$$

En esta expresión, ν es la frecuencia de una línea determinada, a y b constantes características y Z es el número de orden del elemento en la Clasificación Periódica conocido como Número Atómico.

Los espectros de rayos X correspondientes a los elementos que no pueden emplearse por sí mismos como anticátodos (por ejemplo, gases) fueron obtenidos usando compuestos sólidos de los mismos como anticátodos, ya que el espectro de rayos X de un elemento es independiente del estado de combinación del mismo.

De esta manera fue posible ordenar los elementos según sus Números Atómicos crecientes, justificándose en parte la anomalía que presenta la Tabla Periódica en cuanto a la alteración del orden de cuatro pares de elementos y confirmando la posibilidad de encontrar elementos nuevos (como el Tc, el Re y el Pm) que ocupasen los huecos dejados por Dimitri Ivanovich Mendelejeff en su Tabla.



Fig.8.12. H.G.J. Moseley

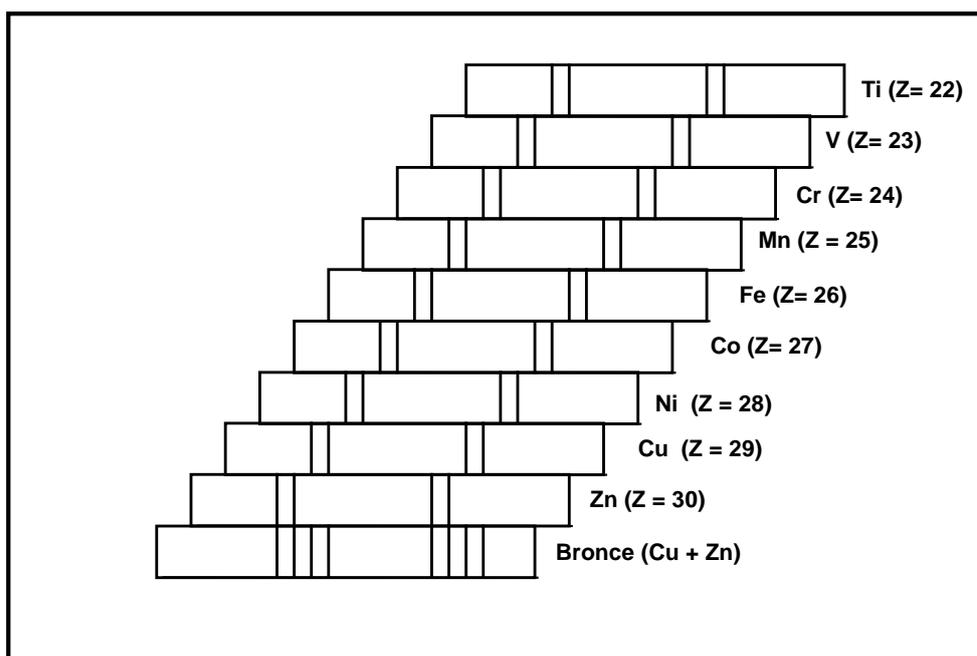


Figura 8.13. Espectro de rayos X

Los rayos *X* encuentran amplia aplicación médica, tanto en el diagnóstico como en el tratamiento. En la mayoría de las diagnósis se aplican diferencias de potencial entre 50.000 y 90.000 volts, que producen rayos suficientemente penetrantes. Si se quiere radiografiar el tracto digestivo, arterias, capilares u otros tejidos blandos, se le suministra al paciente alguna sustancia que sea opaca a los rayos *X*, por ejemplo tetraiodofenoltaleína. Los tratamientos con rayos *X* se deben a la circunstancia afortunada de que ciertos tejidos enfermos se destruyen en mucha mayor proporción que los tejidos sanos que lo rodean. Para alcanzar un tumor profundo con un mínimo de destrucción de tejidos sanos, se aplican rayos *X* muy penetrantes, originados por diferencias de potencial de 200.000 a un millón de volts o más.

Otra importante aplicación de los rayos *X* la constituye el ensayo de materiales. Por ejemplo, las radiografías de planchas metálicas pesadas pueden revelar defectos que reducen su resistencia mecánica.

La difracción de rayos *X* es utilizada para analizar estructuras de moléculas orgánicas complejas, así como para determinar distancias interatómicas en las moléculas.

8.6.- Estructura nuclear del átomo.

El descubrimiento de las propiedades del electrón y de los rayos positivos, llevó rápidamente a imaginar una estructura para el átomo, que hasta entonces se suponía como una esfera rígida e invisible. La primera hipótesis fue formulada en 1904 por J. J. Thomson, quien supuso que el átomo estaba constituido por una esfera material con carga eléctrica positiva dentro de la cual se encontra-

ban embebidos los electrones necesarios para neutralizar dicha carga y distribuidos según una ordenación que dependía de la naturaleza del elemento correspondiente. Este modelo, conocido históricamente como *modelo del budín*, fue desechado años más tarde por estar en desacuerdo con evidencias experimentales.

8.7.- Radiactividad natural.

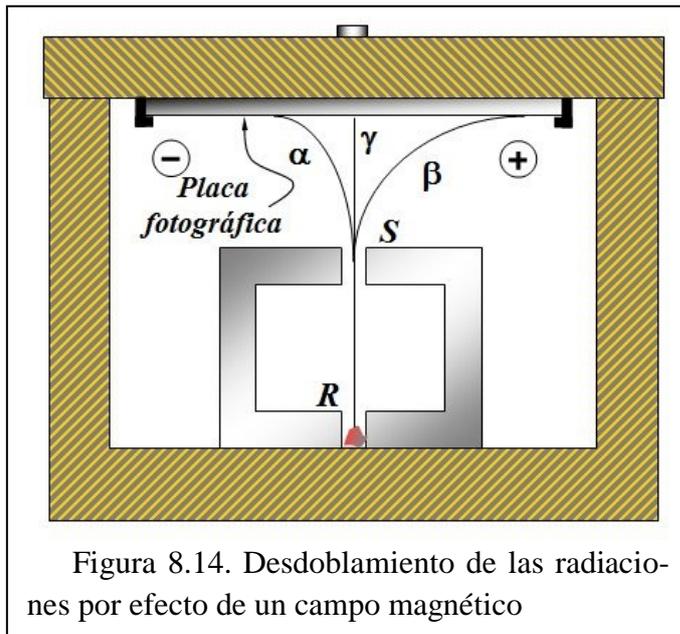


Figura 8.14. Desdoblamiento de las radiaciones por efecto de un campo magnético

(P). La cámara estaba ubicada en un fuerte campo magnético (normal al plano de la figura). Del material radiactivo *R* salía un haz casi paralelo a través de la rendija *S*. Los rayos que originariamente tenían otras direcciones eran absorbidos por el plomo.

El haz de rayos que salía por *S* era desdoblado por acción del campo magnético y después de una exposición conveniente, Becquerel encontró tres líneas distintas sobre la placa fotográfica. El haz que se desviaba hacia el polo norte del imán (hacia la izquierda de la figura) demuestra tener carga eléctrica positiva y fue bautizado como “rayos α ”. De la desviación observada en los rayos β dedujo que están constituidos por partículas con carga eléctrica negativa. Los rayos γ no se desviaban, lo que indica que carecen de carga eléctrica.

Becquerel descubrió que los rayos β son de naturaleza similar a los rayos catódicos, es decir, son una corriente de electrones.

Ernest Rutherford y George Robinson, utilizando las partículas α emitidas por el gas radón pudieron determinar su carga específica. La posterior determinación de la carga, llevó a la conclusión de que las partículas α son iones de helio con carga relativa +2. Es decir, su carga eléctrica es el doble de la del protón.

Los rayos γ son de naturaleza similar a los rayos *X* pero mucho más penetrantes.

8.8.- El modelo de Rutherford.

En 1911, Ernest Rutherford, al estudiar los recorridos de las partículas α y β en medios gaseosos inició los pasos decisivos para aclarar la estructura del átomo. En 1913, Hans Geiger y Ernest Mardsen, realizaron por indicación de Rutherford un experimento que se esquematiza en la figura 8.15.

Si se hace incidir un fino haz de partículas α sobre una lámina metálica delgada, gran número de estas partículas la atraviesan sin sufrir desviación alguna, otras se desvían ligeramente, pero un número muy pequeño (aproximadamente 8 por millón) se desvían con ángulos mayores de 90° .

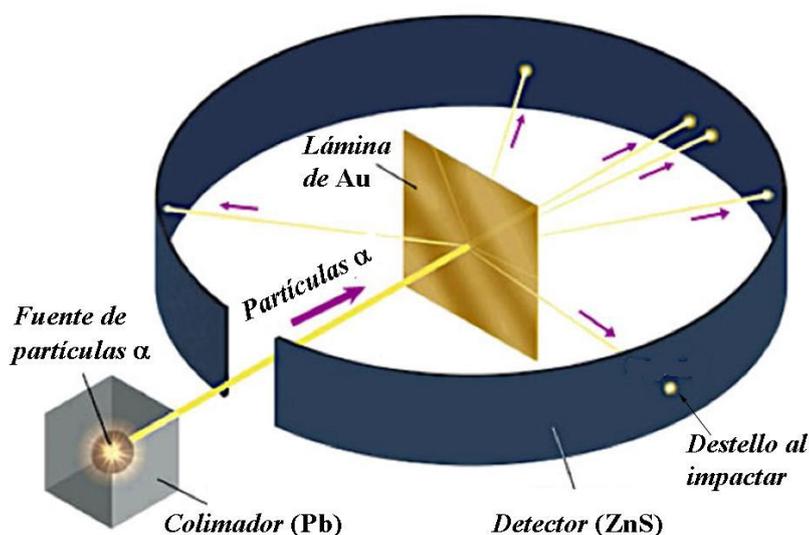


Figura 8 – 10. Esquema del experimento de Geiger y Mardsen

Las desviaciones pueden detectarse con una pantalla de ZnS que produce un centelleo ante cada impacto. A partir de este experimento se pudieron extraer varias conclusiones:

La materia es prácticamente vacía.

De las desviaciones observadas se deduce que

Toda la carga positiva del átomo debe estar concentrada en una pequeña porción del mismo llamada núcleo, que contiene la casi totalidad de la masa del átomo.

Los electrones se encuentran a distancias considerables del núcleo.

Como los electrones no caen sobre el núcleo deben contrarrestar la atracción eléctrica mediante la fuerza centrífuga.

Por su analogía con el sistema planetario, esta imagen del átomo recibe el nombre de *modelo planetario o modelo nuclear*.

8.9.- Significado de Número Atómico.

Mientras Rutherford probaba la estructura nuclear del átomo, Antonius Johannes van den Broek puso en evidencia que la carga positiva de los núcleos es en todos los casos un múltiplo entero de la del protón. Los trabajos de Moseley establecieron que ese múltiplo coincidía con el Número Atómico, es decir, con el número de orden de cada elemento en la Clasificación Periódica. Siendo la carga del protón de igual valor absoluto y signo contrario a la del electrón ($+ 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$), la carga del núcleo de cualquier átomo puede representarse por Ze , donde Z es el Número Atómico del elemento considerado y e la carga del protón.

De lo expuesto, puede interpretarse que:

El Numero Atómico Z de un elemento es el número de cargas positivas (tomando al protón como unidad) que existen en un átomo de ese elemento.

Siendo el átomo eléctricamente neutro, los valores absolutos de las cargas positivas y negativas deben coincidir. De esto se deduce que Z representa también el número de electrones que existen en un átomo neutro del elemento considerado.

8.10.- Átomos distintos de un mismo elemento.

Una de las hipótesis introducidas por Dalton en la teoría atómica, fue que todos los átomos de un mismo elemento son idénticos en todos sus aspectos, incluido el de su masa. Sin embargo, en 1910, J.J. Thomson encontró que conjuntamente con los átomos de neón de masa atómica relativa 20,2 existía un pequeño porcentaje de átomos de masa atómica relativa 22.

Arthur Dempster, Kenneth Tompkins Bainbridge y Francis Aston perfeccionaron los instrumentos para determinar las masas atómicas relativas, llamados espectrógrafos de masas y encontraron la misma *anomalía* para otros elementos.

Los átomos de un mismo elemento que poseen distinta masa manifiestan, en sus sustancias simples, propiedades físicas diferentes: punto de fusión, densidad, etc. pero las mismas propiedades químicas. Como también se caracterizan por tener el mismo número atómico deben ocupar el mismo lugar en la Clasificación Periódica. De allí que Frederick Soddy sugiriera el nombre de *isótopos* (del griego *ισος*: igual y *τοπος*: lugar) para los elementos de masas atómicas relativas distintas que ocupan el mismo lugar en la Tabla Periódica.

Las investigaciones realizadas con los espectrógrafos de masas, han permitido establecer que en la naturaleza se encuentran una 300 clases de átomos distintos (un número mayor se ha preparado artificialmente). Sus masas atómicas relativas son aproximadamente números enteros. El número de isótopos naturales por elemento varía desde 1 para el flúor y el oro hasta 10 para el estaño. Puesto que hay casi un centenar de elementos diferentes en la naturaleza, existen, término medio, tres isótopos por elemento.

Los átomos de un elemento cualquiera, aunque de masas atómicas relativas diferentes, tienen todos el mismo número atómico Z . Esto significa que los átomos de los distintos isótopos de un elemento tienen exactamente el mismo número de electrones periféricos. De esto se deduce que:

Las propiedades químicas de un elemento deben estar íntimamente relacionadas con la disposición y acción de los electrones situados alrededor del núcleo

Las diferencias de masa atómicas relativas de los distintos isótopos de un elemento se deben a diferencias de estructura nuclear.

8.11.- Número másico.

Se define número másico (N_m) de un isótopo como el número entero más próximo a la masa atómica relativa de dicho isótopo. El número másico de un isótopo se suele indicar a la izquierda y arriba de su símbolo químico, mientras que el número atómico se escribe a la izquierda y abajo de su símbolo químico. Por ejemplo, el helio de número atómico 2 y número másico 4 se indica



8.12.- Escalas de masas atómicas relativas.

Durante muchos años los químicos definieron la masa atómica relativa de un elemento como el número que indica cuantas veces es mayor la masa de un átomo de ese elemento que la dieciseisava parte de la masa de un átomo de oxígeno. Sobre esta base se calcularon las masas atómicas relativas de los demás elementos. Con el descubrimiento de la existencia de isótopos se vio que los valores de masas atómicas relativas tabulados son, en rigor, valores promedios. La masa atómica relativa *promedio* de un elemento depende de los porcentajes en que se encuentren los distintos isótopos del mismo. El conjunto de los porcentajes de los distintos isótopos de un elemento se llama *composición isotópica*.

La composición isotópica para cada elemento tiene, salvo raras excepciones, un valor universal. Es decir, es independiente del lugar de donde se obtenga la muestra. Esta constancia en la composición isotópica hace que las masas atómicas relativas *promedio* de los distintos elementos sean constantes.

El cálculo de la masa atómica relativa promedio es sencillo si se conocen la composición isotópica y las masas atómicas relativas de los isótopos. Así, por ejemplo, existen en la naturaleza dos isótopos del cloro de números másicos 35 y 37 y la composición isotópica es, aproximadamente, 76% del primero y 24% del segundo. La masa atómica relativa *promedio* será:

$$A_{\text{Cl}} = \frac{76}{100} \times 35 + \frac{24}{100} \times 37 = 35,48$$

En las tablas figura como masa atómica relativa del cloro el valor 35,457. Las diferencias se deben a que hemos utilizado valores redondeados para los porcentajes y para las masas atómicas relativas de los isótopos. Si bien el cálculo es aproximado sirve como ilustración.

En las secciones 4 – 10 y 4 – 11, hemos hecho referencia a las escalas de masas atómicas relativas y a la escala unificada.

Con estos conceptos se puede definir *masa isotópica relativa* de un isótopo como el número que expresa cuántas veces es mayor la masa de un átomo de ese isótopo que la doceava parte de la masa de un átomo de ^{12}C .

Para convertir los valores de masas atómicas relativas dados en la escala química a valores en la escala unitaria hay que multiplicarlos por 0,999957 y para transformar los valores dados en la escala física el factor es 1,000318.

8.13.- El neutrón.

En 1930, al repetir los experimentos de Geiger y Mardsen, los investigadores Bothe y Becker hicieron incidir rayos alfa sobre una lámina de berilio. Observaron que se producía una *radiación* más penetrante que los rayos gamma. Esta radiación atravesaba distintos espesores de plomo y al impactar sobre un material hidrogenado, por ejemplo parafina, provocaban la emisión de un haz de protones.

En 1932, James Chadwick midió las velocidades con las cuales eran expelidos los protones de distintos materiales hidrogenados y utilizando los principios que rigen la teoría de las colisiones pudo determinar las masas de las partículas que constituyen el haz incidente. Encontró que la masa de estas partículas es similar a las del protón. El hecho que no sufran deflexiones en campos eléctricos o magnéticos y que puedan atravesar grandes espesores de plomo sin frenarse demuestra que son eléctricamente neutras. Por eso se las llama *neutrones*.

El valor aceptado hoy en día para la masa del neutrón es de $1,6748 \times 10^{-24}$ g, es decir, 1,008665 *uma*.

8.14.- Resumen.

El modelo nuclear de Rutherford describe al átomo de un elemento de número atómico Z como un ente físico constituido por un núcleo con carga eléctrica positiva que concentra prácticamente toda la masa del átomo. En ese núcleo hay Z protones y un número de neutrones N_n dado por

$$N_n = N_m - Z$$

Fuera de ese núcleo se encuentran Z electrones moviéndose a distancias considerables del mismo. Al girar alrededor del núcleo, los electrones compensan la fuerza de atracción eléctrica con una fuerza centrífuga.

Las propiedades de las partículas subatómicas mencionadas se dan en la tabla de la Figura 8.16.

<i>Partícula</i>	<i>Masa (g)</i>	<i>Masa relativa (uma)</i>	<i>Carga eléctrica (coulomb)</i>
<i>electrón</i>	$0,9109 \cdot 10^{-27}$	0,0005486	-e ($-1,602 \cdot 10^{-19}$)
<i>protón</i>	$1,6725 \cdot 10^{-24}$	1,007276	+e
<i>neutrón</i>	$1,6748 \cdot 10^{-24}$	1,008665	0

Figura 8.16. Valores de algunas de las propiedades del electrón, protón y neutrón

8.15.- Nucleidos.

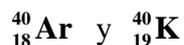
Se llaman *núclidos* o *nucleidos* a los conjuntos de átomos iguales entre sí, esto es, que poseen igual número de protones y de neutrones en sus núcleos y el mismo número de electrones.

8.16.- Isótopos.

Se denominan *isótopos* a los núclidos que poseen núcleos con el mismo número atómico Z y distinto número másico N_m . Los isótopos poseen el mismo número de electrones.

8.17.- Isóbaros.

Son *isóbaros* los nucleidos que tienen el mismo número másico N_m y distinto número atómico Z . Como ejemplos podemos mencionar



Como los isóbaros difieren en sus números atómicos tienen distintos números de electrones.

8.18.- Elemento.

En Química se ha conservado la denominación de elemento para el conjunto de los núclidos iguales entre sí y sus isótopos. Dicho de otra manera, *el conjunto de átomos que tiene el mismo*

número atómico define a un elemento. Este criterio se debe a que los núclidos isótopos entre sí tienen propiedades químicas prácticamente idénticas (exceptuando los isótopos del hidrógeno)

8.19.- La luz y la materia.

Las radiaciones electromagnéticas son perturbaciones ondulatorias transversales que se propagan en el vacío a $2,998 \times 10^8$ m/s, velocidad que se indica con c_0 . Las radiaciones electromagnéticas se suelen agrupar por nombres comunes: luz visible, rayos ultravioleta, rayos infrarrojos, microondas, rayos X, etc. Toda radiación electromagnética puede caracterizarse en un medio dado por su velocidad, su longitud de onda y su amplitud. La velocidad con que se propaga una radiación electromagnética en un medio dado depende de la naturaleza del medio. Así, en el agua la velocidad de dichas ondas es un 75 % de la velocidad que tienen en el vacío. La longitud de onda, parámetro que se indica con la letra griega λ , es la distancia que media entre dos crestas consecutivas de la onda. La amplitud es la elongación máxima de la onda en la dirección perpendicular a su propagación.

La frecuencia de una onda, que se indica con la letra griega ν es la relación entre la velocidad de propagación de la onda y su longitud de onda. Si una onda de longitud de onda λ y frecuencia ν se propaga en un medio homogéneo con velocidad c , la relación entre estas magnitudes está dada por

$$\lambda\nu = c \quad (8 - 7)$$

El conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas ordenadas en función creciente de sus longitudes de onda constituye el llamado espectro electromagnético. En la Figura 8.17. se representa el espectro electromagnético (no a escala)

8.20.- La teoría clásica de la radiación.

Hacia fines del siglo XIX se aceptaba que la luz podía considerarse como una onda electromagnética que se desplaza a una velocidad c . Propuesta por James Clerck Maxwell y corroborada experimentalmente por Heinrich Hertz explicaba correctamente fenómenos ópticos, como la interferencia y la difracción y ciertos fenómenos eléctricos y magnéticos.

Uno de los fenómenos que se intentó explicar sobre la base de la teoría electromagnética es la radiación que emiten los cuerpos incandescentes. Desde 1870 científicos como Gustav Kirchhoff, Joseph Stefan, Ludwig Boltzmann, Wilhelm Wien y otros se habían abocado al estudio de la relación existente entre la energía, la temperatura y las longitudes de onda de las radiaciones emitidas. En el año 1900 John William Strutt (Lord Rayleigh) y James Hopwood Jeans, basándose en la teoría clásica de la luz y suponiendo que hay una distribución continua de la energía emitida por tales cuerpos incandescentes y que es válido el principio de la equipartición de la energía, encontraron una expresión matemática que vinculaba la energía emitida por unidad de volumen de una cavidad incandescente, la frecuencia de las radiaciones y la temperatura absoluta. Esta ecuación se adecuaba

bastante bien para valores bajos de frecuencia emitida pero la curva representativa carecía de un máximo, de modo que a medida que la frecuencia de la radiación aumentaba, la energía también lo hacía. De esta manera, para frecuencias muy altas, por ejemplo en el rango del ultravioleta lejano, la energía encerrada en la cavidad tendía a infinito. Estos valores se apartaban notablemente de los resultados experimentales, hecho que se conoció históricamente como “la catástrofe del ultravioleta”.

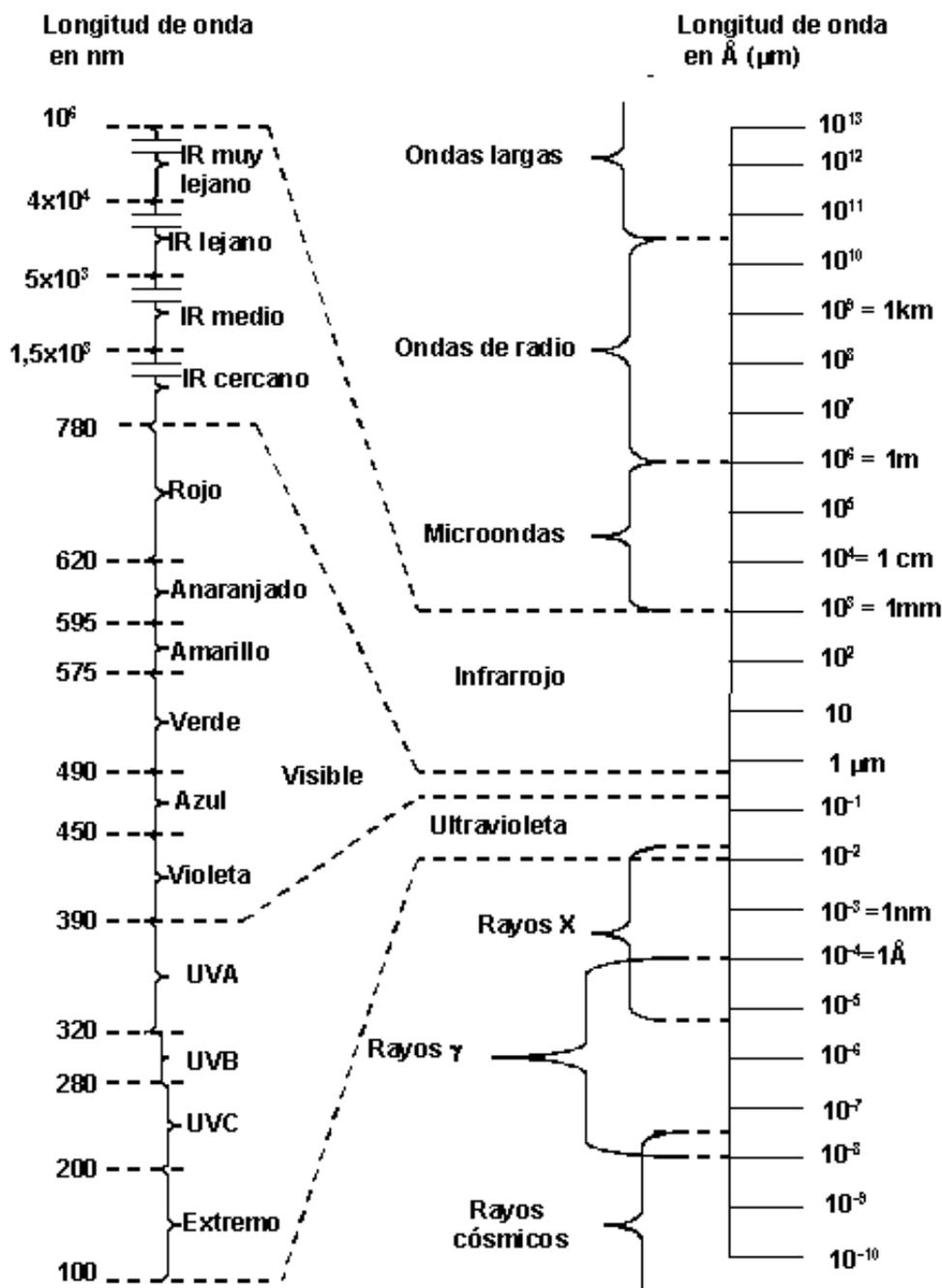


Figura 8.17. Espectro electromagnético

Para arreglar la anomalía que presentaba la ecuación de Rayleigh–Jeans, el 17 de diciembre de 1900, Max Karl Ernst Planck introdujo una corrección empírica a dicha ecuación para que se ajuste a los resultados experimentales. Para darle alguna derivación teórica, Planck supuso que el cuerpo

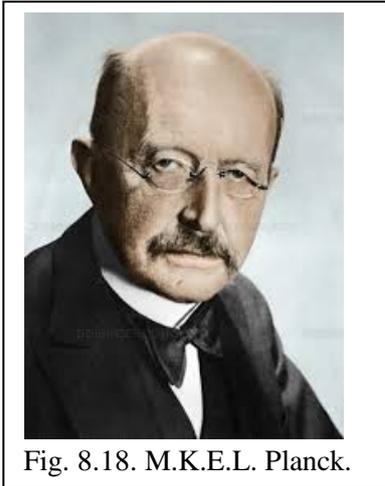


Fig. 8.18. M.K.E.L. Planck.

incandescente se comportaba como un conjunto de osciladores que emitían energía en forma discontinua. Para su desarrollo se basó en investigaciones teóricas realizadas por Boltzmann algunos años antes. Por conveniencia matemática, Boltzmann había considerado que la energía se encontraba en forma de pequeños “paquetes” pero al final de sus derivaciones siempre admitía que la energía se propagaba en forma continua. Planck no incluyó este paso final y de esta manera su corrección se aproximaba a los valores experimentales. Llamó a esos “paquetes” de energía *cuantos* (del latín *quantum*, ¿qué cantidad?) Cada uno de esos paquetes tendría una energía proporcional a la frecuencia. Si indicamos con ε a la energía de un cuanto y con ν a su frecuencia es

$$\varepsilon = h\nu \quad (8 - 8)$$

donde la constante de proporcionalidad h se conoce como *constante de Planck*. Su valor es

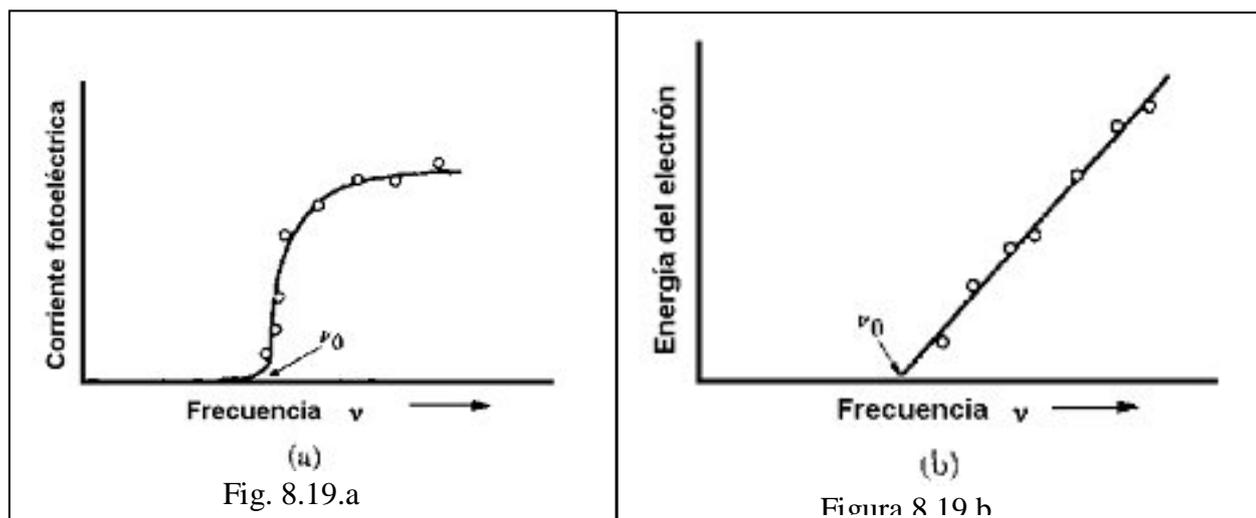
$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad (8 - 9)$$

Max Planck ⁴ no supo apreciar el considerable significado de su suposición. Su trabajo fue duramente criticado por los científicos de la época e incluso Einstein publicó un artículo en 1905 en donde califica a la suposición como “un punto de vista heurístico”, es decir una suposición arbitraria introducida al solo efecto de que la ecuación teórica coincidiera con los resultados experimentales. Serían precisamente Einstein en 1905 y Paul Ehrenfest quienes, en 1906, sugirieron que la radiación en sí está cuantizada en cantidades discretas llamadas *fonones*.

8.21.- Frecuencia, energía y efecto fotoeléctrico.

A principios de siglo se descubrió que al iluminar con luz ultravioleta una superficie metálica pulida encerrada en un tubo en el cual se ha hecho el vacío este metal emite electrones. Tal efecto se llamó *efecto fotoeléctrico*. La existencia de dicho fenómeno no era de sorprender. Se esperaba, dentro de la teoría clásica del comportamiento de la luz, que la energía de la onda electromagnética pudiera ser utilizada para extraer electrones de la superficie del metal. Pero la representación ondulatoria de la luz era totalmente incapaz para explicar los detalles del experimento. Uno de los motivos era que los electrones no eran arrancados a menos que la frecuencia de la luz fuera mayor que un cierto valor crítico ν_0 , como lo muestra la Figura 8 - 19.a.

⁴ Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 – 1947) fue un físico que, si bien su interés principal radicó en la Termodinámica, pasó a la historia por haber introducido una constante h para poder encontrar una expresión matemática que se ajustara al fenómeno empírico de la radiación del cuerpo negro. Esta constante se convertiría en una característica de los fenómenos cuánticos. Por sus contribuciones a la Física, recibió el Premio Nobel 1918.



Otro de los motivos era que los electrones emitidos tenían energías cinéticas que aumentaban con la frecuencia tal como indica la Figura 8 - 19.b. Por último, aumentando la intensidad de la luz no variaba la velocidad de los electrones, aunque sí aumentaba el número de electrones emitidos por unidad de tiempo. Según la teoría ondulatoria, la energía de la radiación electromagnética depende de la intensidad y es independiente de su frecuencia y, por lo tanto, no podía explicar la ni la independencia de la velocidad con la intensidad ni dependencia de la energía cinética de los electrones con la frecuencia y menos aún la existencia de una “frecuencia umbral”.

En 1905, Albert Einstein señaló que el efecto fotoeléctrico podía ser explicado si la luz consistía en “partículas” discretas de energía, o fotones de energía $h\nu$. Él explicó que un fotón de frecuencia ν y energía $h\nu$ al incidir sobre la superficie metálica le entrega su energía al electrón. Una cierta cantidad ε de esta energía es utilizada para vencer las fuerzas atractivas que vinculan al electrón con el metal y el resto es utilizado por el electrón eyectado como energía cinética $\frac{1}{2}mv^2$.

Aplicando el principio de la conservación de la energía a este caso

$$h\nu = \varepsilon + \frac{1}{2}mv^2$$

Resulta evidente que ε representa la energía mínima que debe tener el fotón para “arrancar” al electrón de la superficie. Expresada en función de la frecuencia umbral esta energía es $\varepsilon = h\nu_0$ y

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (8 - 10)$$

De esta manera, si se representa gráficamente la energía de los electrones “arrancados” en función de la frecuencia se debe obtener una recta de pendiente igual a h , la constante de Planck, y de valor $h\nu_0$ para $E = 0$.⁵

⁵ Por su explicación del efecto fotoeléctrico, Einstein fue galardonado con el Premio Nobel de Física 1921, no obstante que su contribución más grande al desarrollo de la Física fue su Teoría de la relatividad generalizada (1916), pero

Esta teoría coincide con los resultados empíricos y además explica el hecho experimental de que el número de electrones extraídos por unidad de tiempo aumenta con la intensidad: la intensidad luminosa es proporcional al número de fotones que llegan por unidad de tiempo a la superficie, cuanto mayor sea el número de fotones incidentes (de una determinada frecuencia) sobre la superficie en la unidad de tiempo mayor será el número de electrones extraídos de la misma en ese intervalo de tiempo.

8.22.- Espectros de absorción y emisión.

En la sección 8.14 hicimos referencia a los *espectros* de rayos X. Para analizar la composición de las radiaciones electromagnéticas, por ejemplo, la luz visible, se utilizan aparatos llamados “espectroscopios”. Cuando un haz de rayos paralelos incide sobre la cara de un prisma, se dispersa en el conjunto de radiaciones de diferentes longitudes de onda que lo componen. Esta dispersión de la luz es la base del espectroscopio. La Figura 8.20. muestra como se dispersa un haz de rayos paralelos. Si se desea analizar el espectro de radiaciones fuera del visible, se deben utilizar placas sensibles a dichas radiaciones.

Los sólidos, los líquidos y los gases densos, se vuelven incandescentes a altas temperaturas. Si la luz que emiten se examina con un espectroscopio, se ve que está formada por una *banda continua de colores* parecida a la que se observa en un arco iris. Se dice que estas sustancias emiten un *espectro continuo*.

Cuando se analiza la luz proveniente desde una fuente, el espectro que se obtiene se llama *espectro de emisión*. Por otra parte, el espectro que se obtiene, después que la luz de una fuente ha pasado a través de una sustancia (o una solución) se conoce como *espectro de absorción*.

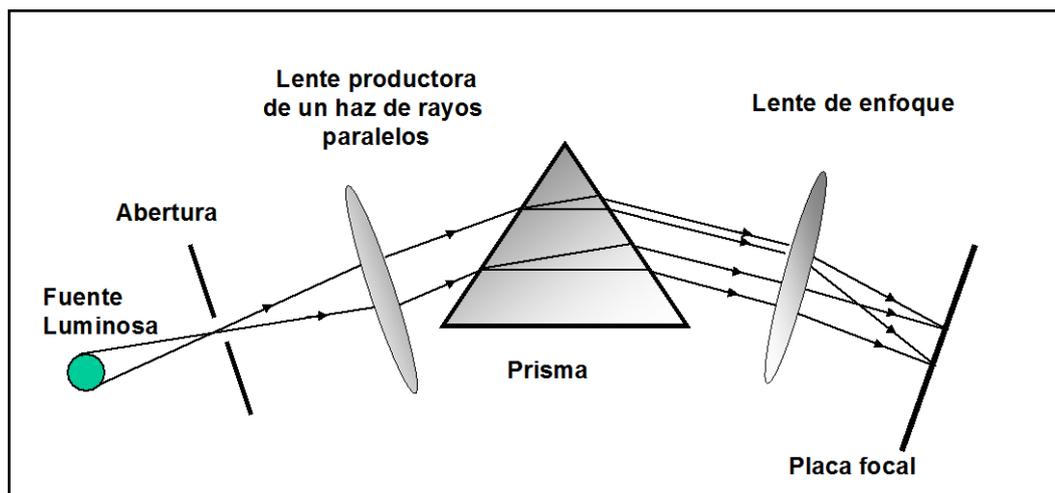


Figura 8.20. Esquema de la dispersión de la luz por un prisma

el Comité Nobel consideró que esta teoría es, esencialmente, una teoría matemática, por que no correspondía ser premiada.

Hemos dicho que los gases densos producen espectros continuos. Sin embargo si se coloca una sustancia simple gaseosa en un tubo de descarga a presiones de 0,1 – 10 *torr*, el gas resplandece brillantemente. Si se examina la luz emitida con un espectroscopio, se observa un espectro de líneas. En lugar de un arco iris se observan líneas aisladas características del elemento que la forma.

Si se coloca sobre una llama una sal volátil y se examina con un espectroscopio la luz emitida, también se observa un espectro de líneas. Cada elemento químico tiene un espectro de líneas que le es propio. Por ejemplo, cualquier sal de sodio produce siempre el mismo espectro para el sodio. La conclusión es que son los átomos de los elementos los que emiten los espectros de líneas. De esta manera se observa que el espectro de líneas de un elemento debe estar vinculado a la estructura particular de los átomos de dicho elemento.

Los espectros de líneas presentan una característica común: a medida que aumenta la longitud de onda las líneas se aproximan cada vez más entre sí. En 1885, Johann Jakob Balmer, (1825 – 1898), al analizar el espectro de emisión del hidrógeno sugirió una relación sencilla entre las distintas líneas de la región visible. Esta relación es

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (8-11)$$

La inversa de la longitud de onda se denomina *número de onda* y se simboliza por $\bar{\nu}$. La constante $R_H = 109\,677,581 \text{ cm}^{-1}$ se denomina *constante de Rydberg* en honor a Johannes Robert Rydberg, quien en 1890 no sólo la calculó sino que generalizó la fórmula de Balmer para todos los espectros de líneas que responden a la expresión

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad n_j > n_i$$

Siendo ε la energía de un fotón

$$\begin{aligned} \varepsilon &= h\nu = h \frac{c}{\lambda} \\ &= cR_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \end{aligned}$$

Expresión que vincula la energía del fotón emitido por átomo y las líneas de su espectro de emisión.

8.23.- La teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno.

En 1913, el físico dinamarqués Niels Henrik David Bohr⁶ expuso una teoría para describir la estructura del átomo de hidrógeno. Bohr adoptó el modelo nuclear de Rutherford y suponiendo aplicable en el dominio atómico la ley de Coulomb y las leyes del movimiento de Newton, concluyó que la trayectoria del electrón alrededor del núcleo debería ser una cónica. Supuso que se trataba de una circunferencia de radio fijo r y con el núcleo fijo en el centro de la misma. La fuerza atractiva es electrostática e igual a $-e^2/r^2$ que se contrarresta con la fuerza centrífuga $-m_e v^2/r$. En régimen estacionario ambas fuerzas son iguales y

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

de donde

$$m_e v^2 = \frac{e^2}{r} \quad (8-12)$$

El potencial generado por la carga nuclear e en un punto situado a una distancia r del núcleo es e/r de modo que la energía potencial del electrón de carga $-e$ será $-e^2/r$

La energía total del electrón E será la suma de su energía cinética y su energía potencial

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r}$$

$$E = -\frac{e^2}{2r} \quad (8-13)$$

Dado que en su tratamiento, Bohr consideró al núcleo estacionario, la ecuación (8-13) representa la energía total del átomo.

Si analizamos la (8-13) observamos que $E \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$. Es decir, se toma como nivel cero de energía a la energía del átomo cuando el electrón se encuentra a una distancia infinita del núcleo, esto es, cuando el átomo está ionizado.

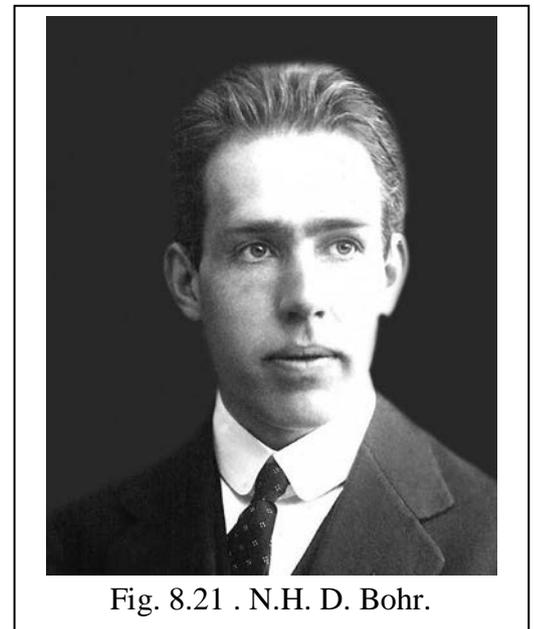


Fig. 8.21 . N.H. D. Bohr.

⁶ Niels Bohr (1885 – 1962), fue uno de los físicos más notables del siglo XX. Además de desarrollar un modelo para el átomo de hidrógeno, hizo contribuciones muy importantes a la Mecánica Cuántica, como el Principio de Correspondencia, la formalización de la Mecánica Cuántica a través de sus postulados, su participación en el Proyecto Manhattan, además de sus múltiples actividades académicas. Le otorgaron el Premio Nobel de Física en 1922.

Según la electrodinámica clásica, una carga en movimiento radia energía. Por lo tanto, en su órbita alrededor del núcleo, el átomo debería radiar energía continuamente. La energía que el electrón emitiría por segundo debería ser proporcional al cuadrado de su aceleración y la frecuencia de la radiación debería ser igual a su frecuencia mecánica.

Del análisis de la ecuación (8 – 13) encontramos que si el electrón radia continuamente energía el radio r debe decrecer continuamente también. De este modo el electrón describiría un movimiento en espiral aproximándose cada vez más al núcleo hasta caer en él, con lo que se acabaría el modelo planetario.

Para salvar este inconveniente, Bohr introdujo dos hipótesis *ad hoc* a modo de postulados en los que incluyó la constante de Planck y la hipótesis de la cuantificación de la energía. El primer postulado dice

De todas las órbitas electrónicas, únicamente son permitidas aquellas para las cuales el momento de la cantidad de movimiento del electrón es un múltiplo entero de $h/2\pi$. Estando en una órbita permitida, el electrón no radia energía.

Dado que el momento de la cantidad de movimiento del electrón en una órbita es mvr , sólo serán permitidas, según el postulado de Bohr, aquellas para las cuales

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (8 - 14)$$

donde n es un número entero. El segundo postulado establece que

Cuando el electrón pasa de una órbita permitida a otra, emite o absorbe una cantidad definida de cuantos, cada uno de ellos de energía $h\nu$.

Por lo tanto si E_i representa la energía inicial del átomo y E_f su energía final

$$E_f - E_i = h\nu \quad (8 - 15)$$

El radio de una órbita permitida surge de relacionar la (8 - 12) con la (8 - 13)

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} \quad (8 - 16)$$

La órbita menor será aquella para la cual $n = 1$. En este caso el radio se llama *radio de Bohr* y se lo representa con a_0 . Siendo h , m_e y e constantes, se encuentra que

$$a_0 = 5,29 \times 10^{-11} m \quad (8 - 17)$$

El radio de cualquier otra órbita de número cuántico n será

$$r_n = n^2 a_0 \quad (8 - 18)$$

La energía E_n del átomo en una órbita permitida, se obtiene reemplazando el valor de r de la (8 - 16) en la (8 - 13)

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \quad (8 - 19)$$

Según el segundo postulado de Bohr, la frecuencia de la radiación emitida o absorbida cuando el electrón pasa de una órbita con n_i a una órbita con n_F es

$$\nu = \frac{E_F - E_i}{h} \quad (8 - 20)$$

y el número de onda será

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (8 - 21)$$

A partir de la (8 - 19), la (8 - 20) y la (8 - 21) se obtiene

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_F^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (8 - 22)$$

Reemplazando por sus valores se encuentra

$$\frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} = 109740 \text{ cm}^{-1}$$

que, dentro del error experimental, está de acuerdo con la constante de Rydberg R_H , dando una ecuación similar a la ecuación de Balmer. De esta manera, en el modelo de Bohr la serie de Balmer representa todas las transiciones desde órbitas superiores a la órbita para la cual $n = 2$.

Además de la Serie de Balmer se encuentra la serie de Lyman para la cual $n = 1$ y que cae en el ultravioleta, la serie de Paschen para la cual $n = 3$, la de Brackett con $n = 4$ y la de Pfund para la cual $n = 5$.

8.24.- Las correcciones de Sommerfeld.

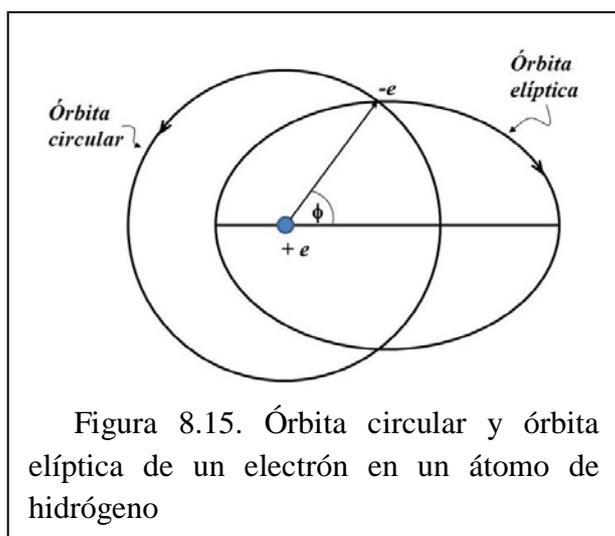
La idea de un electrón girando alrededor del núcleo en una órbita estacionaria – tal como la Tierra gira alrededor del Sol – era fácil de comprender y la correspondencia entre las consecuencias observacionales de esta teoría con la ecuación empírica de Balmer y la predicción, luego corroborada, de la existencia de nuevas series espectrales para el hidrógeno, hicieron que la teoría de Bohr fuese aceptada. Sin embargo, poco a poco se tomó conciencia que esta sencilla teoría no era la respuesta

definitiva al interrogante de cómo es la estructura del átomo. Entre los defectos que presentaba, se encontraban:

Los postulados de Bohr, que estaban en contradicción con las leyes de la Física Clásica.

La suposición de que el núcleo permanecía fijo en el centro de la órbita – lo que desde el punto de vista de la Mecánica implicaba que la masa del núcleo era infinita.

El electrón se mueve a velocidades lo suficientemente altas como para tomar en cuenta las correcciones relativistas.



El descubrimiento de que sometidos a un campo magnético intenso los espectros obtenidos con espectroscopios de alto poder de resolución muestran que ciertas líneas se desdoblán en cuatro y seis líneas espectrales – llamado efecto Zeeman anómalo – lo que la teoría clásica era incapaz de explicar.

En 1916, el físico alemán Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868 – 1951), salvó algunos aspectos de la teoría de Bohr sugiriendo que, además de las órbitas circulares del electrón, podían existir órbitas elípticas. Por ello modificó el postulado de Bohr que determina las órbitas permitidas, afirmando que deben cumplir con la expresión

$$\oint p_i dq_i = n_i h \quad (8-23)$$

donde q_i es la coordenada que varía periódicamente; p_i el valor de la cantidad de movimiento correspondiente y n_i un número entero. El círculo en el signo integral significa que la integración se ha extendido a un período completo del movimiento.

Si la órbita es circular, la única coordenada que varía periódicamente es el ángulo ϕ que forma el radio vector con el eje x . (Figura 8.15). En el caso de órbitas elípticas, no sólo varía ϕ sino que también varía la longitud del radio vector r .

La órbita elíptica vendrá, por lo tanto, determinada por dos condiciones cuánticas:

$$\oint p_\phi d\phi = n_\phi h \quad (8-24)$$

$$\oint p_r dr = n_r h \quad (8-25)$$

donde n_ϕ es el llamado *número cuántico angular* o *azimutal* y n_r es el *número cuántico radial*. Con estas suposiciones no se alteran los valores permitidos de la energía deducidos por Bohr y se pueden explicar los desdoblamientos de las rayas espectrales. Más tarde el mismo Sommerfeld introdujo una corrección relativista en la expresión de la energía total de las órbitas permitidas.

Si bien las correcciones de Sommerfeld mejoraban la teoría de Bohr, estas no eran suficientes para explicar los detalles espectrales de átomos polielectrónicos. En la década del '20 se comenzó a tomar conciencia de la necesidad de reformular la teoría atómica.

Bibliografía

- Beiser, A., (1968):** *Conceptos de Física moderna*, McGraw – Hill, Madrid.
- Feynman, R., Leighton, R. B., Sands, M., (1987):** *Mecánica Cuántica*. Addison – Wesley, Naucalpán (Mexico).
- Semat, H., (1962):** *Física atómica y nuclear*. Editorial Aguilar. Madrid.
- Wichmann, E. H., (1972):** *Física Cuántica Berkeley Physics Course*. Vol. 4, McGraw- Hill. New York.

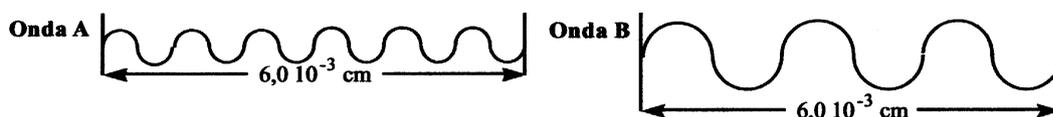
CUESTIONARIO

8. 1. Resuma las características más relevantes de los rayos catódicos.
8. 2. ¿A qué se llama “carga específica” de una partícula?
8. 3. Resuma las características más relevantes de los rayos positivos.
8. 4. ¿Qué son los rayos X? ¿Cómo se producen?
8. 5. ¿Cuál es la expresión de ley de Moseley?
8. 6. Defina: a) isótopos b) Número másico c) Número atómico d) núclido e) isóbaros.
8. 7. Describa brevemente en qué consiste el llamado “efecto fotoeléctrico”
8. 8. ¿Cuál es la expresión de la ecuación de Balmer?
8. 9. ¿A qué se llama “número de onda”?

8. 10. Enuncie los postulados que usó Bohr para describir las órbitas del electrón en un átomo de hidrógeno.

8. 11. ¿Qué correcciones introdujo Sommerfeld al modelo de Bohr?

8. 12. Si el dibujo representa dos ondas electromagnéticas A y B situadas en la región del infrarrojo. Calcular: a) Sus longitudes de onda y sus frecuencias ($c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) b) El tiempo que demoran ambas en recorrer la distancia marcada.



8. 13. El efecto fotoeléctrico se emplea en algunos dispositivos de alarmas antirrobo. La luz que incide sobre el cátodo arranca electrones de su superficie que se dirigen hacia el ánodo. El circuito eléctrico se cierra mediante una batería. Si el haz luminoso es bloqueado por alguna parte del cuerpo de un ladrón el circuito eléctrico se abre lo que activa inmediatamente una alarma. Calcular la máxima longitud de onda que podría utilizarse en un sistema de alarma si al iluminar el cátodo de wolframio (W) de la célula con luz de $\lambda = 1,25 \times 10^3 \text{ \AA}$ los electrones arrancados del mismo adquieren una energía cinética de $8,0 \times 10^{-19} \text{ J}$ ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

8. 14. Calcular la longitud de onda (en nm) de la línea de la Serie de Balmer que resulta de la transición de $n = 3$ a $n = 2$ ($R = 3,29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$). Utilizando el diagrama de la Figura 8 – 12, indique en qué región del espectro electromagnético aparecerá.

8. 15. Se llama *Energía de primera ionización* de un elemento a la energía requerida para arrancarle el electrón más débilmente retenido a un átomo de ese elemento. Utilizando la ecuación de Balmer, calcular la energía de ionización (en J.mol^{-1}) para el proceso $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$. ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $N_a = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

8. 16. Calcular la frecuencia de la luz requerida para ionizar átomos de litio (Li) si la energía de primera ionización del Li es 520 kJ mol^{-1} ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, $N_a = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

8. 17. Empleando el modelo de Bohr, calcular el radio de la segunda órbita del electrón en el átomo de hidrógeno.

IX. ESTRUCTURA ATÓMICA (Segunda Parte)

9.1.- Introducción.

En los capítulos anteriores hemos realizado una breve síntesis de las partículas estables constituyentes de los átomos, la relación entre el número de protones en los núcleos atómicos y las propiedades de los elementos, justificando así, desde el punto de vista de la constitución de los átomos, la ordenación periódica de Mendelejeff. En este capítulo, haremos una somera reseña de lo que constituye la base de la teoría atómica moderna.

9.2.- La hipótesis de De Broglie.

Hacia principios de este siglo, los científicos solían afirmar que todos los fenómenos físicos podían agruparse en dos clases distintas y exclusivas. Una de estas clases incluía todos aquellos fenómenos posibles de describir mediante las leyes de la mecánica referidas al movimiento de partículas. La otra clase incluía a todos aquellos fenómenos que presentaban las propiedades continuas de las ondas.

El concepto de la materia como constituida por partículas “discretas”, es decir, separadas unas de otras, provenía de la antigüedad griega y se había corroborado a partir del siglo XVII y en especial a fines del siglo XIX con los descubrimientos de las propiedades químicas y físicas de los átomos. Por lo tanto, en los albores de nuestro siglo ya era normal considerar a la materia “cuantizada”.

Las suposiciones de Planck y de Einstein comentadas someramente en las secciones 8.20.- y 8.21.- mostraron la necesidad de revisar las ideas clásicas que consideraban a la luz como un fenómeno meramente ondulatorio. En su explicación del efecto fotoeléctrico, Einstein consideró al fotón, no solo como una cantidad discreta de energía sino, implícitamente, como una partícula en el sentido que al “chocar” con un electrón le transmitía un impulso que hacía variar la cantidad de movimiento. Impulso y cantidad de movimiento son magnitudes características de la mecánica corpuscular. Ese carácter de partícula se evidenció también en el llamado “efecto Compton” en el que

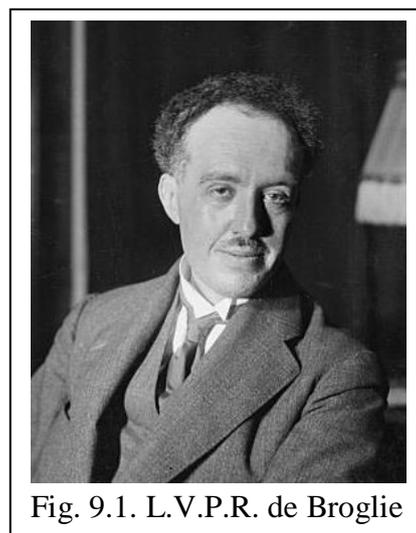


Fig. 9.1. L.V.P.R. de Broglie

los rayos X al incidir sobre los electrones provocaban una suerte de choque elástico parecido al choque de las bolas de billar.

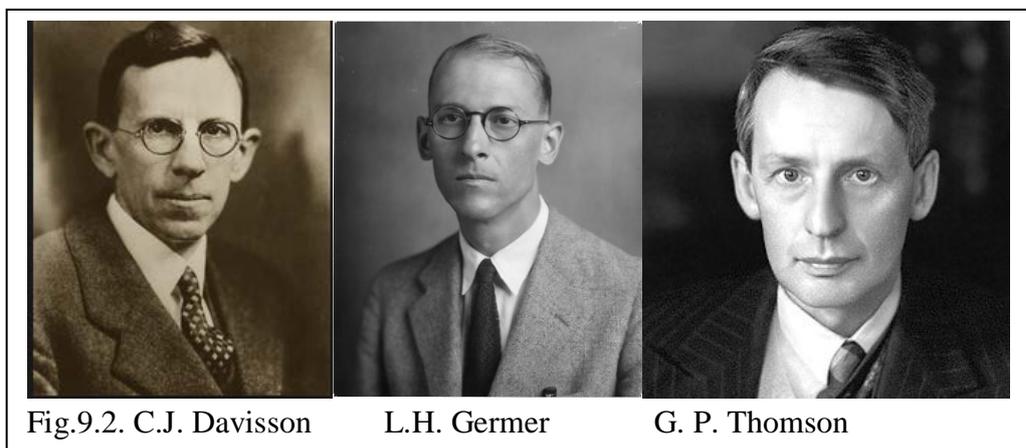
De esta manera se puso de manifiesto que, en algunos casos, la luz tenía comportamiento “corpúscular” y en otros, — como los fenómenos de interferencia y difracción — tenía comportamiento ondulatorio. Curiosamente, en ningún experimento se podía evidenciar ambos comportamientos simultáneamente. Este comportamiento “dual” de la luz — y de las radiaciones electromagnéticas en general — llevó al físico francés Louis de Broglie¹ (1892 – 1987) a enunciar la hipótesis de que esa dualidad no estaba restringida únicamente a las radiaciones sino que todas las entidades físicas gozarían de la dualidad onda - partícula.

Las corroboraciones experimentales de la teoría de la relatividad — que mostraron que la luz proveniente de una estrella se desvía al pasar por las proximidades del Sol, atraída por este — y otros fenómenos cuánticos estudiados en esa época llevaron a De Broglie a suponer que

Cada partícula en movimiento tiene asociada una onda — en rigor, un tren de ondas — cuya longitud de onda λ está relacionada con la cantidad de movimiento p de la partícula mediante la ecuación $p = h / \lambda$

Si la masa total de la partícula en movimiento es m y su velocidad es v , su cantidad de movimiento $p = mv$ y la longitud de onda λ de la onda asociada a dicho movimiento estará dada por

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (9 - 1)$$



¹ En 1924 presentó una tesis doctoral titulada: *Recherches sur la théorie des quanta* en la que formuló la hipótesis de que en su movimiento, el electrón va acompañado por un tren de ondas estacionarias por lo que su movimiento puede conocerse por el tren de ondas que lo acompaña. Fue profesor de Física teórica en la Universidad de París (1928) y en el Instituto Henri Poincaré, hasta 1962. Recibió el Premio Nobel de Física 1929.

La existencia de estas ondas fue comprobada en 1927 por Clinton Joseph Davisson² (1881 – 1958) y Lester Halbert Germer (1896 – 1971), quienes demostraron que los electrones son difractados al pasar por un cristal de manera parecida a la difracción de rayos X y, al año siguiente, por George Paget Thomson³ por provocar la difracción de electrones a través de láminas delgadas de oro. Estos experimentos de difracción constituyeron una prueba espectacular de la hipótesis de De Broglie acerca de lo que se llamó *ondas de materia*.

Es útil destacar que el comportamiento ondulatorio de objetos observables normalmente es prácticamente indetectable. Si tomamos como ejemplo un proyectil de masa 5 g moviéndose a una velocidad de 100 m/s, la longitud de onda asociada a ese movimiento sería de

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}}{5 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 10^2 \text{ ms}^{-1}} = 1,325 \times 10^{-33} \text{ m}$$

No existe instrumento capaz de detectar ondas de longitudes de onda tan bajas. En cambio, si se tratase de un electrón, cuya masa es de $9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, moviéndose a la misma velocidad

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}}{9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^2 \text{ ms}^{-1}} = 0,728 \times 10^{-5} \text{ m}$$

Esta longitud de onda puede ser detectada con el instrumental corriente de un laboratorio de Física.

Las hipótesis complementarias que se refieren al comportamiento corpuscular de las ondas y al comportamiento ondulatorio de la materia proporcionan los fundamentos para una teoría completamente nueva de la estructura atómica. Esta teoría ha establecido firmemente las propiedades cuánticas de la energía en los sistemas físicos naturales y se la llama *Mecánica Cuántica*.

9.3.- El principio de incertidumbre.

Una de las consecuencias más importantes de la naturaleza dual de la materia es el llamado *principio de incertidumbre* o *de indeterminación* enunciado por Werner Karl Heisenberg en 1926. En su versión más restringida, este principio establece que

“Es imposible conocer simultáneamente y con absoluta exactitud el momento y la posición de una partícula en movimiento”

² Llevó a cabo múltiples investigaciones en los campos de la electricidad, el magnetismo y la energía radiante. Con L. H. Germer, comprobó la difracción de electrones al pasar a través de cristales, con lo que probó las propiedades ondulatorias del electrón. Compartió el Premio Nobel de Física 1937 con G. P. Thomson.

³ G.P.Thomson era hijo de J. J. Thomson. Mientras que el padre recibió el Premio Nobel de Física en 1906 por determinar las propiedades *corpusculares* del electrón, el hijo lo recibió en 1937 por determinar sus propiedades *ondulatorias*.

Heisenberg⁴ postuló que esta indeterminación está dada por

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq h \quad (9 - 2)$$



Fig. 9.3. W. Heisenberg

donde Δp es la incertidumbre en el valor del momento en la dirección de un cierto eje x y Δx es la incertidumbre en la posición según ese eje.

El principio de incertidumbre se suele interpretar como una consecuencia directa de los procesos de medida. A nivel atómico las mediciones introducen una significativa perturbación en el sistema debido a la interacción entre los instrumentos de medición y los entes medidos. En cuanto a la medición del momento y la posición de cuerpos de gran tamaño, las medidas de por sí no son suficientemente precisas y la terminación siempre será mayor que h .

9.4.- Los postulados de la Mecánica Cuántica.

En 1925, Werner Heisenberg desarrolló por primera vez los principios de la mecánica cuántica en un sistema que incluía matrices. Un año antes, Louis de Broglie había predicho que los electrones y otras partículas presentaban propiedades ondulatorias, (lo que sería confirmado por los experimentos de Davisson y Germer sobre la difracción de electrones) Este concepto condujo a Erwin Schrödinger⁵ a desarrollar un sistema de mecánica ondulatoria que posteriormente demostró que era matemáticamente equivalente a la mecánica de matrices de Heisenberg. Schrödinger utilizó un método más versátil al formular la mecánica cuántica basándose en diversos postulados que incluyen reglas para construir *operadores mecánico - cuánticos*⁶. El más importante de estos es el operador que se relaciona con la energía y que se conoce como *operador hamiltoniano* y que se simboliza

⁴ W.K. Heisenberg (1901 – 1975), fue ayudante de Max Born y de Niels Bohr. Luego Profesor de Física Teórica en la Universidad de Leipzig y durante la 2ª Guerra, Profesor en la Universidad de Berlín. Al conocerse la fisión nuclear y la energía que desarrolla, el Gobierno alemán lo nombró Presidente de la Uranverein, una entidad de científicos cuya misión era la de desarrollar un reactor nuclear para producir una bomba atómica, proyecto de no se completó. Por su contribución a la Mecánica Cuántica, le fue otorgado el Premio Nobel de Física 1932.

⁵ E.R.J.A. Schrödinger (1887 – 1961), fue un físico austríaco. En 1910 se doctoró en la Universidad de Viena, donde hizo sus primeros trabajos sobre radiactividad. El 1924, sucedió a Max Planck en la Universidad Friedrich Wilhelm de Berlín. En 1927 presentó su famosa ecuación que facilitaba mucho más los cálculos que la Mecánica matricial. En 1934, abandonó Alemania porque no compartía la ideología nazi. Se radicó en Oxford donde tomó una cátedra en el Magdalen College. En 1933, compartió el Premio Nobel de Física con Paul Adrien Maurice Dirac.

⁶ Un *operador* cambia una función a otra de acuerdo con una regla. Supongamos que existe una función $w(x,y,z)$, el *operador* Z sobre esa función se define por $Z[w(x,y,z)] = Zw(x,y,z)$. La función $w(x,y,z)$ se llama *operando* y el operador que actúa sobre la función transforma w en Zw . Son ejemplos de operadores: d/dx ; $\int dz$; \log_{10} ; etc.

za con \hat{H} . Este operador es la suma de dos operadores: uno (\hat{T}) que opera sobre la energía cinética de la partícula en movimiento y el otro (\hat{U}) sobre su energía potencial

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \quad (9-3)$$

No es el propósito de este texto desarrollar las ecuaciones de la mecánica cuántica que constituyen el tema de materias específicas.

El eje central de la Mecánica Cuántica, lo constituyó la ecuación de Schrödinger. Esta es una ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo orden de la función de onda respecto de las coordenadas y del tiempo.

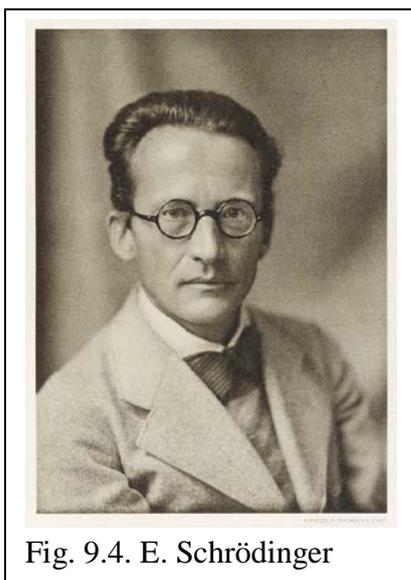


Fig. 9.4. E. Schrödinger

La ecuación de Schrödinger puede ser resuelta con exactitud para el átomo de hidrógeno y para los hidrogenoides (cationes que tienen un solo electrón). Su solución cuantifica los valores de energía. A cada valor permitido de energía, llamada *autovalor* o *valor propio* le corresponde una o varias funciones $\Psi(x, y, z, t)$ que la satisfacen llamadas *autofunciones* o *funciones propias*, y que describen a la partícula en movimiento en ese estado energético.

En la actualidad la Mecánica Cuántica se estructura como un cuerpo teórico sobre la base de un conjunto de postulados, a partir de los cuales se derivan hipótesis diversas, cuyas consecuencias observacionales pueden contrastarse con los datos de la experimentación (por ejemplo, los espectros atómicos o moleculares).

De todos los postulados solo mencionaremos algunos que son de utilidad para entender las conclusiones a las que arriba esta rama de la Física.

El estado dinámico de una partícula, o de un sistema de partículas, se describe completamente mediante una función de onda apropiada $\Psi_{(x,y,z,t)}$

Esta función $\Psi_{(x,y,z,t)}$ contiene toda la información que se puede obtener acerca del sistema.

Toda variable dinámica que corresponda a una cantidad física observable (energía potencial, cantidad de movimiento, etc.) puede representarse por un operador apropiado.

En la tabla de la Figura 9.5. se dan los operadores más comunes en mecánica cuántica derivados de expresiones clásicas.

Variable clásica	Operador de Mecánica Cuántica	Operación
Posición x	\hat{x}	x
Momento lineal p_x	\hat{p}_x	$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$
Momento angular L_Z (rotación alrededor de un eje Z)	\hat{L}_Z	$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right)$
Energía cinética T	\hat{T}	$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$
Energía potencial $V_{(x,y,z)}$	\hat{V}	V(multiplicación)
Sistema dependiente del tiempo $E = T + V$	\hat{E}	$-\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)$
Energía Total $E = T + V$ (Sistema conservador) \hat{H} (hamiltoniano)	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$	$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$

Figura 9.5. Operadores más comunes de la mecánica cuántica y operación que efectúan

Los únicos valores posibles que pueden resultar de un observable físico G son los valores que resultan de resolver la ecuación

$$\hat{G}\Psi_i = g_i\Psi_i \quad g_i \in \mathbf{R} \quad (9-4)$$

En esta expresión \hat{G} representa el operador sobre una propiedad física como las que se ejemplifican en la Tabla de la Figura 9 - 1. Los valores propios g_i que se obtienen resolviendo la ecuación representan todos los valores posibles de una medición individual de esa propiedad. Por ejemplo, la solución de la ecuación de la energía

Si la función de onda es independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (9-5)$$

Esta expresión, que es la forma abreviada de escribir la ecuación de Schrödinger para una función de onda independiente del tiempo, nos dice, simplemente, que al aplicar el operador \hat{H} a una función de onda Ψ (asociada al movimiento de una partícula) se obtienen los distintos valores permitidos de la Energía (E_1, E_2, \dots, E_i) de la partícula representada por dicha función de onda.

Una interpretación más amplia y muy significativa de la función propia Ψ que describe las propiedades dinámicas de una partícula fue sugerida en 1926 por Max Born. Su idea fue que, *si la función propia es real* – o sea que no incluye $\sqrt{-1}$, *su cuadrado multiplicado por un pequeño elemento de volumen $dx dy dz$ es proporcional a la probabilidad de que la partícula esté presente en ese elemento.* Es- to se conoce como *Postulado de Born*

Según el postulado de Born, la función propia Ψ proporciona información acerca de la *densidad de probabilidad* o distribución probabilística de la partícula.

Para que la función propia sea aceptable debe cumplir ciertas condiciones. Una de ellas es que tenga un valor único en cada instante ya que la probabilidad en cada región solo puede tener un sólo valor. Otra condición es que sea *finita* en todas las regiones del espacio, de lo contrario la ecuación de Schrödinger no sería aplicable. Además la función debe ser continua y de cuadrado integrable.

9.5.- La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno está formado por dos partículas un núcleo con un protón y un electrón. Para describir el estado mecánico de este sistema se necesitan seis coordenadas y seis momentos lineales, tres para cada partícula. Las seis coordenadas de este tipo pueden transformarse siempre en tres coordenadas del centro de masa del sistema protón - electrón y tres coordenadas internas. Una vez realizado esto, la ecuación de Schrödinger se separa en dos ecuaciones independientes, la primera de las cuales incluye las coordenadas del centro de masa y la energía de traslación del átomo como un todo. La parte traslacional tiene sólo interés cuando se quieren interpretar ciertas propiedades macroscópicas como la presión, la temperatura y la densidad de un sistema en función de sus propiedades corpusculares (teoría cinética de gases, termodinámica estadística, etc.). La segunda ecuación incluye las coordenadas internas del átomo (es decir, las posiciones relativas del núcleo y del electrón) y la energía interna. Son esta energía y esta parte de la descripción la que nos interesa. Nos referiremos a esta energía como a la energía del átomo.

Las coordenadas internas son las coordenadas polares esféricas comunes, r , θ y ϕ y en la Figura 9.6. se indica su relación con las coordenadas cartesianas

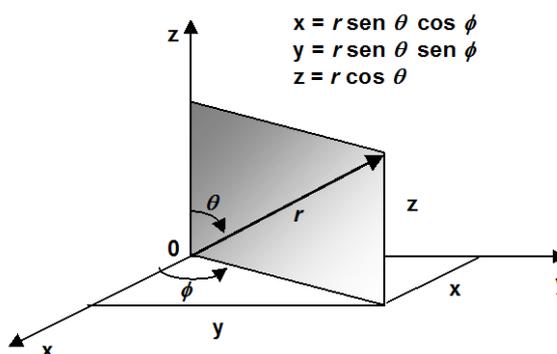


Figura 9.6. Relación entre coordenadas polares esféricas y cartesianas

El núcleo está en el origen de las coordenadas esféricas, r es la distancia entre el núcleo y el electrón, θ es el ángulo entre el eje z y el radio vector que une al núcleo con el electrón y ϕ es el ángulo entre el eje $+x$ y la proyección del radio vector sobre el plano xy . La energía potencial resul-

tante de la atracción eléctrica de las cargas $+e$ del núcleo y $-e$ del electrón, es $-Ze/4\pi\epsilon_0 r$ (en donde Z es el número atómico, en este caso 1).

La ecuación de Schrödinger puede resolverse transformando la función de onda Ψ , que es una función de r , θ y ϕ , en el producto de tres funciones independientes: $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$. Las funciones de onda que resultan al resolver estas ecuaciones describen estados del átomo de hidrógeno.

Para que las soluciones de la ecuación de Schrödinger tengan sentido físico, deben introducirse ciertos números enteros llamados *números cuánticos*. Estos enteros aparecen debido a las restricciones que se asignan al sistema.

Ejemplo 9.1.

La función de onda Ψ debe tener un valor único en cada punto del espacio. Cuando se separan las tres funciones independientes se encuentra que $\Phi(\phi) = A e^{im_\ell\phi}$. La descripción de Ψ deberá tener, por ejemplo, el mismo valor para $\phi = 2\pi$ y para $\phi = 0$, ya que estos valores de ϕ corresponden al mismo conjunto de puntos en el espacio. Esta restricción junto con la forma de la ecuación exige que m_ℓ sea un número entero.

Al resolver las ecuaciones $R(r)$ y $\Theta(\theta)$, la exigencia de que la energía del electrón en el entorno del núcleo sea finita, provoca la introducción de otros dos enteros n y ℓ que anulan la posibilidad de obtener una “probabilidad infinita” de encontrar al electrón en cualquier parte del átomo.

De este modo, la resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, muestra que la energía del electrón en ese átomo no puede tener cualquier valor sino que está restringida por los valores de tres números enteros, es decir, está cuantificada. Como $\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi)$ depende de los enteros mediante una relación única, los enteros, por sí mismos, constituyen una descripción abreviada y conveniente del sistema. Conociendo los enteros podemos establecer $\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi)$ mediante una tabla, si la necesitamos. En la mayoría de los casos se utilizan sólo los números cuánticos para describir el sistema en el entendimiento que las funciones de onda resultantes de los mismos están tabuladas.

9.6.- El concepto de orbital atómico.

La función de onda $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ recibe el nombre de orbital. Esto es:

Orbital es una función de las coordenadas internas de un sistema núcleo – electrones, que establece los valores posibles que puede tomar la energía de ese sistema.

En la representación más sencilla, consideramos al núcleo en el origen de coordenadas — manteniéndose en posición fija — y al electrón moviéndose en su entorno. De acuerdo con el postulado de Born, la función Ψ suministra información acerca de la *densidad de probabilidad* o distribución probabilística de la partícula en movimiento, en este caso el electrón. Según la Mecánica Cuántica el cuadrado de su valor absoluto $|\Psi|^2$ multiplicado por un elemento de volumen dV es proporcional a la probabilidad de encontrar al electrón en ese elemento de volumen. Si llamamos P_{dV} a la probabilidad de encontrar al electrón en el volumen dV

$$|\Psi|^2 dV \propto P_{dV}$$

Si integramos esta expresión a todo el espacio en el que podría estar el electrón

$$\int_{\text{espacio}} |\Psi|^2 dV \propto 1$$

Expresión que nos dice que, si hay un electrón en el entorno del núcleo, la probabilidad de encontrarlo en algún lugar es 1, es decir, tenemos la certeza que el electrón está en alguna parte.

Para transformar la proporcionalidad en una igualdad, basta multiplicar la función de onda por una constante apropiada. Ese proceso se llama *normalización* y da una expresión del tipo

$$\int_{\text{espacio}} |\psi|^2 dV = 1$$

en la que ψ es la función de onda normalizada.

Tener la certeza de que el electrón está en alguna parte no sirve de mucho, ya que puede estar en las proximidades del núcleo o a distancias considerables del mismo. Resulta mucho más útil circunscribirse a una región espacial en el entorno del núcleo donde la probabilidad sea lo suficientemente alta como para hacer predicciones acerca de su comportamiento. Usualmente se engloba una región espacial en el entorno del núcleo donde la probabilidad de encontrar al electrón sea 0,90 - 0,95. Es por ello que en muchos textos se define orbital atómico como la “zona del espacio donde la probabilidad de encontrar al electrón es de 90 - 95%” aunque esta es sólo una deducción de la definición. Orbital es una función matemática y, por lo tanto, carece de unidades. En cambio, la “zona del espacio” debe expresarse en unidades de volumen.

Para aclarar el concepto de probabilidad electrónica, podríamos imaginar un experimento hipotético en el que tomamos una serie de fotografías instantáneas de un electrón moviéndose alrededor de un núcleo de un átomo de hidrógeno que se encuentra en el estado de más baja energía. Si se superpusieran todas esas fotografías imaginarias, en cada una de las cuales el electrón aparecería como un pequeño punto, obtendríamos una “nube” como la que esquematiza la Figura 9. 3.a. La densidad de los puntos en una determinada región del espacio es una representación visual de la *densidad probable* en esa región. Esta representación de la probabilidad electrónica se llama *densidad electrónica* o, coloquialmente, *nube electrónica*.

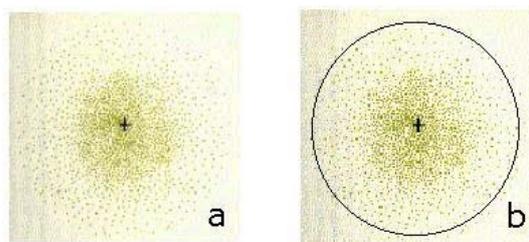


Figura 9.7. Representación de la densidad electrónica.

Si examinamos la representación de la Figura 9.7 (a) vemos que la probabilidad es mayor cerca del núcleo y disminuye a medida que aumenta la distancia al núcleo. Pero no podemos asignarle a ese átomo un radio definido ya que la “*nube electrónica*” se caracteriza por no tener límites definidos. El movimiento electrónico con límites indefinidos resulta inadecuado para una representación visual eficaz. De allí que sea conveniente atribuir un límite arbitrario al movimiento electrónico *restringiendo* dicho movimiento a un volumen cuya superficie externa tenga un valor de probabilidad dado. Esta superficie límite se elige de modo tal que encierre un 90 - 95 % de la densidad electrónica. El volumen encerrado por esa superficie límite corresponde a una representación espacial del cuadrado del valor absoluto de la función de onda asociada al electrón (la cual se llama *orbital*). Esto explica porqué en muchos textos se define orbital como la zona del espacio dentro de la cual la probabilidad de encontrar a un electrón es del 90 - 95 %. Para el caso de un átomo de hidrógeno, en su estado de más baja energía, llamado *estado fundamental*, el orbital se representa por un volumen esférico de diámetro aproximado a 10^{-8} cm tal como se visualiza en la Figura 9.3. (b).

Si el átomo de hidrógeno absorbe energía, su electrón es promovido a estados energéticos mayores. En esos estados el contorno de la superficie que engloba al 90 – 95% de la densidad de probabilidad puede ser esférico o no.

La ecuación de Schrödinger sólo se resuelve con exactitud para el átomo de hidrógeno. En consecuencia el concepto de orbital solo es aplicable, en sentido estricto, a este átomo. Existen otros núclidos con un solo electrón, como el He^+ , el Li^{2+} llamados *hidrogenoides*, para los cuales la ecuación de Schrödinger funciona bastante bien. Debido a ello, el concepto de orbital suele extenderse a esos nucleidos.

Si no se requiere mayor precisión conceptual el uso del término orbital atómico puede extenderse a átomos polielectrónicos. Más adelante también nosotros lo emplearemos en ese sentido.

9.7.- Significado de los números cuánticos en el átomo de hidrógeno.

a) El número cuántico principal

El entero n describe la energía *del átomo de hidrógeno* mediante la ecuación

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = -\left(\frac{1}{2n^2} \right) E_h \quad (9-6)$$

con los valores permitidos $n = 1, 2, 3, \dots$. En la ecuación (9 - 6) a_0 es el radio de Bohr y E_h es la *energía de Hartree* definida por $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 4,35744 \times 10^{-18} \text{ J}$.

Si bien las energías dadas por la (9 - 6) son las mismas que las dadas por los cálculos iniciales de Bohr, en el modelo de Schrödinger n tiene un significado diferente al dado por Bohr, para quien n era, en principio, una medida del momento angular del sistema.

La energía del átomo de hidrógeno está cuantizada. La energía permisible más baja corresponde cuando $n = 1$ y será

$$E_0 = -\frac{1}{2} E_h = -2,17872 \times 10^{-18} \text{ J} \equiv -13,598 \text{ eV} \quad (9-7)$$

Los valores permitidos serán

$$-\frac{1}{2} E_h; -\frac{1}{8} E_h; -\frac{1}{18} E_h; -\frac{1}{32} E_h; \dots \quad (9-8)$$

y las posibles transiciones se muestran en la Figura 9.8.

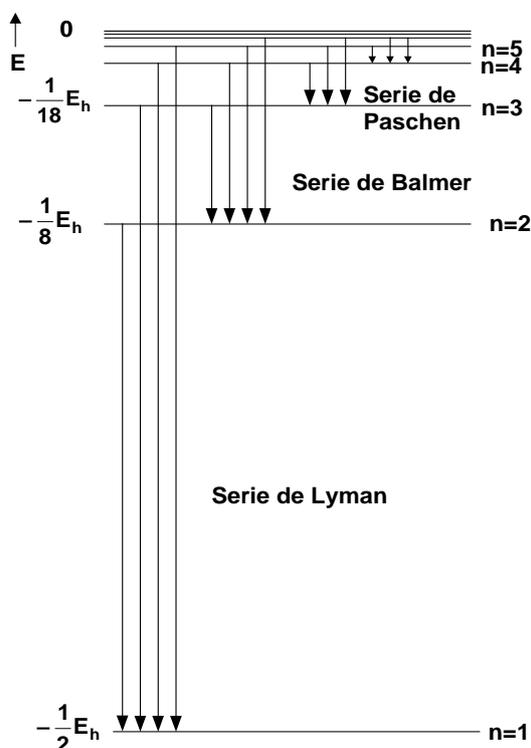


Figura 9.8. Niveles de energía permitidos en el átomo de hidrógeno.

Al producirse una transición de un estado energético alto a uno bajo, el átomo emite un cuanto de energía, cuya valor está determinada por $h\nu = \Delta E$, donde ΔE es la diferencia de energía entre los dos estados. El espectro del átomo, consta, por lo tanto, de un conjunto de series de líneas cuyas frecuencias corresponden a los valores posibles de las diferencias de energía (representadas en la Figura 9.8. por las longitudes de las flechas). Sobre la base de la ecuación (9 - 8) la forma general de la diferencia de energías entre dos estados es

$$\Delta E = h\nu_{nk} = \frac{1}{2} E_h \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (9 - 9)$$

que es equivalente a la fórmula encontrada por Johann Jakob Balmer en 1885 para las frecuencias de las líneas del espectro de emisión del hidrógeno.

b) *El número cuántico azimutal*

El número cuántico ℓ describe el momento angular total del átomo de hidrógeno mediante la ecuación

$$L^2 = \ell(\ell + 1)h^2 / 4\pi^2 \quad (9 - 10)$$

y tiene valores permitidos entre 0 y $n - 1$. L^2 es el cuadrado del momento angular total. Según el valor de ℓ , el orbital se designa con las letras s, p, d, f, \dots de acuerdo con el siguiente cuadro

ℓ	0	1	2	3	4	5	...
<i>orbital</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>...</i>

Ejemplo 9.2.

Para $n = 3$, ℓ puede tomar los valores 0, 1 ó 2. Para

$n = 3$ y $\ell = 0$ el orbital se dice $3s$

$n = 3$ y $\ell = 1$ el orbital se dice $3p$

$n = 3$ y $\ell = 2$ el orbital se dice $3d$

Cuando se verifica la transición de un estado a otro tanto en la emisión como en la absorción de radiación existe una restricción sobre ℓ llamada *regla de selección*: *El valor de ℓ debe cambiar en ± 1 .*

Ejemplo 9.3.

Si un átomo de hidrógeno en el estado fundamental $1s$ absorbe radiación para pasar al nivel $n = 2$ debe alcanzar finalmente el estado $2p$. Cualquier otra transición entre los niveles 1 y 2 es impedida por la regla de selección.

c) *el número cuántico magnético*

El entero m_ℓ describe la componente del momento angular L_z en una dirección z mediante la ecuación

$$L_z = m_\ell h / 2\pi \quad (9 - 11)$$

m_ℓ puede tomar valores comprendidos entre $-\ell$ y ℓ incluyendo el cero. Esto es, hay $2\ell+1$ valores de m_ℓ para cada valor de ℓ .

Para la absorción o emisión de un cuanto de luz, las reglas de selección exigen que $\Delta m_\ell = 0$ o que $\Delta m_\ell = \pm 1$

9.8.- Números cuánticos, orbitales y representación espacial.

Dado que la densidad de probabilidad electrónica depende de los tres números cuánticos, los valores de estos números definen el contorno espacial que engloba una determinada fracción de la probabilidad de encontrar al electrón en esa región del átomo.

El *número cuántico principal*, n , que es el que cuantifica las energías permitidas del electrón debe ser entero y positivo.

A cada valor propio de la energía, — a cada valor de n — le corresponden funciones propias que definen la distribución espacial de la densidad electrónica.

El *número cuántico azimutal* o *secundario*, ℓ , determina la forma de la región en que se mueve el electrón.

Los valores de ℓ están restringidos por los de n . Para un dado valor de n , ℓ puede tomar los valores enteros $0, 1, 2, \dots, n-1$.

El *número cuántico magnético*, m_ℓ determina la orientación de la orbital según un sistema de coordenadas arbitrario y tiene sus valores restringidos por los de ℓ . Para un dado valor de ℓ , m_ℓ puede tomar los valores enteros comprendidos entre $-\ell$ y $+\ell$ incluyendo el 0.

El contorno de la superficie cuando $\ell = 0$, es decir, para cualquier orbital s , es esférico.

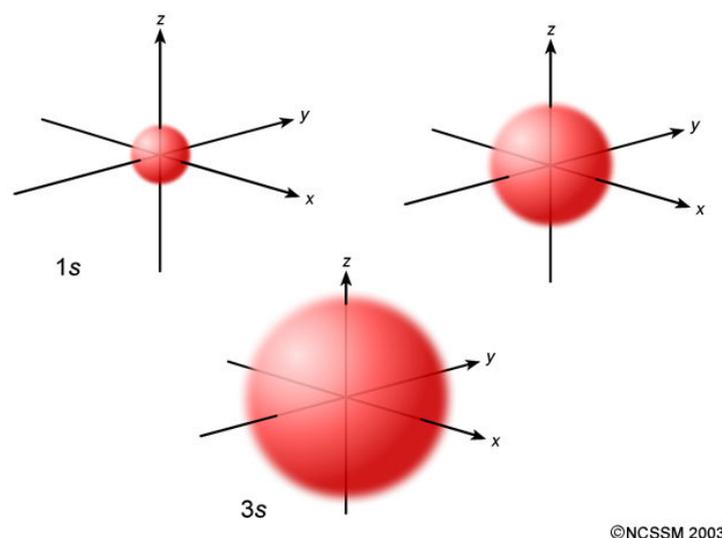


Figura 9.9. Representación tridimensional de los orbitales s . La superficie del contorno encierra la volumen espacial donde la probabilidad de encontrar al electrón es 0,90 – 0,95.

Como la función de onda Ψ es función de tres variables, se requeriría un espacio tetradimensional para su representación espacial. Existe además el problema de representar Ψ debido a que puede tomar valores complejos. Pero si se multiplica a la función Ψ por su complejo conjugado Ψ^* se obtiene una función real (que puede ser positiva o negativa). El valor absoluto de este producto es una cantidad positiva. Ya hemos mencionado que, si Ψ está normalizada, multiplicando el valor absoluto del producto $\Psi\Psi^*$ por un elemento de volumen dV se obtiene la probabilidad de encontrar al electrón en ese elemento de volumen; de modo que se puede representar, mediante una superficie límite, el volumen del átomo para el cual la probabilidad de encontrar al electrón en él tiene un cierto valor. Generalmente, se calcula el contorno que encierra un valor de probabilidad de 0,90 – 0,95, obteniéndose imágenes como las que se reproducen en las Figuras 9.9., 9.10. y 9.11.

Las superficies límites de la Figura 9.9. muestran que los orbitales s tienen simetría esférica ya que cuando $\ell = 0$ y $m_\ell = 0$, la función Ψ (y por ende, la energía) es sólo función del radio.

Los tres orbitales p con el mismo valor de n corresponden a los tres valores que pueden tomar m_ℓ , 0 y ± 1 .

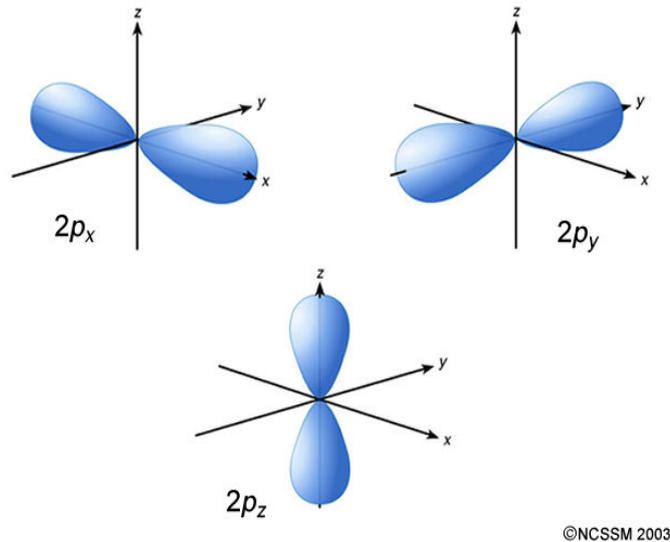


Figura 9.10. Representación tridimensional de los orbitales $2p$.

Para un dado valor de n hay 5 orbitales d posibles que se corresponden con los 5 valores posibles de m_l ($0; \pm 1; \pm 2$). En la Figura 9.11. se representan los contornos de los 5 orbitales d

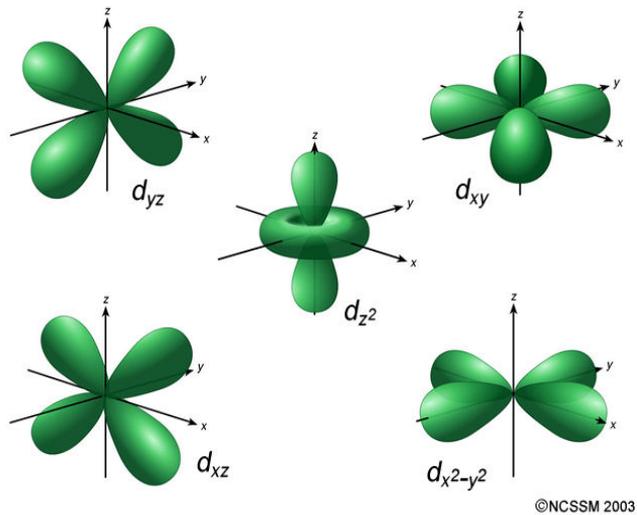


Figura 9.11. Representación tridimensional de los orbitales d .

9.9.- Átomos polielectrónicos.

En el caso de los átomos polielectrónicos, la ecuación de Schrödinger no se puede resolver con exactitud. Desde 1926 se han desarrollado una gran variedad de métodos para encontrar los valores de energía que pueden tener estos átomos tanto en sus estados de menor energía (estados fundamentales o basales) como en sus estados energéticamente excitados. Los valores de energía que se obtienen mediante un método aproximado, se comparan con los que se calculan a partir de los espectros.

Los diversos métodos aproximados se clasifican en :

- Métodos “ab initio”⁷. Estos métodos parten de una aproximación plausible y, a partir de ella, plantean y resuelven, la ecuación de Schrödinger.
- Métodos semiempíricos. Estos métodos parten de los principios de la Mecánica Cuántica, pero no utilizan la ecuación de Schrödinger para calcular los valores permitidos de energía.
- Métodos empíricos. Tratan de establecer una ecuación que de los valores de energía a partir de datos empíricos, como ser, las líneas espectrales.

En los átomos polielectrónicos, los electrones ocupan orbitales atómicos enteramente análogos, en cuanto a su forma general, a la que hemos descripto para el hidrógeno. Pero los orbitales de una misma clase, por ejemplo los orbitales $1s$, pertenecientes a átomos diferentes no tendrán las mismas dimensiones. En general, cuanto mayor sea el número atómico tanto más cerca del núcleo están los orbitales internos.

Las energías de los mismos orbitales son diferentes para átomos distintos. Sin embargo, sus valores relativos parecen conservar un orden casi constante en casi todos los elementos. En los átomos polielectrónicos, este orden difiere del correspondiente al hidrógeno en dos características:

- a) Los orbitales de igual número cuántico principal pero de número cuántico azimutal distinto no tienen la misma energía.
- b) Para átomos con más de 20 electrones, el orden creciente de las energías sufre algunas alteraciones.

Los electrones de cada uno de estos átomos para los cuales el número cuántico principal tiene el mismo valor, pertenecen a una misma *capa electrónica*. Para una misma capa puede haber distintos estados energéticos debido a valores diferentes de ℓ , por lo que a partir de la capa para la cual $n = 2$ pueden existir 2 o más subcapas.

Las distintas capas se indican mediante las letras del alfabeto en orden consecutivo a partir de la K. La capa para la cual $n = 1$ se llama capa K, aquella para la cual $n = 2$ se llama capa L, la correspondiente a $n = 3$, se llama capa M, etc.

9.10.- Números cuánticos de spin.

La espectrografía atómica ha suministrado la evidencia de que muchas líneas espectrales, en realidad, están formadas por dos líneas separadas, aunque muy próximas entre sí. Esto se conoce como estructura fina. Así, el color amarillo que le confiere el sodio a la llama corresponde a una radiación

⁷ *Ab initio*: desde el principio.

electromagnética que inicialmente se creyó que tenía una sola longitud de onda, (cuya línea en el espectro es llamada línea D) pero que el desarrollo de instrumental más preciso permitió establecer que se trata de dos líneas muy próximas cuyas longitudes de onda son 5896 \AA y 5890 \AA

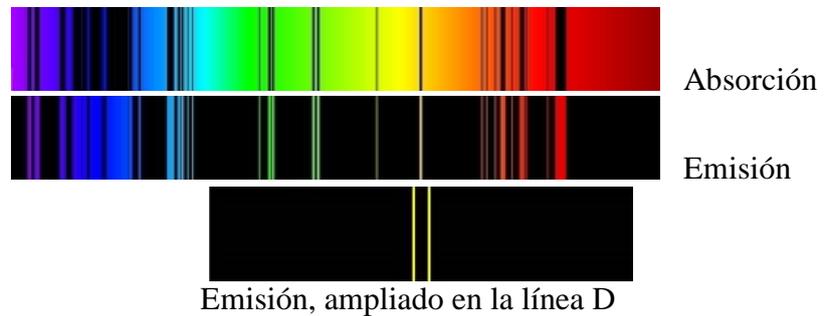


Figura 9.12. Espectros de absorción y de emisión del sodio.

Además del fenómeno de la estructura fina, los espectros de los átomos presentan características adicionales cuando se interpone un campo magnético.

Si se colocan átomos de hidrógeno en un campo magnético, una línea espectral dada que se produzca en la transición entre dos estados de diferente λ , se escinde en solamente tres componentes. Esto se conoce como Efecto Zeeman normal. Esas componentes tienen frecuencias

$$\nu_1 = \nu_0 - \frac{e\hbar}{2m} \frac{B}{h} = \nu_0 - \frac{e}{4\pi m} B$$

$$\nu_1 = \nu_0$$

$$\nu_1 = \nu_0 + \frac{e\hbar}{2m} \frac{B}{h} = \nu_0 + \frac{e}{4\pi m} B$$

En muchos casos, en vez de que en el espectro aparezcan tres componentes, suelen aparecer, debido al desdoblamiento, cuatro, seis o siete líneas. Esto se conoce como efecto Zeeman anómalo.

En un intento por explicar la estructura fina de las líneas espectrales y el efecto Zeeman anómalo, en 1925, George Eugene Uhlenbeck y Samuel Abraham Goudsmit propusieron que el electrón posee un momento angular intrínseco que es independiente del momento angular orbital que tiene debido a su movimiento respecto del núcleo. Asociado a ese momento angular intrínseco, el electrón posee un momento magnético que se evidencia cuando el átomo se encuentra en un campo magnético. Uhlenbeck y Goudsmit supusieron que el electrón se comporta como una esfera cargada girando sobre su propio eje, lo que generaría un momento magnético μ_s adicional al correspondiente al giro del electrón alrededor del núcleo. De allí el nombre de “spin” asignado a ese efecto. El desarrollo de la Mecánica Cuántica producido a partir de 1926, desvirtuó completamente esa visión mecánico-clásica del comportamiento del electrón. Si el Principio de incertidumbre impide conocer con exactitud la posición de un electrón en movimiento, menos se podría establecer la posición del eje del electrón respecto de un campo externo y el sentido de giro alrededor de ese eje. El

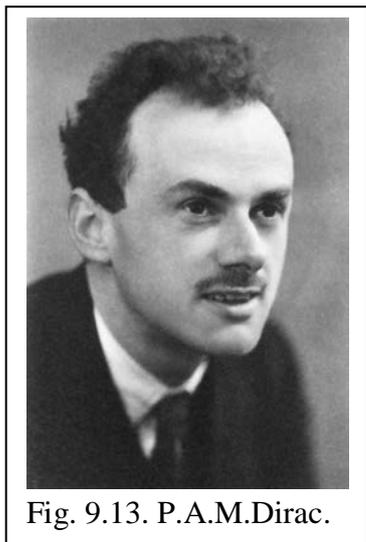


Fig. 9.13. P.A.M.Dirac.

momento angular intrínseco del electrón (y de otras entidades) es real, pero no existe un modelo de la Física Clásica que pueda representar su origen de manera aceptable.

En 1928, Paul Adrien Maurice Dirac⁸ (1902 – 1984) desarrolló una forma relativista de mecánica cuántica que condujo a la conclusión de que para un electrón hay dos componentes posibles de momento angular de espín. El vector de momento angular de espín S es exactamente análogo al momento angular orbital L y está cuantizado de manera similar. La magnitud del vector S es

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (9-12)$$

donde el número cuántico s sólo puede tener el valor $+\frac{1}{2}$. La componente S_z del momento angular de espín a lo largo del eje z está cuantizado de manera similar a L_z

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (9-13)$$

pero el número cuántico de espín m_s , sólo puede tener los valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

De esta manera, el espín del electrón es un cuarto grado de libertad que tiene esa partícula. En el mundo microscópico, además de las coordenadas x , y , z , hay que indicar también el espín ya que las funciones de onda dependen de las coordenadas espaciales, del espín y del tiempo.

Todas las partículas atómicas y subatómicas tienen un cierto número de espín que puede ser entero (0, 1, 2, ...) o fraccionario. Aquellas partículas que tienen número cuántico de espín entero se llaman bosones (pues obedecen a la estadística de Bose - Einstein) y las que tienen número de espín fraccionario se llaman fermiones (pues responden a la estadística de Fermi - Dirac).

9.11.- El principio de exclusión de Pauli.

Sólo se ha obtenido una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno: un sólo electrón moviéndose en el campo generado por una carga positiva. En el caso de los átomos polielectrónicos los distintos métodos aproximados tienen que tomar en cuenta los cuatro números cuánticos del electrón n , ℓ , m_ℓ y m_s . Una regla importante gobierna los números cuánticos

⁸ Se graduó en ingeniería eléctrica en la universidad de Bristol en 1921, pero luego se inclinó por las Matemáticas. Entre sus méritos se encuentra el haber introducido la teoría de la relatividad a la Mecánica Cuántica. De allí surge la magnitud *spin* que no tiene traducción a la Mecánica Clásica. Demostró que la mecánica matricial es una transposición matemática de la mecánica ondulatoria y sus conclusiones acerca de las propiedades del spin permitieron predecir la existencia de antimateria, lo que fue comprobado en 1932. En 1933, compartió el Premio Nobel de Física con E. Schrödinger.

permitidos a los electrones de un átomo. Esta regla es el llamado *principio de exclusión* enunciado por Wolfgang Pauli⁹ (1900 – 1958) en forma restringida en 1924 y luego en forma más general, lo que le confiere el carácter de *postulado* de la Mecánica Cuántica.

El enunciado más restringido del principio de exclusión establece que:

“En un átomo no pueden existir dos electrones con el mismo estado cuántico”

En el tratamiento de la estructura electrónica por la aproximación del campo central, cada electrón es asignado a un orbital especificado por sus cuatro números cuánticos. De acuerdo con el principio de exclusión, dos electrones en el mismo átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos.



Fig. 9.14. W. Pauli.

Consideremos dos electrones A y B en un átomo. Cada electrón puede ser indicado por un grupo de tres coordenadas espaciales (x, y, z) y una coordenada de espín, la cual puede tener valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Supongamos que se intercambian las coordenadas espaciales y de espín de ambos electrones. Si bien los electrones son indistinguibles, cuando se produce un intercambio de esta índole podría ocurrir alguna de estas dos cosas:

- La función de onda Ψ que describe al sistema sigue siendo la misma ($\Psi \rightarrow \Psi$)
- La función de onda Ψ del sistema cambia de signo ($\Psi \rightarrow -\Psi$)

En el primer caso, se dice que la función Ψ es *simétrica* para el intercambio. En el segundo caso, la función Ψ es *antisimétrica* para el intercambio

La función de onda total para un electrón puede escribirse como el producto de dos funciones: una dependiente del espín (σ) y la otra de las coordenadas (ϕ).

$$\Psi = \phi(x, y, z)\sigma$$

El enunciado del Principio de exclusión de Pauli (independiente de la aproximación al campo central y válido para fermiones en general) es el siguiente

Una función de onda para un sistema de electrones ha de ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de todo par de electrones.

⁹ Físico austríaco, doctorado en 1921, bajo la guía de Sommerfeld, publicó un trabajo sobre la teoría de la relatividad que mereció los elogios de Einstein. En 1924 publicó su célebre principio por el que accedió al Premio Nobel 1945.

Si sólo hay intercambio de coordenadas $\phi \rightarrow -\phi$, $\sigma \rightarrow \sigma$

Si sólo hay intercambio de espín $\phi \rightarrow \phi$, $\sigma \rightarrow -\sigma$

De modo que siempre se cumpla $\Psi \rightarrow -\Psi$

Dicho de otra manera: dos electrones con el mismo espín¹⁰ tienen probabilidad nula de encontrarse en el mismo punto del espacio tridimensional

Pauli también demostró que, de acuerdo con la teoría relativista del campo cuántico, las funciones de onda que describen el comportamiento de fermiones son antisimétricas; mientras que las funciones de onda de bosones son simétricas. Sobre esta base, el Principio de exclusión se puede generalizar:

Una función de onda para un sistema de fermiones idénticos ha de ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de todo par de ellos.

El principio de exclusión de Pauli es de gran importancia en el estudio de las configuraciones electrónicas y nucleares de átomos polielectrónicos e incluso moléculas.

9.12.- La regla de máxima multiplicidad (Regla de Hund).

En esta sección analizaremos las diversas posibilidades de asignar electrones a varios estados energéticos. Esos estados energéticos vienen dados por las respectivas funciones matemáticas que llamamos *orbitales*. Es costumbre abreviar la expresión “asignar un estado energético a un electrón” por “asignarle un electrón a un orbital”

Cuando hay que asignar electrones a un conjunto de orbitales de igual energía¹¹ se suelen presentar diversas alternativas. Los orbitales podrían considerarse como “cajas”. Cada orbital estaría conformado por dos “cajas” correspondientes a los dos valores diferentes del espín electrónico. Esta es otra manera de decir que cada orbital puede “contener” dos electrones en tanto que los valores de sus números cuánticos de espín (m_s) sean diferentes. De esta manera cada “caja” viene descrita por dos números cuánticos; m_l y m_s . El problema de disponer n electrones en un conjunto de r orbitales degenerados, es equivalente al de plantear cuántas maneras diferentes son posibles para disponer n objetos indistinguibles entre j cajas, donde j podría ser igual a $2r$. La solución viene dada por la expresión:

¹⁰ Por "el mismo" espín, se entiende el mismo valor de m_s . El principio de exclusión de Pauli “obliga” a los electrones con el mismo espín a permanecer separados uno del otro; por ello se habla a menudo de una *repulsión de Pauli* entre los electrones. Esta "repulsión" no es una fuerza física real, sino un reflejo del hecho de que las funciones de onda electrónicas deben ser antisimétricas con respecto al intercambio.

¹¹ Los orbitales que tienen los mismos valores de energía se dicen “degenerados”.

$$\text{Número de maneras} = \frac{j!}{n! \times (j-n)!}$$

Ejemplo:

Hay 15 maneras diferentes de ubicar dos electrones en orbitales p ya que $j = 6$ y $n = 2$ de modo que $6!/(2! \times 4!) = (6 \times 5)/2 = 15$

Problema:

¿Cuántas maneras habrá de ubicar 6 electrones en un conjunto de orbitales f ?

Solución:

Como hay 7 orbitales f para cada valor de n y en cada orbital puede haber dos electrones, el problema se reduce a establecer de cuantas maneras pueden ordenarse 6 elementos idénticos en 14 posiciones equivalentes. Por consiguiente

$$\text{Número de maneras} = \frac{14!}{6! \times (14-6)!} = 3003$$

Recordamos que para el hidrógeno, todos los orbitales con el mismo valor de n tienen la misma energía. Pero esto es sólo válido para el hidrógeno y los hidrogenoides. En átomos polielectrónicos, los orbitales con el mismo valor de n pueden tener energías diferentes. ¿Cómo podemos decidir cuál (o cuáles) de esas disposiciones corresponden al estado de menor energía y por ende ser el estado más estable? Para ello debemos analizar cómo se acoplan entre sí los momentos angulares orbitales de los distintos electrones para producir un momento angular total. El proceso se repite para los momentos angulares de espín. La disposición que da la menor energía será aquella para la cual el momento angular de espín tenga el valor más alto y dentro de ese grupo la que tenga el mayor momento angular orbital total. Esta disposición será consistente con el principio de exclusión de Pauli y lleva a establecer lo que se conoce como la regla de máxima multiplicidad de Friedrich Hund¹².

Hund propuso que la configuración del estado fundamental es aquella para la cual el acoplamiento de los espines de los electrones es máximo. Si hay varias configuraciones de este tipo, las

¹² F. Hund (1896 - 1997) (no es un error). Estudió Física, Matemáticas y Geografía en las Universidades de Marbur y Göttingen y fue profesor en más de media docena de Universidades. Sus trabajos permitieron explicar el paramagnetismo del O_2 y de muchos cationes de metales de transición. Sus "reglas" facilitaron la tarea de interpretar las uniones químicas.

que dan mayor estabilidad son aquellas para las que el momento angular orbital total tiene un valor máximo.

Ejemplo 9.4.

El vanadio tiene 3 electrones en orbitales $3d$. Como hay 5 orbitales d para cada nivel de energía, y cada uno de ellos admite dos electrones, habrá $10!/(3! \times 7!) = 120$ distribuciones diferentes. ¿Cuál de ellas corresponde al estado de menor energía?

Para ello le asignamos a cada orbital un valor de m_ℓ y los representamos

$$\begin{array}{c}
 \text{-----} \quad \text{-----} \quad \text{-----} \quad \text{-----} \quad \text{-----} \\
 m_\ell \quad \mathbf{2} \quad \mathbf{1} \quad \mathbf{0} \quad \mathbf{-1} \quad \mathbf{-2}
 \end{array}$$

El valor del espín total S surgirá de aquella combinación de números cuánticos individuales m_s que tenga el valor máximo. Como m_s puede tomar valores $1/2$ o $-1/2$, elegimos los tres valores positivos, de modo que $S = 3/2$. El valor total de L , se obtiene de sumar los valores individuales de m_ℓ que nos dan el valor más alto, consistentes con que todos los electrones tengan el mismo espín. Esto se cumple ubicando un electrón en el orbital para el cual $m_\ell = 2$ otro en el orbital para el cual $m_\ell = 1$ y el tercero en el orbital para el cual $m_\ell = 0$.

$$\begin{array}{c}
 \quad \text{---X---} \quad \text{---X---} \quad \text{---X---} \quad \text{-----} \quad \text{-----} \\
 m_\ell \quad \mathbf{2} \quad \mathbf{1} \quad \mathbf{0} \quad \mathbf{-1} \quad \mathbf{-2}
 \end{array}$$

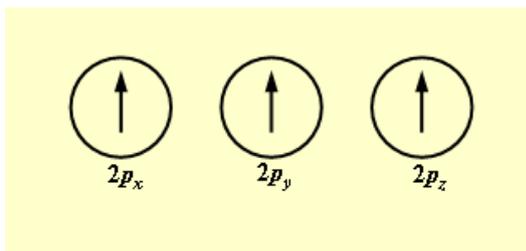
Por lo tanto, L es igual a 3. Esta disposición de menor energía tiene $S = 3/2$ y $L = 3$.

Esto nos dice que, cuando hay varias posibilidades de asignar configuraciones, la más estable es aquella para la cual hay un electrón en cada uno de los orbitales que tienen los números cuánticos magnéticos más altos y todos los electrones con espín $+1/2$. Una vez completados todos los niveles energéticos con los mismos n y ℓ recién entonces los electrones se aparean.

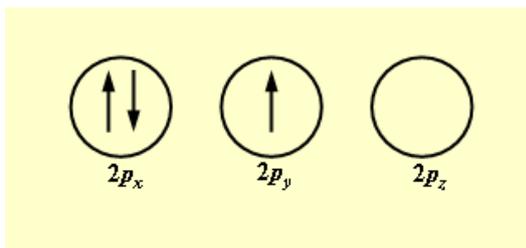
Usualmente, los niveles energéticos electrónicos de un átomo se representan mediante un círculo y el espín del electrón mediante una flecha: hacia arriba cuando es $1/2$ y hacia abajo cuando es $-1/2$

Ejemplo 9.5.

En el estado fundamental, el nitrógeno tiene 3 electrones en orbitales $2p$. De acuerdo con la regla de Hund, la configuración más estable se representa:



La configuración



tiene mayor energía que la anterior.

Resumiendo, la regla de Hund establece que cuando hay varios niveles energéticos equivalentes los electrones los ocupan manteniendo sus espines en $+\frac{1}{2}$. Si hay más electrones que niveles, solo hay apareamiento electrónico una vez que hay electrones en todos los niveles.

La regla de Hund es apropiada para asignar configuraciones electrónicas en los estados fundamentales de átomos con número atómico (Z) menor que 40, para átomos con número atómico mayor, hay divergencias entre los que propone la regla y los valores experimentales.



Fig. 9.15. F. Hund.

9.13.- Números cuánticos y estados cuánticos.

Capa	Valores de los números cuánticos				orbital	n° de orbitales
	n	ℓ	m_ℓ	m_s		
K	1	0	0	$\frac{1}{2}$	1s	1
	1	0	0	$-\frac{1}{2}$		
L	2	0	0	$\frac{1}{2}$	2s	4
	2	0	0	$-\frac{1}{2}$		
	2	1	1	$\frac{1}{2}$	2p	
	2	1	1	$-\frac{1}{2}$		
	2	1	0	$\frac{1}{2}$		
	2	1	0	$-\frac{1}{2}$		
	2	1	-1	$\frac{1}{2}$		
	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$		
M	3	0	0	$\frac{1}{2}$	3s	9
	3	0	0	$-\frac{1}{2}$		
	3	1	1	$\frac{1}{2}$	3p	
	3	1	1	$-\frac{1}{2}$		
	3	1	0	$\frac{1}{2}$		
	3	1	0	$-\frac{1}{2}$		
	3	1	-1	$\frac{1}{2}$		
	3	1	-1	$-\frac{1}{2}$		
	3	2	2	$\frac{1}{2}$	3d	
	3	2	2	$-\frac{1}{2}$		
	3	2	1	$\frac{1}{2}$		
	3	2	1	$-\frac{1}{2}$		
	3	2	0	$\frac{1}{2}$		
	3	2	0	$-\frac{1}{2}$		
	3	2	-1	$\frac{1}{2}$		
	3	2	-1	$-\frac{1}{2}$		
	3	2	-2	$\frac{1}{2}$		
	3	2	-2	$-\frac{1}{2}$		

Figura 9.16. Posibles estados cuánticos para los primeros valores de n .

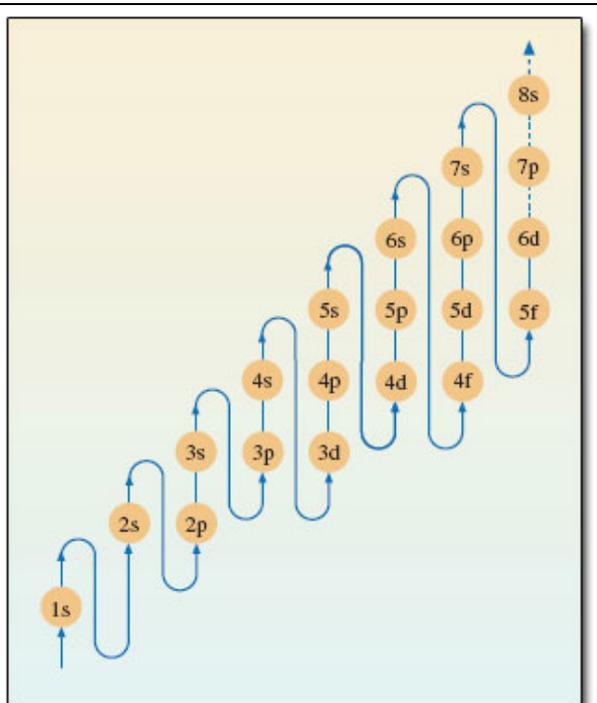


Figura 9.17. Energías (experimentales) para átomos polielectrónicos neutros.

La relación entre los valores posibles del número cuántico azimutal ℓ y el número cuántico principal n hace que a medida que aumenta n el número de estados cuánticos vaya creciendo. La Tabla de la Figura 9.16. da los posibles estados cuánticos para valores de $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$.

9.14.- Energía de orbitales en átomos polielectrónicos.

La observación experimental da el siguiente orden creciente de energías para *átomos polielectrónicos neutros*.

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p < 8s.$$

En la Figura 9.17. puede observarse un esquema con las energías de las orbitales de los átomos neutros.

9.15.- Configuración electrónica de los átomos.

Para asignarle a cada átomo su configuración electrónica más estable se utilizan tres reglas:

A) *El principio de exclusión de Pauli*. Este principio afirma que *no pueden existir en un átomo dos electrones con el mismo estado cuántico* o, lo que es lo mismo, en un orbital — definido por los números cuánticos n , ℓ y m_ℓ — pueden existir como máximo dos electrones a condición de que sus números cuánticos de espín sean opuestos.

B) *El principio de mínima energía*. Un sistema de partículas es estable cuando su energía total es un mínimo. Por lo tanto, cuando un átomo se encuentra en su estado fundamental, los electrones ocupan los orbitales de menor energía. El principio de exclusión evita que todos los electrones ocupen el estado cuántico más bajo.

C) *La regla de Hund*. Cuando hay varias orbitales de energías equivalentes los electrones se disponen de manera tal que ocupen el mayor número posible de ellos y con sus números de espín del mismo signo. Esto significa que cuando un átomo dispone, como por ejemplo el vanadio, de 3 electrones 3d, cada uno de ellos ocupará un orbital y todos tendrán el mismo número de spin.

Los electrones con estados energéticos equivalentes que tienen el mismo número de espín se dicen desapareados. Los que tienen opuestos sus valores de m_s están apareados.

Con estos conceptos estamos en condiciones de describir los estados electrónicos fundamentales de todos los átomos. Para ello basta conocer el número de electrones que tiene cada átomo (Z) y las orbitales posibles. Se asocia progresivamente cada orbital con los electrones disponibles comenzando por los de menor energía y siguiendo el principio de Pauli y la regla de Hund. Algunos ejemplos ayudarán a ilustrar mejor el procedimiento.

El hidrógeno ($Z = 1$) tiene un solo electrón el que ocupará en su estado fundamental el orbital 1s.

El helio ($Z = 2$) tiene dos electrones. En el estado electrónico fundamental, ambos se encuentran en el orbital $1s$, pero sus espines son opuestos.

En el átomo de litio ($Z = 3$), dos electrones ocuparán el orbital $1s$ y el tercero el orbital $2s$.

En el átomo de carbono, que tiene seis electrones, dos estarán apareados en el orbital $1s$, dos estarán apareados en el orbital $2s$ y los dos restantes en dos orbitales $2p$, ambos con el mismo número de espín.

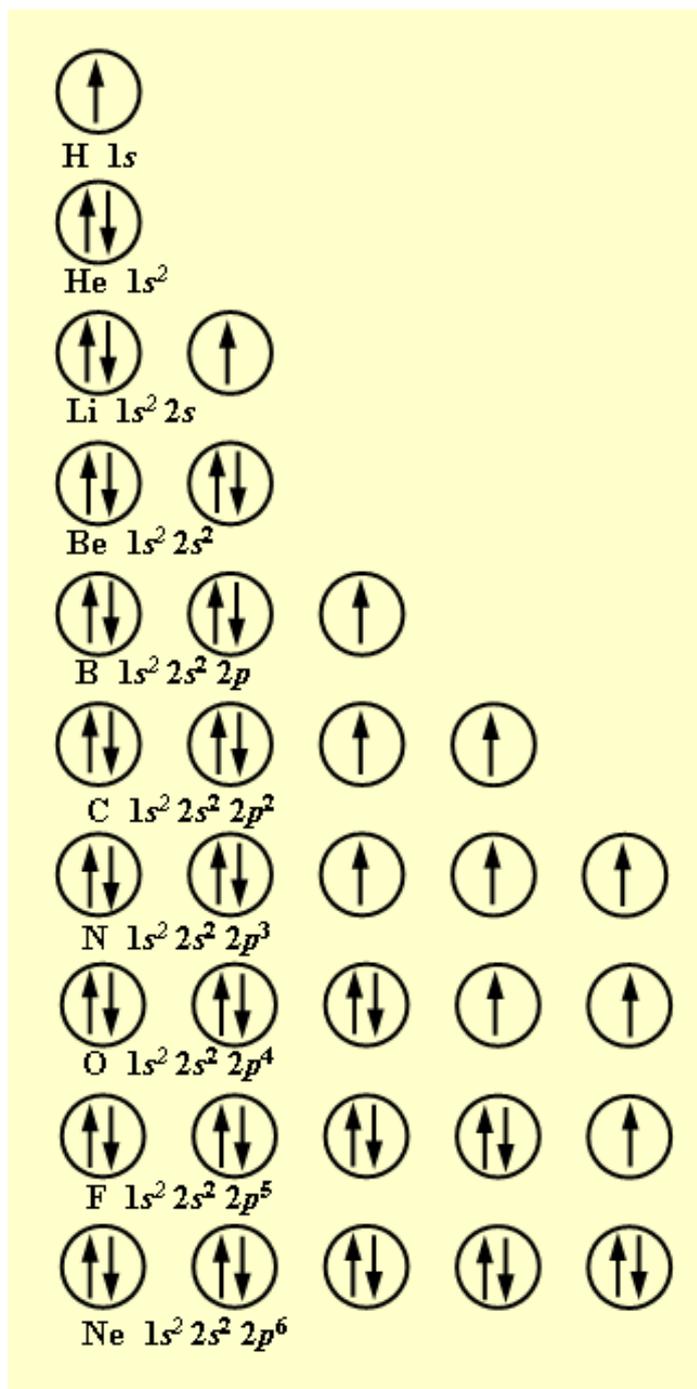


Figura 9.18. Representación esquemática de las configuraciones electrónicas basales de los átomos de los primeros diez elementos de la Clasificación Periódica.

El cuadro de la Figura 9.18. es una descripción visual de esta distribución electrónica: cada círculo representa una orbital y las flechas simbolizan los electrones que las ocupan. Las flechas paralelas representan al mismo número de espín, las flechas en sentido opuesto, números de espín opuestos. Debajo a la derecha hay una notación abreviada que se utiliza a menudo para describir la configuración electrónica de cada clase de átomo. Su significado es fácil de comprender.

9.16.- Configuración electrónica y Clasificación Periódica.

Si se observan las configuraciones electrónicas de los elementos se encuentra una periodicidad en las capas electrónicas más externas. Así, la familia de los metales alcalinos tienen los electrones en sus últimas capas dispuestos según ns , los alcalinotérreos; ns^2 , los térreos ns^2np los halógenos ns^2np^5 los gases nobles ns^2np^6 (excepto el He: ns^2).

Esta periodicidad en las configuraciones electrónicas es la responsable de la periodicidad en las propiedades químicas. Asimismo se justifica el largo de los períodos en la Clasificación Periódica. Las diferencias en ciertas propiedades que presentan los elementos de los subgrupos B respecto de los subgrupos A se debe a que en los primeros se van completando las orbitales d . En las series de transición interna se van completando las orbitales f .

En 1869, al ordenar a los elementos según sus masas atómicas relativas crecientes, Mendelejeff encontró regularidades en las propiedades de sus sustancias elementales que se repiten con cierta periodicidad. Por lo que enunció lo que después se conocería como *Ley Periódica*

Las propiedades químicas de los elementos son una función periódica de sus “pesos atómicos”.

Sin embargo, no pudo explicar ciertas alteraciones en esa regularidad como en el caso del yodo y el telurio.

La periodicidad observada en las configuraciones electrónicas de las capas más externas de los átomos permiten inferir que las propiedades químicas de las sustancias elementales dependen de esas configuraciones. Por ello que, en la actualidad, la “Ley Periódica” se enuncia

Las propiedades químicas de los elementos son una función periódica de sus “Números atómicos”.

Bibliografía

Atkins, P. W., (1999): *Physical Chemistry*. 6th. Edition. Oxford University Press. Oxford.

Levine, I.N., (2001): *Química Cuántica*. 5ª. Edición. Prentice – Hall. Madrid.

Beiser, A., (2002): *Concepts of Modern Physics*. McGraw – Hill. New York.

Leighton, R., (2002): *Principles of Modern Physics*. McGraw- Hill. New York.

CUESTIONARIO

9. 1. Enuncie la Hipótesis de De Broglie.
9. 2. ¿Cuál es la expresión del Principio de incertidumbre restringido?
9. 3. Enuncie el Postulado de Born.
9. 4. ¿Qué es un orbital atómico?
9. 5. ¿A qué se llama *hidrogenoide*?
9. 6. ¿Qué representa el número cuántico principal en el átomo de hidrógeno?
9. 7. ¿Qué representa el número cuántico azimutal en el átomo de hidrógeno?
9. 8. ¿Qué representa el número cuántico magnético en el átomo de hidrógeno?
9. 9. ¿Qué establece la regla de selección para los valores del número cuántico azimutal?
9. 10. ¿Qué establece la regla de selección para los valores del número cuántico magnético?
9. 11. ¿A qué se llaman *métodos ab-initio*?
9. 12. ¿En qué consiste el *efecto Zeeman normal*?
9. 13. ¿A qué se llaman *fermiones*?
9. 14. ¿A qué se llaman *bosones*?
9. 15. ¿Cuál es el enunciado restringido del *Principio de exclusión de Pauli*?
9. 16. ¿Cuál es el enunciado más general del *Principio de exclusión de Pauli*?
9. 17. ¿Qué establece la *Regla de Hund*?
9. 18. Calcular la longitud de onda de la onda asociada al movimiento de una pelotita de ping-pong que se mueve con una rapidez de 6 ms^{-1} sabiendo que su masa es de 30g.
9. 19. Cuáles de las siguientes transiciones electrónicas son permitidas y cuáles prohibidas:

$$3s \rightarrow 5p$$

$$1s \rightarrow 2s$$

$$4d \rightarrow 2p$$

$$3d \rightarrow 4d$$

- 9. 20.** Cuántas maneras diferentes hay para ordenar 4 electrones en orbitales *f*.
- 9. 21.** Sabiendo que en el estado fundamental, el átomo de hierro tiene 2 electrones en orbitales *3d* calcular cuantas configuraciones electrónicas para esos dos electrones son posibles.

¿QUÉ ESA COSA LLAMADA QUARK?

En 1963, Murray Gell-man, le asignó el nombre de *quarks* a los constituyentes fundamentales de los nucleones y estableció que el neutrón está formado por dos quarks *u* y un quark *d*. Los quarks *u* y *d* tienen diferentes valores de sus cargas eléctricas.

En las mismas unidades en las que el electrón tiene carga eléctrica -1 , el protón tiene carga eléctrica $+1$ y el neutrón tiene carga eléctrica 0 . En esas mismas unidades, la carga eléctrica del quark *u* es $2/3$ y la del quark *d* es $-1/3$.

Gell-man escribió que los quarks *u* y *d* tienen distintos "sabores". Además de "sabor" los quarks tienen otra propiedad muy importante llamada "color" — que no tiene nada que ver con el sabor o el color de un pote de yogur.— que puede ser rojo, verde o azul. Dado que en el estudio de la visión, el color blanco puede considerarse como una mezcla de los colores rojo, verde y azul, Gell-man usó esa metáfora para explicar porqué el neutrón y el protón son de "color" blanco.

El protón está formado por dos quarks *u* y un quark *d*, por lo que su carga eléctrica es $2/3 + 2/3 - 1/3 = 1$.

Los quarks tienen la notable propiedad de estar permanente atrapados en algunas partículas como el neutrón y el protón.

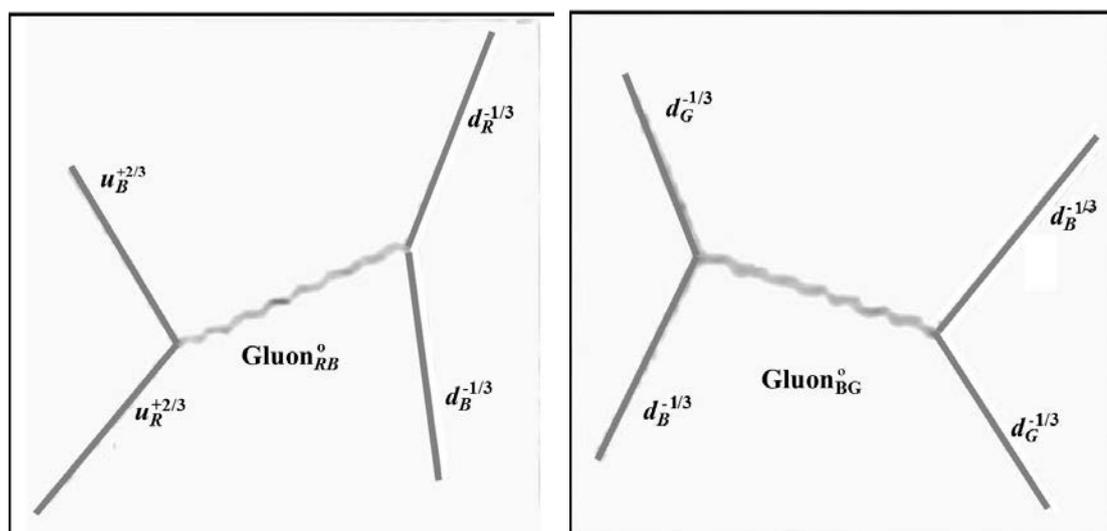


Fig. 9,19. (a)

(b)

Existen seis tipos de quarks, que responden a los curiosos nombres: *up*, *down*, *charm*, *strange*, *top* y *bottom*, cada uno con su sabor, su carga, su isospín débil y su masa (entre las propiedades más importantes).

El estar confinados al interior de partículas las fuerzas de sus interacciones deben ser diferentes a las fuerzas conocidas, como las electromagnéticas. ¿De dónde surge esa diferencia? Así como las fuerzas electromagnéticas entre los electrones son generadas por el intercambio virtual de fotones,¹³ los quarks están ligados entre sí por otro tipo de magnitudes cuánticas llamadas *gluones*, porque "pegan" a los quarks para hacer observables a partículas "blancas" como los neutrones y los protones. Los gluones no hacen distinciones de "sabor". En cambio, son muy sensibles al "color". Para ellos, el color cumple el mismo papel que la carga eléctrica cumple para el fotón: los gluones interactúan con el color como el fotón interactúa con la carga eléctrica. La naturaleza triple del color, requiere que los gluones tengan una propiedad no compartida con el fotón. Para diferentes colores hay diferentes gluones. En la Figura 9.19. a se representa un quark rojo convirtiéndose en uno azul mediante la emisión virtual de un gluón rojo-azul, que es absorbido por un quark azul que se convierte en un quark rojo. En la Figura 9.19.b, se representa a un quark azul que se convierte en uno verde, emitiendo virtualmente un gluón azul – verde, la absorción virtual del mismo convierte a un quark verde en uno azul. (La indicación del sabor se indica para mostrar la relevancia del sabor en el proceso de cambio de color mediado por los gluones)

Gell-man, estableció que la antipartícula de un gluón es también un gluón. Así los gluones azul-verde y los verde- azul son antipartículas entre sí.

Alrededor de 1972, Gell-man y otros físicos contribuyeron a la formulación de una teoría del campo cuántico de quarks y gluones, a la que Gell-man bautizó *Cromodinámica cuántica*. Esta teoría es aceptada en la actualidad ya que no se han encontrado hechos experimentales que la refuten. Hasta ahora, sus predicciones han sido confirmadas por la observación, afirmando que los quarks, los antiquarks y los gluones, que componen todos los objetos nucleares, cumplen con sus reglas.

Mientras que en la Electrodinámica Cuántica los electrones y positrones interactúan a través de intercambio virtual de fotones, en la Cromodinámica Cuántica, los quarks y antiquarks interactúan a través del intercambio virtual de gluones. Así como la fuerza electromagnética surge de las cargas eléctricas, las fuerzas cromomagnéticas surgen de los colores de los gluones. Pero hay una diferencia: mientras que los fotones carecen de color, los gluones son coloreados y pueden actuar entre sí provocando algunos efectos que las fuerzas electromagnéticas no producen. Así, por ejemplo, cuando la distancia entre dos partículas mediadas por gluones aumenta, la interacción que tiende a unir-las también aumenta, lo que se debe, precisamente, a la interacción entre gluones.

Se han propuesto algunas innovaciones en la teoría cromodinámica. Entre ellos Juan Martín Maldacena propuso una teoría basada en la Cromodinámica cuántica en la que ciertos modelos de

¹³ En la "Teoría del campo cuántico", no existe la interacción a distancia. Toda interacción entre partículas que no están en contacto, es mediada por algún ente. Por ejemplo, la interacción entre un electrón y un núcleo, está mediada por un fotón; la gravitatoria entre dos partículas por un gravitón, etc.

gravedad cuántica, basados en la Teoría de las cuerdas, podrían ser equivalentes a cierto subsistema de la Cromodinámica cuántica.

Bibliografía

Gell-man, M., (1994): *The Quark and the Jaguar. Adventures in the simple and the complex*, W.H. Freeman & Co., New York. *p.p.* 180 – 186.

Wichman, E. H., (2010): *Quantum Physics*, Berkeley Physics Course Vol. 4. Mc Graw-Hill India. Kolkata.

X. UNIONES QUÍMICAS

10.1.- Introducción.

Casi todas las sustancias que se encuentran en la Naturaleza son, a temperatura ambiente, agregados de dos o más átomos o de números elevadísimos de iones. Las únicas sustancias simples monoatómicas son los gases nobles. Recién en 1894 fueron descubiertos por William Ramsay¹ (1852 – 1916) y John Willian Strutt, 3er. Baron de Rayleigh² (1842 – 1919). Durante más de un siglo habían pasado inadvertidos para todos los científicos que estudiaron la composición del aire y las reacciones de las sustancias que lo forman.

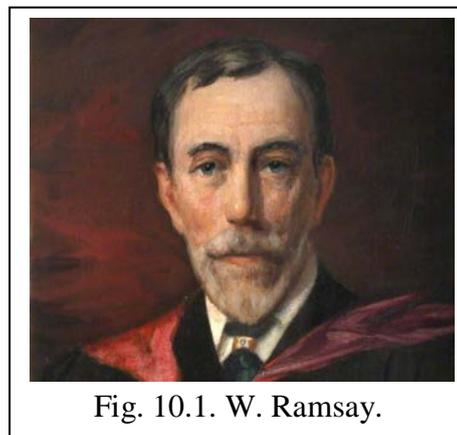


Fig. 10.1. W. Ramsay.

Al primer gas noble que descubrieron Ramsay y Rayleigh lo llamaron argón, que en griego significa inerte, inactivo. Ni bien fue anunciado el descubrimiento, Paul E. Lecoq de Boisbaudran, utilizando un razonamiento similar al de Dimitri Mendelejeff, predijo que debería existir una familia de esas sustancias inertes y vaticinó que sus masas atómicas relativas deberían ser 20,09, 36,64, 84 y 132,7. En 1895 Ramsay descubrió el helio y en 1898 descubrió el criptón, el neón y el xenón. En 1900, Friedrich Dorn identificó al radón.

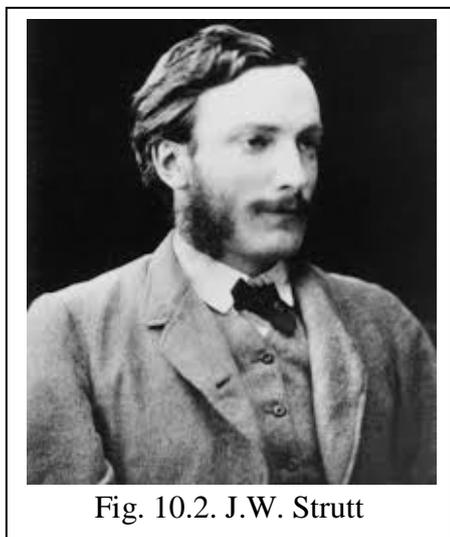


Fig. 10.2. J.W. Strutt

Durante décadas, investigadores de muchos institutos trataron de obtener compuestos de esos elementos con resultado negativo. Por ello se los llamó gases inertes. Si bien en 1933 Linus Pauling predijo que los gases nobles más pesados podían formar compuesto con el flúor y el oxígeno, en particular afirmó que sería posible sintetizar el hexafluoruro de criptón (KrF_6) y el hexafluoruro de xenón (XeF_6), y especuló que tendría que existir un XeF_8 como compuesto inestable, recién en 1962, Neil Barlett pudo sintetizar el primer compuesto del xenón: el hexafluorplatino de xenón. (en

¹ Fue Profesor de Química en el University College de Bristol y el University College de London. Realizó investigaciones sobre los óxidos del nitrógeno. En 1894, observó una discrepancia entre la densidad del nitrógeno producido por síntesis química y el nitrógeno aislado del aire mediante la eliminación de los otros componentes conocidos, por lo que, con Lord Rayleigh decidieron investigar esa discrepancia. En agosto logró aislar el argón lo que dio origen al descubrimiento de todos los integrantes del grupo de gases nobles, por lo que recibió el Premio Nobel de Química 1904. También hizo importantes contribuciones al entendimiento de la radiactividad.

² Fue Profesor de Física experimental en la University of Cambridge y Director del Laboratorio Cavendish. Hizo investigaciones sobre Acústica y Óptica, radiación del cuerpo negro, capilaridad y electromagnetismo. Con W. Ramsay, descubrieron los gases nobles y determinó sus propiedades físicas por lo que recibió el Premio Nobel de Física 1904.

rigor era una mezcla de fluoruros de xenón y fluoruros de platino). A partir de entonces, estas sustancias simples se llaman gases nobles.

La existencia de especies poliatómicas estables, ya sea sustancias simples o compuestas, implica que los átomos pueden interactuar entre sí para formar agregados que tienen energía más baja que las partículas originales. Cuando el agregado tiene una energía menor a las 10 *kcal/mol* que los constituyentes separados decimos que entre ellos se verifica un enlace químico.

Una reacción química es un proceso en el cual se reordenan enlaces químicos. Por lo tanto, es imprescindible comprender como se verifican los enlaces químicos para poder entender las propiedades químicas y físicas de las distintas sustancias.

A medida que se fue descifrando la estructura de los átomos se fue teniendo la certeza de que la estabilidad o reactividad de los átomos está vinculada a su estructura atómica y en particular a su distribución electrónica. Sobre esta base se empezó a postular que los átomos de un elemento en sus combinaciones con átomos similares o diferentes modifican sus configuraciones de manera tal de alcanzar la estabilidad.

Dado que los gases nobles se caracterizan por su estabilidad y tienen una configuración electrónica en la que se completan las orbitales *s* y *p* de su capa más externa, es razonable suponer que los átomos de los otros elementos al reaccionar, cedan, acepten o compartan electrones de manera de adquirir esas configuraciones estables.

A los efectos de hacer sistemático el estudio de los enlaces químicos se los clasifica en enlaces iónicos, enlaces covalentes y enlaces metálicos.

10.2.- Energía de primera ionización.

Las configuraciones electrónicas de los átomos, que figuran en la Tabla Periódica corresponden a los átomos en su estado fundamental, es decir, cuando todos sus electrones ocupan los menores niveles de energía. Sin embargo, si a un átomo se le suministra energía, (calórica, eléctrica, magnética, etc.), puede lograrse que uno o más electrones *salten* de sus orbitales hacia orbitales de mayor energía que están más alejadas del núcleo. En este caso se dice que el átomo está excitado. El suministro de una energía mayor puede provocar que uno o más electrones se alejen tanto del núcleo que la fuerza de atracción se anule. Al perder electrones, el átomo se transforma en un ión de carga positiva o catión³.

El hecho de que mediante el suministro de energía se pueda ionizar un átomo, permite definir una magnitud característica de cada elemento llamada energía de primera ionización.

³ Recordemos que los iones son nucleidos con carga eléctrica. Las que tienen carga eléctrica positiva se llaman cationes y las que tienen carga eléctrica negativa se llaman aniones.

ENERGÍAS DE PRIMERA IONIZACIÓN

Per	1											17	18							
1	H 1 313	2											13	14	15	16	H 1 313	He 2 567		
2	Li 3 124	Be 4 215											B 5 191	C 6 260	N 7 336	O 8 314	F 9 402	Ne 10 497		
3	Na 11 119	Mg 12 176	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 13 138	Si 14 188	P 15 254	S 16 239	Cl 17 300	Ar 18 363		
4	K 19 100	Ca 20 141	Sc 21 151	Ti 22 158	V 23 156	Cr 24 156	Mn 25 171	Fe 26 182	Co 27 181	Ni 28 176	Cu 29 175	Zn 30 216	Ga 31 138	Ge 32 187	As 33 231	Se 34 225	Br 35 273	Kr 36 323		
5	Rb 37 96	Sr 38 131	Y 39 152	Zr 40 160	Nb 41 156	Mo 42 166	Tc 43 167	Ru 44 173	Rh 45 178	Pd 46 192	Ag 47 175	Cd 48 207	In 49 133	Sn 50 169	Sb 51 199	Te 52 208	I 53 241	Xe 54 280		
6	Cs 55 90	Ba 56 120	La* 57 129	Hf 58 127	Ta 73 138	W 74 184	Re 75 182	Os 76 201	Ir 77 212	Pt 78 207	Au 79 213	Hg 80 241	Tl 81 141	Pb 82 171	Bi 83 185	Po 84	At 85	Rn 86 248		
7	Fr 87	Ra 88	Ac** 89	Unq 104	Unp 105	Unh 106	Uns 107	Uno 108	Une 109											

* Lantánidos

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
159	133	145	133	129	131	142	155	157				143	115

** Actínidos

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No	Lw
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

Figura 10.3. Energías de primera ionización (en *kcal/mol*)

La energía de primera ionización (I_1) es la energía requerida para arrancarle el electrón más débilmente retenido de un átomo aislado.

Si bien la energía de primera ionización se expresa en *joule/mol*, es frecuente encontrar sus valores tabulados en *electrón-Volt* o en *kcal/mol*. En la Tabla de la Figura 10 – 1 se dan los valores de energía de primera ionización, en *kcal/mol* para distintos elementos.

Como se puede apreciar en la Tabla 10.3, para un mismo subgrupo, la energía de primera ionización disminuye con el número atómico. Esto es fácilmente explicable. El electrón más débilmente retenido de un átomo es aquel para el cual el orbital da la mayor energía. En ella, el electrón se en-

cuentra a la distancia probable más alejada del núcleo. Por lo tanto, es menor la fuerza de atracción que ejerce el núcleo sobre ese electrón y es menor la energía requerida para ionizar al átomo.

De esta manera estamos vinculando indirectamente a la energía de ionización con el radio atómico. Cuanto mayor es el radio atómico, tanto menor es la energía de primera ionización.

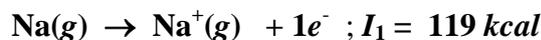
Esta relación es también válida para elementos que se encuentran en el mismo período. A medida que aumenta el número atómico a lo largo de un período, aumenta el número de protones en el núcleo lo que intensifica la fuerza de atracción eléctrica sobre los electrones más alejados.

A lo largo de un período, el radio atómico, en general, decrece con el número atómico. Esto aumenta la intensidad de la fuerza de atracción eléctrica y consecuentemente la energía de primera ionización aumenta con Z.

El proceso mediante el cual el suministro de energía provoca la ionización puede esquematizarse



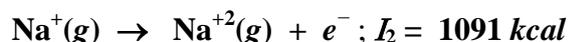
donde E es el símbolo químico del elemento. E^+ representa al catión y el signo + se debe a que al perder un electrón queda con una carga positiva. e^- es el símbolo del electrón. La (10 - 1) debe leerse: "un mol de átomos se ioniza dando un mol de cationes y un mol de electrones". Cuando nos referimos a un elemento específico, por ejemplo el sodio, podemos escribir



De manera análoga a la Energía de primera ionización, se define Energía de segunda ionización:

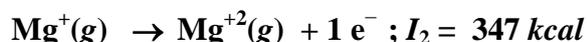
La Energía de segunda ionización (I_2) es la energía que se requiere para arrancarle el electrón más débilmente retenido a un catión monopositivo aislado.

Así por ejemplo para el sodio



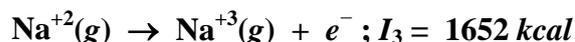
Observamos que el catión Na^+ tiene la configuración electrónica del Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$ y que la ionización del siguiente electrón insume una energía nueve veces y media mayor. Estos resultados experimentales concuerdan con la teoría de que las configuraciones electrónicas de los gases nobles son estables y que es más fácil que el sodio se ionice a Na^+ que a Na^{+2} . Esta conclusión es válida para todos los elementos del subgrupo de los elementos alcalinos.

En el caso del magnesio, su energía de segunda ionización es



Esta energía es considerablemente menor que la energía de segunda ionización del sodio. Esto se debe a que el magnesio, al perder dos electrones adquiere la configuración estable del neón.

También se puede definir una *Energía de tercera ionización* como la energía requerida para arrancarle el electrón más débilmente retenido a un catión dispositivo aislado. Para el caso del sodio



Nótese que arrancarle un tercer electrón al catión sodio dispositivo requiere casi quince veces más energía que arrancarle un electrón al átomo neutro.

10.3.- Afinidad electrónica (Electroafinidad).

En sus interacciones, muchos átomos, en especial los de las sustancias no metálicas, captan electrones de átomos metálicos. En este proceso suelen liberar energía. Es por ello que se define una propiedad de los átomos llamada Afinidad electrónica o Electroafinidad que cuantifica la energía intercambiada en dicho proceso.

La Afinidad electrónica (A) es la energía intercambiada en el proceso de traer un electrón desde una distancia infinita y agregarlo a un átomo aislado.

Si bien la Electroafinidad se expresa *joule/mol* es frecuente encontrar sus valores tabulados en *electron-Volt* o en *kcal/mol*. El proceso se puede representar



Téngase presente que cuando un átomo neutro adquiere un electrón queda con carga negativa y se transforma en un anión.

Si bien es posible suministrarle energía a un átomo para excitarlo y arrancarle uno o más electrones, las determinaciones experimentales de afinidades electrónicas son muy difíciles de realizar ya que no siempre se pueden tener átomos de algunos elementos en estado gaseoso. Ante la imposibilidad de su determinación experimental, sus valores teóricos se deducen a partir de la Mecánica Cuántica. En la Tabla de la Figura 10.4. se dan algunos valores de afinidades electrónicas (en *kcal/mol*).

Observemos que los halógenos tienen las electroafinidades más altas, es decir son los que liberan mayor energía al captar un electrón (por convención le adjudicamos signo negativo a la energía liberada). Esto se debe a que adquieren la configuración del gas noble más próximo, cuyas configuraciones electrónicas son estables. En general, los metales tienen bajas electroafinidades, inclusive, muchos de ellos requieren del suministro de energía para incorporar un electrón (la afinidad electrónica tiene signo positivo). Si bien la variación en la Clasificación Periódica no es tan marcada como la variación de la energía de primera ionización, la tendencia general de los elementos es un aumento a lo largo de un período y una disminución con el número atómico para un mismo grupo. Esto es, una tendencia parecida a la de la energía de primera ionización.

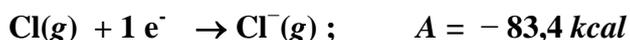
Átomo	Configuración electrónica	Afinidad electrónica	Configuración del anión
H	1s	-17,2	He
F	(He)2s ² 2p ⁵	-79,5	Ne
Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	-83,4	Ar
Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	-77,3	Kr
I	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	-70,4	Xe
O	(He)2s ² 2p ⁴	-33,8	(He)2s ² 2p ⁵
S	(Ne)3s ² 3p ⁴	-47,6	(Ne)3s ² 3p ⁵
Se	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	-39,1	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
Te	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	-50,6	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
N	(He)2s ² 2p ³	2,3	(He)2s ² 2p ⁴
P	(Ne)3s ² 3p ³	-16,1	(Ne)3s ² 3p ⁴
As	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	-13,8	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
C	(He)2s ² 2p ²	-28,8	(He)2s ² 2p ³
Si	(Ne)3s ² 3p ²	-37,5	(Ne)3s ² 3p ³
Ge	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	-27,6	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
B	(He)2s ² 2p	-4,6	(He)2s ² 2p ²
Al	(Ne)3s ² 3p	-13,8	(Ne)3s ² 3p ²
Ga	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p	-4,1	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
In	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p	-4,6	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
Be	(He)2s ²	13,8	(He)2s ² 2p
Mg	(Ne)3s ²	6,9	(Ne)3s ² 3p
Li	(He)2s	-12,4	(He)2s ²
Na	(Ne)3s	-17,0	(Ne)3s ²
K	(Ar)4s	-21,0	(Ar)4s ²
Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	20,7	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p
Cd	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰	13,8	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p

Figura 10.4. Electroafinidades atómicas en *kcal/mol*.

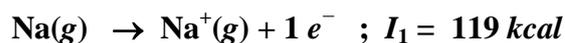
10.4.- Unión iónica.

La unión iónica, también llamada *electrovalente es*, simplemente, *un enlace químico entre iones*. Este tipo de enlace se verifica entre iones de elementos que tienen baja energía de ionización con iones de elementos que tienen alta electroafinidad.

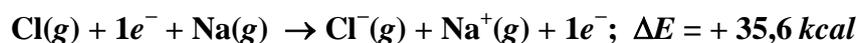
Si, por ejemplo, se hace reaccionar sodio gaseoso con cloro, — a una temperatura a la cual el cloro gaseoso se encuentra disociado en átomos — cada uno de estos últimos podría ganar un electrón de cada átomo de sodio.



y



el proceso global puede representarse



En esta transformación los productos tienen $35,6 \text{ kcal/mol}$ más que las sustancias reaccionantes. Como las reacciones que ocurren espontáneamente son las que van acompañadas por una disminución de la energía, el cloruro de sodio gaseoso es tan inestable que, en ese modo de agregación, se descompone regenerando las sustancias simples. En cambio, en el estado sólido el cloruro de sodio es muy estable. Esto se debe a que en la formación del cristal se libera una energía muy grande, 184 kcal/mol . Esta energía compensa con creces las $35,6 \text{ kcal/mol}$ y el proceso total de formación de cloruro de sodio sólido a partir de átomos de cloro gaseoso y de átomos de sodio gaseoso, va acompañado de la liberación de $148,4 \text{ kcal/mol}$.

Si utilizamos los datos de las energías de ionización y las electroafinidades para otros pares de elementos, llegamos a la conclusión que

En el modo de agregación gaseoso, los compuestos con enlaces iónicos son tan inestables que se descomponen regenerando las respectivas sustancias simples. Por lo tanto, no existen moléculas⁴ de sustancias con enlaces iónicos. Los enlaces iónicos son estables en el modo de agregación sólido. En ese modo, cada ión de una determinada carga está rodeado por iones de carga opuesta formando una red tridimensional de millones y millones de iones. El número de iones que forman la red dependen del tamaño del cristal

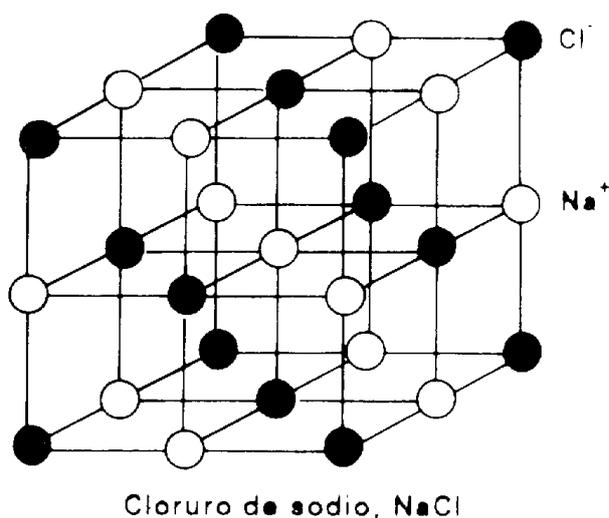


Figura 10.5. Estructura cristalina del cloruro de sodio

⁴ En el sentido de que son las menores partículas separadas de las demás que conservan las propiedades químicas de la sustancia.

La Figura 10.5. esquematiza la estructura de un cristal de cloruro de sodio. Se observa que cada ión está rodeado por 6 iones de carga opuesta.

Otros compuestos iónicos pueden formar redes cristalinas de otras simetrías.

La simetría de un cristal iónico depende de las cargas de los iones y de la relación entre sus radios.

Todos los elementos del grupo 1 (subgrupo IA), los alcalinos, forman iones monopositivos del tipo



ya que cediendo un electrón los átomos adquieren la configuración electrónica del gas noble más próximo, que es el que los antecede

Todos los elementos del grupo 2 (subgrupo IIA), los alcalinotérreos, forman cationes dipositivos del tipo



adquiriendo la configuración electrónica del gas noble que los antecede en la clasificación periódica.

Cuando los elementos del grupo 13 (subgrupo IIIA) forman cationes, estos son tripositivos.

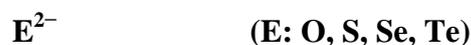


La energía de tercera ionización es considerablemente mayor que la de segunda ionización. La energía de cuarta ionización es mucho mayor aún. La energía de cuarta ionización del germanio es 1050 kcal/mol , la del estaño $939,1 \text{ kcal/mol}$ y la del plomo $975,9 \text{ kcal/mol}$. Por lo tanto, los iones tetrapositivos requieren condiciones extremas para formarse. Aún así, se conocen los cationes Sn^{4+} y Pb^{4+} .

Los elementos no metálicos de los grupos 15, 16 y 17, al tener electroafinidades relativamente altas, tienden a captar electrones, transformándose en aniones para alcanzar la configuración electrónica del gas noble que les sigue en la clasificación periódica. Los no metales del grupo 15 captan 3 electrones. Los aniones son del tipo



Los no metales del grupo 16, forman aniones del tipo



Los elementos del grupo 17 (los halógenos) forman aniones mononegativos adquiriendo la configuración electrónica del gas noble que les sigue en la Clasificación Periódica.



Las sustancias en las que se verifican enlaces iónicos *no forman moléculas*. Son sólidas a temperatura ambiente y dado que el número de iones presentes en ellas dependen del tamaño del cristal, se las representa por su fórmula mínima

La fórmula mínima de una sustancia indica la relación entre sus elementos expresada mediante los números enteros más pequeños

Los cristales iónicos son, macroscópicamente, eléctricamente neutros. Las cargas positivas de los cationes se deben compensar con las cargas negativas de los aniones. Por lo tanto si los cationes son monopositivos (Me^+) y los aniones mononegativos (E^-), la relación entre ambas especies será de 1 a 1 y la fórmula mínima de la sustancia será



Como ejemplos podemos mencionar las uniones que forman todos los elementos alcalinos con los halógenos.

LiF, NaF, KF, RbF, CsF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr, LiI, NaI, KI, RbI, CsI.

Si los cationes son monopositivos (Me^+) y los aniones dinegativos (E^{2-}), se necesitarán dos cationes por cada anión para cumplir la relación de electroneutralidad. Por lo tanto, la relación entre ambas especies iónicas será de 2 a 1 y la fórmula mínima de la sustancia será



Como ejemplos podemos mencionar las uniones que forman todos los elementos alcalinos con los de la familia del oxígeno (grupo 16).

Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, Li₂S, Na₂S, K₂S, Rb₂S, Cs₂S, Li₂Se, Na₂Se, K₂Se, Rb₂Se, Cs₂Se, Li₂Te, Na₂Te, K₂Te, Rb₂Te, Cs₂Te.

Si los cationes son dipositivos (Me^{+2}) y los aniones mononegativos (E^-), la relación entre ambas especies será de 1 a 2 y la fórmula mínima de esas sustancias será



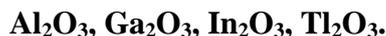
Así los compuestos binarios de los elementos alcalinotérreos (grupo 2) con los halógenos tendrán las siguientes fórmulas mínimas

BeF₂, MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂, BeCl₂, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, BeBr₂, MgBr₂, CaBr₂, SrBr₂, BaBr₂, BeI₂, MgI₂, CaI₂, SrI₂, BaI₂.

Si los cationes son tripositivos (Me^{3+}) y los aniones dinegativos (E^{2-}) la relación entre ambas especies será de 2 a 3 y la fórmula mínima de la sustancia será



Esto es, las fórmulas mínimas de los compuestos binarios de los cationes de los elementos térreos (grupo 13) con el oxígeno serán:



10.5.- Propiedades de los compuestos iónicos.

Hemos visto que los compuestos iónicos no forman moléculas sino redes tridimensionales de elevado número de iones cuya apariencia macroscópica es la de cristales. La atracción que ejercen mutuamente cationes y aniones hace que estén firmemente unidos. A partir de aquí podemos extraer algunas conclusiones:

Se requiere una energía elevada para separar a los iones del cristal. Esto hace que los compuestos iónicos, sean sólidos de alto punto de fusión y no volátiles”, es decir, no se vaporizan.

Las múltiples atracciones entre iones de carga opuesta hacen que los cristales iónicos no puedan doblarse o estirarse en láminas o hilos como ocurre con los metales. Sin embargo, si se aplica una fuerza apropiada en determinada dirección del cristal, puede provocarse un desplazamiento que enfrente iones de la misma carga. Esto provocará una repulsión y la fuerza de repulsión hará que el cristal se fracture según ese plano. La Figura 10 – 4 esquematiza un corte en un cristal iónico al que se le aplica una fuerza suficiente como para enfrente aniones entre sí y cationes entre si

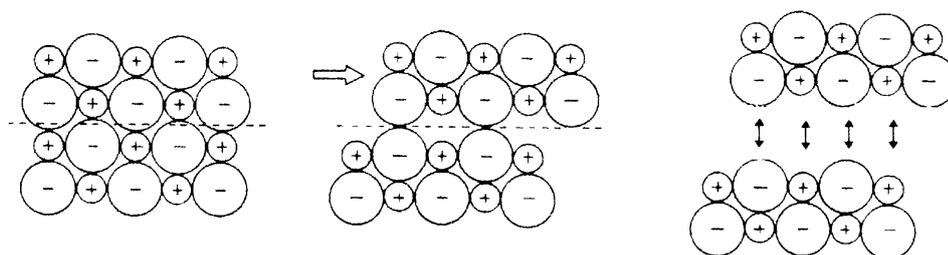


Figura 10.6. La fuerza aplicada en determinadas direcciones puede fracturar un cristal iónico.

Los planos según los cuales se puede fracturar un cristal dependen de su estructura cristalina y se llaman *planos de clivaje*.

Sabemos que una corriente eléctrica es un flujo de electrones. Por lo tanto, si se quisiera hacer circular corriente eléctrica a través de un cristal iónico, los electrones serían repelidos por todos los aniones presentes en el cristal. Esto dificulta sobremanera la circulación de corriente. Sobre esta base, podemos afirmar que *los cristales iónicos son malos conductores de la electricidad*.

Resumiendo

*Los compuestos iónicos son sólidos no volátiles.
Tienen altos puntos de fusión.
No son maleables ni dúctiles como los metales.
Sus cristales se fracturan según planos definidos.
Sus cristales no son conductores de la electricidad.*

10.6.- El enlace covalente.

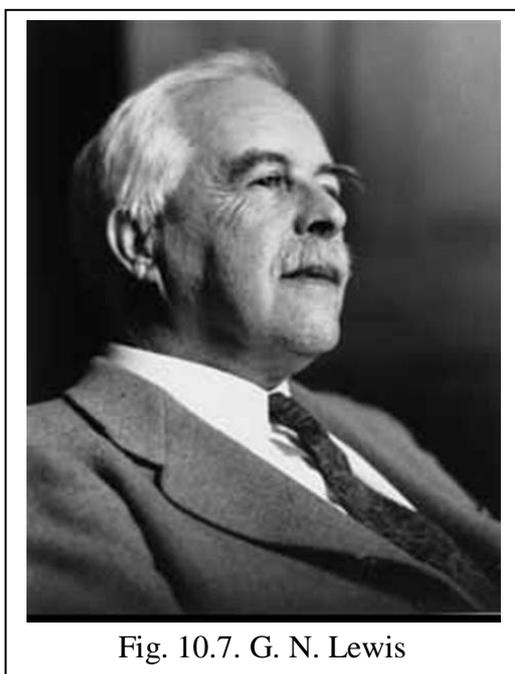


Fig. 10.7. G. N. Lewis

Es fácil entender por qué, en los cristales iónicos, los iones Cl^- y los iones Na^+ se atraen mutuamente. Son partículas con cargas eléctricas opuestas y se atraen por una fuerza electrostática. Mucho más difícil es, por ejemplo, entender cómo se mantienen unidos los átomos en una molécula gaseosa diatómica. Sabemos que las sustancias simples hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, flúor, cloro, bromo yodo, en el modo de agregación gaseosa forman moléculas diatómicas. La probabilidad de que en dichas moléculas haya iones del mismo elemento con cargas eléctricas de signo opuesto es lo suficientemente pequeña como para no ser considerada

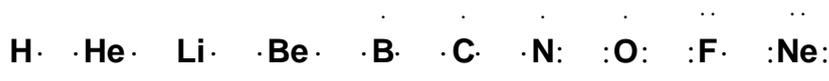
En 1916, Gilbert Newton Lewis publicó “*El átomo y la molécula*” donde sugirió que las sustancias moleculares no iónicas se originan por la compartición de pares de electrones entre átomos. Lewis propuso que para que los

átomos de un elemento alcancen una configuración electrónica de gas noble, no solo pueden ceder o aceptar electrones sino que pueden compartirlos con otros átomos. A este tipo de enlace lo llamó *enlace covalente*

El enlace covalente es un tipo de unión entre dos átomos (iguales o distintos) en el cual ambos comparten un par de electrones.

Lewis popularizó el uso de fórmulas electrónicas simplificadas, en los que solo se representan el símbolo químico del elemento (que engloba al núcleo y a los electrones de las capas internas) y mediante puntos o cruces, los electrones de la última capa, es decir, los electrones que tienen el mayor número cuántico principal. Estos electrones se llaman *electrones de valencia*

Estas fórmulas se conocen como fórmulas de Lewis. A título de ejemplo damos las fórmulas de Lewis de los primeros 10 elementos.



En el enlace covalente, el par de electrones compartido se escribe entre los símbolos de los elementos. Así para indicar que entre los dos átomos de hidrógeno hay un enlace covalente se escribe



A cada átomo de hidrógeno le falta un electrón para adquirir la configuración electrónica estable del helio. En la concepción de Lewis, dos átomos de hidrógeno pueden asociarse para compartir un par de electrones y cada átomo, considerado independientemente del otro, tendría una configuración electrónica estable.

La molécula de flúor al estado gaseoso es diatómica. Cada átomo tiene 7 electrones de valencia. Al compartir un par mediante un enlace covalente cada átomo tendría, independientemente del otro, una configuración estable de ocho electrones de valencia. El enlace entre los dos átomos se indica



Los químicos suelen simplificar las fórmulas de Lewis y sólo muestran los enlaces covalentes de dichas estructuras. Usan una raya entre los símbolos para representar el par de electrones compartidos en el enlace. Para el caso del enlace covalente entre los átomos de la molécula de flúor se escribe



En muchos casos, los átomos comparten más de un par de electrones, formando enlaces covalentes dobles o triples. Los ejemplos más sencillos lo constituyen los enlaces en las moléculas de oxígeno. Los átomos de oxígeno tienen 6 electrones de valencia y deberán compartir dos pares para que cada uno tenga la configuración electrónica del neón.



En la molécula de nitrógeno se verifica un enlace covalente triple ya que los átomos, al tener 5 electrones de valencia pueden compartir 3 pares para que cada uno tenga la configuración electrónica similar a la del neón.



El tipo de enlace covalente propuesto para estas sustancias representa una interpretación teórica satisfactoria de gran cantidad de datos experimentales conocidos para estas sustancias moleculares. Que el hidrógeno forme siempre un enlace covalente simple concuerda con el hecho experimental de que su capacidad de combinación o valencia sea 1. El oxígeno puede formar dos enlaces covalentes simples (o un enlace covalente doble). Esto está en todo de acuerdo con el resultado experi-

mental de que su valencia es 2. El nitrógeno puede formar tres enlaces covalentes simples con otros átomos o un enlace covalente triple con un sólo átomo. Esto explica porqué su valencia es 3, etc.

10.7.- El enlace covalente polar.

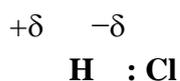
Hasta ahora hemos considerado uniones covalentes en sustancias simples. En el cloruro de hidrógeno, sustancia compuesta de fórmula HCl, el hecho de que sea un gas a temperatura ambiente otras conclusiones experimentales y teóricas, indican que también existe una unión covalente entre ambos átomos, unión que puede representarse



El par de electrones compartidos será atraído con mayor intensidad por el núcleo de cloro, que tiene 17 protones, que por el núcleo de hidrógeno que tiene uno sólo. Esa atracción desigual provoca que el par esté más tiempo en las proximidades del núcleo de cloro que en las proximidades del núcleo de hidrógeno. Como consecuencia de ello los centros de concentración de cargas positivas y negativas no coinciden.

Aquellas moléculas en las cuales los centros de concentración de cargas no coinciden se llaman polares y las uniones covalentes que las generan, se llaman enlaces covalentes polares

El desplazamiento de los centros de concentración de cargas eléctricas en una unión covalente polar se suele representar colocando sobre el símbolo químico del átomo con baja densidad electrónica el símbolo $+\delta$ y sobre el símbolo químico del átomo con mayor densidad electrónica el símbolo $-\delta$. Para representar la unión covalente polar en el HCl podemos escribir



Para poder estimar cuantitativamente la intensidad de esta polarización se utiliza una magnitud vectorial: el *momento dipolar eléctrico* (μ). El módulo de esta magnitud viene dado por el producto de una cualquiera de las cargas y la distancia que separa ambos centros de concentración de cargas.

$$|\mu| = |q| \times |d|$$

La dirección del vector viene dada por la recta que une ambos centros de concentración de carga y el sentido del positivo al negativo.

En el sentido más amplio, podemos definir *unión covalente polar* como toda unión covalente en la que $\mu \neq 0$.

Puede ocurrir que en una molécula poliatómica haya varias uniones covalentes polares. En ese caso

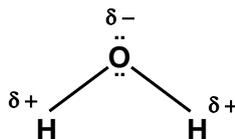
El momento dipolar eléctrico de una sustancia que forma moléculas es la suma vectorial de los momentos dipolares de todos sus enlaces.

Como la carga del electrón es $1,602 \times 10^{-19}$ coulomb, y la distancia entre los átomos es de algunos angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} m$), el momento dipolar de un enlace es del orden de 10^{-29} coulomb.m. Esa magnitud de 10^{-29} C.m para la medida de los momentos dipolares es la *unidad Debye*⁵ (D). Los momentos dipolares suelen variar entre 0 y 11 D.

Para el cálculo de los momentos dipolares de las moléculas es de máxima importancia el conocimiento de la geometría molecular. Así, por ejemplo, en la molécula de CO₂ hay un átomo de carbono unido a dos átomos de oxígeno. Con cada uno de esos átomos el carbono forma dos enlaces covalentes polares. La molécula es lineal



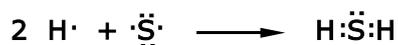
Por ello el vector resultante de una de las uniones C=O se anula con el otro y la molécula es *apolar*. En cambio en la molécula de agua los enlaces entre el oxígeno y el hidrógeno forman un ángulo de casi 105°. La longitud de cada enlace O—H es de $0,958 \times 10^{-10} m$



Por lo tanto el valor de μ para cada enlace es $1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 0,958 \times 10^{-10} m = 1,535 \times 10^{-29} \text{ C.m}$ = 1,535 D y la suma vectorial de ambos da un momento dipolar resultante de 1,85 D.

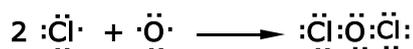
10.8.- La regla del octeto.

De los ejemplos dados anteriormente se observa que el empleo de las fórmulas de Lewis para determinar las uniones entre átomos se simplifica mediante el uso de la llamada regla del octeto. De acuerdo con esta regla, para establecer los *enlaces covalentes entre no metales* se debe rodear cada átomo con ocho puntos o cruces, que representan cuatro pares de electrones. El hidrógeno debe tener dos. Por ejemplo, en el caso del sulfuro de hidrógeno, el azufre está rodeado de ocho puntos que representan a los dos pares de electrones compartidos y a los dos pares de electrones libres que le quedan a este átomo.

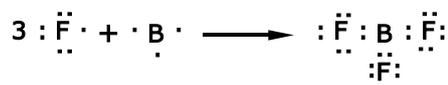


En el caso del óxido de dicloro

⁵ En honor al físico holandés Petrus Joseph Wilhelm Debye.



Esta es una regla y no una ley. Existen algunas excepciones a esta regla que constituyen casos puntuales y cuya irregularidad puede explicarse sobre la base de la Mecánica Cuántica. Por ejemplo, el trifluoruro de boro se representa



Observamos que mientras que los átomos de flúor completan ocho electrones de valencia compartiendo tres pares de electrones con el átomo de boro. Sin embargo, el boro solo completa 6 electrones.

10.9.- Electronegatividad.

El concepto de “electronegatividad” ha sido usado por los químicos, con distintas acepciones, desde la época de Berzelius. Sin embargo, no es sencillo encontrar una definición operacional que se corresponda con el uso diario e intuitivo de ese concepto. Así, por ejemplo, Linus Carl Pauling consideró a la electronegatividad como “*el poder de un átomo de una molécula para atraer electrones a sí mismo*”. Aunque la palabra “poder” se usa aquí con cierto sentido metafórico, la acentuación “*átomo de una molécula*” indica que la electronegatividad es una *propiedad del enlace* y no una propiedad de los átomos aislados. Precisamente Pauling ideó una escala numérica de electronegatividades relativas, sobre la base de las energías de enlace.

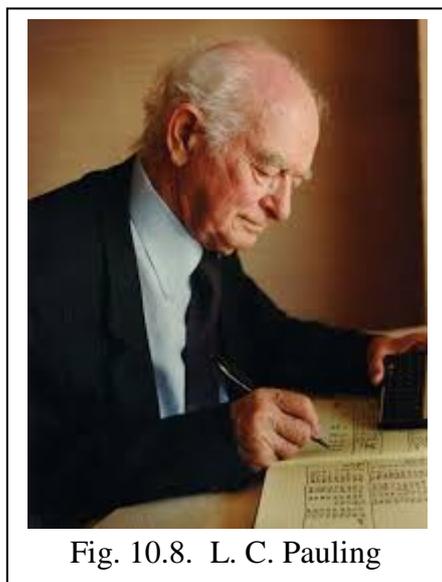


Fig. 10.8. L. C. Pauling

Cuando una especie química está involucrada en un enlace, atrae a los electrones que intervienen con cierta intensidad.

La tendencia de un átomo a atraer los electrones de un enlace se llama electronegatividad (χ).

Basándose en consideraciones termodinámicas, Linus Pauling propuso una escala relativa de electronegatividades que va desde

0 hasta 4 (Figura 10.9).

En la Clasificación Periódica, la electronegatividad crece de abajo hacia arriba en un subgrupo y de izquierda a derecha en un período. El elemento de menor electronegatividad es el cesio y el más electronegativo es el flúor.

Es evidente que los átomos pequeños ejercen mayor atracción sobre los electrones de valencia que los grandes. También es evidente que deben esperarse electronegatividades más altas para los átomos cuyas orbitales estén casi completos que para aquello que los tengan casi vacíos.

Los átomos con igual electronegatividad atraen al par de electrones compartidos con igual intensidad y el enlace resulta covalente puro.

ELECTRONEGATIVIDADES ATÓMICAS

Per	1																17	18
1	H																H	He
	1	2															1	2
	2.20																2,20	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	3	4											5	6	7	8	9	10
	0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	0,93	1,31											1,61	1,90	2,19	2,58	3,16	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	0,82	0,95	1,22	1,33		2,16			2,28	2,20	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05		2,66	
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	55	56	57	58	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	0,79	0,89	1,10			2,36			2,20	2,28	2,54	2,00	2,04	2,33	2,02			
7	Fr	Ra	Ac**	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									
	87	88	89	104	105	106	107	108	109									
	0,78																	

* Lantánidos

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
1,12	1,13	1,14		1,17		1,20		1,22	1,23	1,24	1,25		1,27

** Actínidos

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No	Lw
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
		1,38	1,36	1,28									

Figura 10.9. Escala de Electronegatividades de Pauling

Si un enlace A – B es covalente puro

$$\chi_A - \chi_B = 0$$

donde χ_A y χ_B son las electronegatividades de A y B.

En el caso de uniones de átomos con distintas electronegatividades, cuanto mayor sea el valor absoluto de $\chi_A - \chi_B$ tanto más polar resulta el enlace, hasta llegar al caso, como en el fluoruro de cesio, en que la diferencia es tan grande que el enlace es iónico.

Pauling propuso una ecuación que diera la proporción de carácter iónico de una unión simple entre dos átomos A y B en función de las electronegatividades de esos elementos. Esa ecuación fue

$$\text{Proporción de carácter iónico} = 1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}} \quad (10 - 1)$$

En la tabla de la Figura 10.10., se dan algunos valores resultantes de aplicar esta ecuación.

$\chi_A - \chi_B$	Carácter iónico (%)	$\chi_A - \chi_B$	Carácter iónico (%)
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Figura 10.10. Diferencia de electronegatividades y carácter iónico parcial del enlace según la ecuación 10 - 1.

Para una diferencia

$$|\chi_A - \chi_B| = 1,7$$

la unión es 50% iónica y 50% covalente. Para diferencias mayores el carácter iónico aumenta y se dice, arbitrariamente, que el enlace es iónico. Para diferencias menores a 1,7 predomina el carácter covalente y se dice, arbitrariamente, que el enlace es covalente.

Se han propuesto una veintena de escalas de electronegatividades, entre las que podemos mencionar la de Robert S. Mulliken quien postuló que el promedio de la energía de primera ionización y la afinidad electrónica de un elemento debe ser una medida de la atracción electrónica del átomo neutro y, por lo tanto, de su electronegatividad.

$$\chi = \frac{I_1 + A}{2}$$

Para átomos monovalentes, como el hidrógeno, los halógenos y los metales alcalinos, existe una correlación bastante aceptable entre las escalas de Pauling y los valores que se obtienen de la escala de Mulliken.

En 1951 R. T. Sanderson, propuso una escala basada en otros supuestos. Esta escala de electronegatividades se basa sobre el principio según el cual la capacidad de un átomo, o de un ión, para atraer electrones de un enlace depende de la carga nuclear efectiva que interactúa con los electrones de valencia más externos. Es bien sabido que, para elementos de un mismo período, a medida que

la carga nuclear aumenta, el tamaño de los átomos generalmente disminuye, es decir se vuelve más “compacto”. Sanderson razonó que la electronegatividad (χ_s) de un elemento debería ser proporcional a la densidad (número de electrones/volumen atómico) de sus átomos aislados. Esto es

$$\chi_s = \frac{D}{D_0}$$

donde D es la relación entre el número de electrones en la especie y el radio al cubo de dicha especie y D_0 es la relación entre el número atómico y el volumen atómico del gas noble con configuración electrónica más parecida al del elemento de la especie considerada.

Sobre esta base, Sanderson elaboró su tabla que si bien tiene valores numéricos diferentes a la de Pauling, pueden compararse con esta última multiplicando las de Sanderson por un factor apropiado.

Lo importante de la concepción de Sanderson radica en el principio de equalización de las electronegatividades. Cuando se enlazan átomos iguales la electronegatividad de cada uno de ellos no se altera, pero cuando se unen átomos de diferente electronegatividad se producen modificaciones en sus densidades electrónicas debidas a las variaciones de las cargas eléctricas en las proximidades de sus núcleos. De modo que cuando se combinan dos átomos que tienen inicialmente distinta electronegatividad, las mismas variarán a mitad que se forma el enlace hasta alcanzar un valor intermedio. El principio de equalización de las electronegatividades afirma que “*Cuando dos o más átomos de elementos de diferente electronegatividad se combinan, la electronegatividad de cada uno de ellos variará hasta que todos tengan el mismo valor intermedio dado por la media geométrica de las electronegatividades iniciales*”.

Así, por ejemplo, los valores de las electronegatividades de Sanderson del hidrógeno y el oxígeno son 3,55 y 5,21 respectivamente. Por consiguiente la electronegatividad de cada elemento en el agua es

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[3]{3,55^2 \times 5,21} = 4,03$$

En el caso del ácido sulfúrico, siendo la electronegatividad de Sanderson del azufre 4,11, resulta que la electronegatividad de cada elemento en esta sustancia es

$$\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \sqrt[7]{3,55^2 \times 4,11 \times 5,21^4} = 4,513$$

En 1958 A. L. Allred y E. G. Rochow⁶ propusieron una escala de electronegatividades definida por

⁶ A.L. Allred and E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264.



Mientras que el hidrógeno, el oxígeno, el cloro, el nitrógeno y la gran mayoría de las sustancias con uniones covalentes puras forman moléculas que interactúan poco entre sí, lo que hace que sean gases de muy bajo punto de ebullición, las moléculas con uniones covalentes polares o covalentes dativas presentan una mayor atracción intermolecular debido a que los átomos más electronegativos de una molécula atraen a los menos electronegativos de las otras. Este tipo de atracción incrementa sus puntos de ebullición. Así por ejemplo, el oxígeno cuya masa molecular relativa es 32, hierve a $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el cloruro de hidrógeno, de masa molecular relativa 36,5, hierve a $-83,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10.11.- Enlace metálico.

La importancia del enlace metálico se puede apreciar en el hecho de que las 3/4 partes de elementos del sistema periódico son metales. El papel que estas sustancias han tenido en el desarrollo de la humanidad es tan importante que incluso se distingue entre la edad de piedra, la edad del bronce y la del hierro. De los 90 elementos que se presentan en la naturaleza algunos metales como el sodio y el magnesio, pueden extraerse de los océanos donde se encuentran disueltos en forma de iones. Los demás metales se suelen obtener a partir de depósitos minerales que se hallan encima o debajo de la superficie terrestre. Algunos metales son tan poco reactivos que es posible encontrarlos directamente como sustancias simples, este es el caso del oro, la plata y el platino. Otros se encuentran formando parte de distintos compuestos químicos. En general presentan propiedades muy peculiares que los han diferenciado desde hace siglos de las restantes sustancias, tales como: ser excelentes conductores del calor y la electricidad en estado sólido, ser fácilmente deformables (lo que permite trabajarlos y fabricar con ellos objetos de distintas formas). Por otra parte suelen presentarse como sólidos de dureza variable, con muy diversos puntos de fusión y ebullición (el galio, por ejemplo, funde a 2978° mientras que otro metal, el tantalio, lo hace a casi 3000°).

Los átomos metálicos tienen relativamente pocos electrones de valencia. Estos electrones están a distancias relativamente mayores del núcleo que los electrones de valencia de los no metales y tienen la suficiente libertad de movimiento como para interactuar con átomos vecinos. Por ello, los metales forman cristales en los cuales el núcleo y las capas electrónicas están en posiciones relativamente fijas mientras que los electrones de valencia se mueven entre átomos vecinos “apantallando” con su carga negativa la repulsión entre los núcleos. Alguna vez se ha definido la estructura de los cristales metálicos como “una red ordenada de cationes inmersa en un mar de electrones”, actualmente la Mecánica Cuántica da una explicación cuantitativa de la conductividad eléctrica a través de las llamadas “bandas de valencia” y “bandas de conducción”, una banda de valencia es el último nivel energético de un átomo que, a temperaturas ambientales, tiene el número máximo de electrones permitidos. Una banda de conducción es el primer nivel energético de un átomo en el que, a temperaturas ambientales, no hay electrones. La conductividad ocurre cuando se cruza una

banda de valencia con una de conducción, permitiendo que los electrones en estados de valencia se muevan como si fueran libres saltando a estados de conducción.⁹

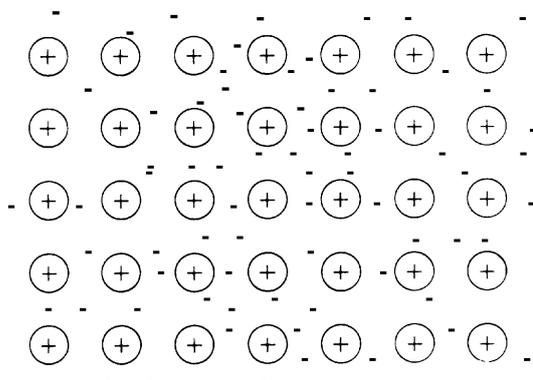


Figura 10.11. Estructura cristalina de los metales

La Figura 10.11, representa un plano de un cristal de un metal. La repulsión entre los cationes es anulada por la presencia de los electrones. Obsérvese que si se ejerce una presión, por ejemplo, de izquierda a derecha, los cationes metálicos pueden “deslizarse” unos sobre otros debido a la capa de electrones que los separa. El metal se deforma pero no se rompe. Esta es la explicación de su maleabilidad y su ductilidad.

El hecho de que los electrones de valencia no estén localizados sobre sus respectivos átomos permite que, al establecer un campo eléctrico, se propague una corriente de electrones. Esto justifica su carácter de conductores de la electricidad. Esa movilidad de los electrones es también la que permite la transmisión del calor. El calor que llega a la superficie del metal se propaga a través de él mediante la energía de movimiento de los electrones.

En resumen

En los metales los átomos se disponen formando estructuras cristalinas de cationes con electrones moviéndose libremente entre los mismos. Esto justifica que sean sólidos a temperatura ambiente, su maleabilidad, su ductilidad, su conductividad térmica y eléctrica.

10.12.- Asociaciones moleculares.

La molécula es la menor porción de una sustancia que, aún estando aislada, conserva sus *propiedades químicas*. No ocurre lo mismo con sus *propiedades físicas*. En efecto, si a una temperatura y presión dadas, se tuviese una molécula aislada en el estado gaseoso, su densidad – es decir, la relación entre su masa y el volumen que ocupa – sería muy diferente a la densidad del gas – que es la relación entre la masa de todo el gas y el volumen del *recipiente* en el que está contenido.

⁹ La explicación requiere conocimientos de Mecánica Cuántica que escapan de los contenidos de este Curso. Pero puede consultarse Chad Orzel, "Why Do Solids Have Energy Bands?," *Science, Forbes*, 13 Jul 2015.

Desde un punto de vista estricto, *sólo se puede hablar de moléculas en el modo de agregación gaseoso*, en el cual las moléculas están separadas unas de otras. Sin embargo, se suele extender el concepto de molécula a algunas sustancias que en condiciones ambientales son líquidas y aún sólidas. Esto se debe a que dichas sustancias pueden vaporizarse, bajo determinadas condiciones, para formar moléculas gaseosas. Así, por ejemplo, se dice que en el agua líquida hay moléculas — y se representa la fórmula molecular del agua líquida mediante H_2O — debido a que se vaporiza con facilidad produciendo moléculas gaseosas separadas unas de otras.

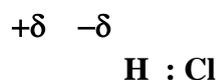
Durante años, los científicos se dedicaron a investigar cómo están vinculadas las moléculas en los modos de agregación líquido y sólido. Como resultado de esos estudios se ha encontrado una media docena de formas diferentes según las cuales las moléculas se asocian en los líquidos y sólidos. De todas ellas mencionaremos las siguientes.

10.12 a.- Asociaciones dipolo – dipolo.

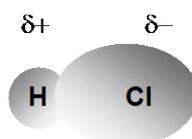
Hemos analizado la llamada *unión covalente polar* en la cual el par de electrones compartidos se mueve entre dos átomos que ejercen distinta atracción por ellos. Dijimos que como consecuencia de dicha atracción desigual, el par de electrones se encuentra estadísticamente mayor parte del tiempo más cerca de uno de los átomos que del otro, lo que genera una distribución desigual de la carga eléctrica. Desde el punto de vista eléctrico se dice que los centros de concentración de cargas positivas y negativas no coinciden.

Reiteramos que toda partícula en la que no coinciden los centros de concentración de carga eléctrica constituye un *dipolo*.

El carácter polar de un enlace covalente se suele indicar escribiendo sobre el átomo más electronegativo la letra griega delta, anteponiéndole es signo menos ($-\delta$) y al menos electronegativo la misma letra pero con el signo más ($+\delta$). Así para el caso del enlace en el cloruro de hidrógeno mencionado anteriormente se escribe

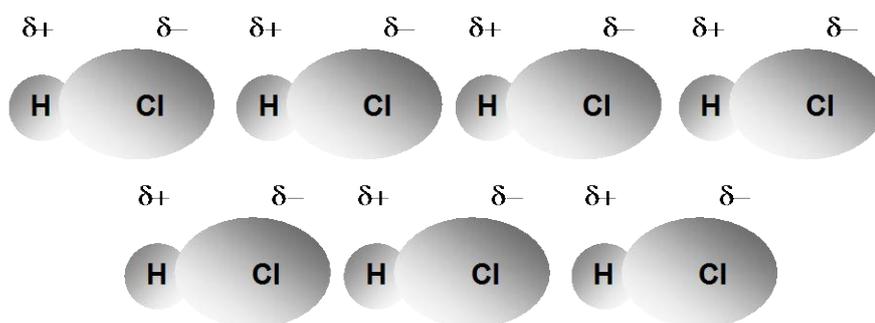


Si encerramos mediante una superficie geométrica la zona del espacio en las proximidades de la molécula donde la probabilidad de encontrar al par de electrones compartido es 0,90 – 0,95 obtendríamos una representación del tipo



La Física nos enseña que las moléculas de un gas se mantienen separadas por agitación térmica, cuanto mayor es la temperatura tanto más tienden a separarse las moléculas. Por otro lado, la Física

también nos enseña que cargas eléctricas de signo opuesto se atraen. En nuestro caso del cloruro de hidrógeno, las moléculas tienen cierta atracción mutua debido a la distribución desigual de su carga eléctrica. Sin embargo, a temperatura ambiente prevalece la agitación térmica y las moléculas se mantienen estadísticamente separadas. Si, a una presión dada, disminuimos la temperatura, se alcanzará un punto en el cual las fuerzas de atracción electrostática superan a las de repulsión térmica y las moléculas comienzan a asociarse por la atracción del extremo más negativo de una al extremo más positivo de la otra



De esta manera, el HCl condensa primero en líquido y, si disminuye aún más la temperatura, solidifica.

Bajo la presión de 1 atmósfera, el cloruro de hidrógeno condensa a $-84,9^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura tan baja da una idea de lo débiles que son las interacciones electrostáticas entre los dipolos. Sin embargo, podemos comparar esta atracción como la que ocurre entre moléculas no polares.

El flúor, forma moléculas diatómicas no polares, en las cuales dos átomos de flúor comparten un par de electrones (enlace covalente puro)



que podemos representar



Como la distribución de cargas es homogénea, la atracción electrostática entre moléculas vecinas es prácticamente nula. Ello justifica no sólo que el F_2 sea un gas a temperatura ambiente, sino también su bajísimo punto de condensación -187°C , es decir, 102,1 grados por debajo del cloruro de hidrógeno que tiene un peso molecular ligeramente inferior.

En resumen

Las asociaciones dipolo – dipolo son el producto de la interacción electrostática entre moléculas polares (dipolos) y son las responsables del mayor punto de ebullición respecto a moléculas no polares de masas moleculares relativas similares.

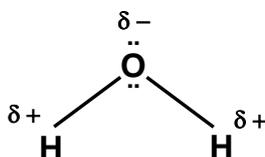
10.12b.- Asociación molecular por puente de hidrógeno.

Ciertas sustancias que contienen el elemento hidrógeno, como el agua (H_2O), el fluoruro de hidrógeno (HF), el amoníaco (NH_3), tienen puntos de ebullición anormalmente altos en relación a sus pesos moleculares. Así por ejemplo el fluoruro de hidrógeno (masa molecular relativa = 20) tiene un punto de ebullición de $19,5^\circ \text{C}$ mientras que recién hemos visto que el F_2 (masa molecular relativa = 38) tiene un punto de ebullición de -187°C . Esto sugiere la existencia de atracciones intermoleculares más fuertes que en las asociaciones dipolo – dipolo.

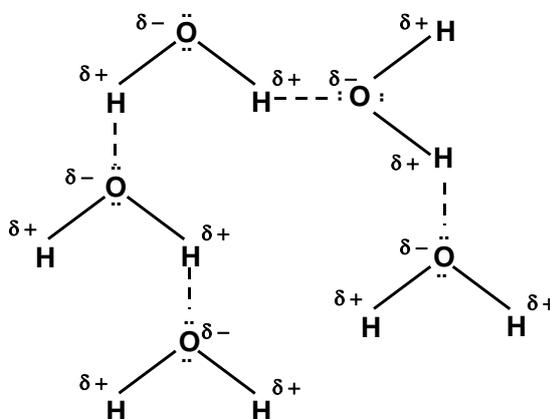
Este tipo particular de asociación se debe a que el átomo de hidrógeno tiene un solo electrón y que al aportarlo para formar un enlace covalente con un átomo de un elemento que atrae fuertemente a los electrones compartidos (N, O y F) deja expuesto su núcleo — en el cual hay un protón — a la atracción de átomos de moléculas vecinas. Los átomos de *nitrógeno*, *oxígeno* y *flúor* son, entre todos los elementos, los que atraen a los electrones compartidos con mayor intensidad.

Analicemos el caso del agua.

En la molécula de agua, el átomo de oxígeno forma dos uniones covalentes polares con los dos átomos de hidrógeno.



El oxígeno es un fuerte atractor de electrones, de esta manera cada átomo de oxígeno atrae también a átomos de hidrógeno de moléculas de agua vecinas



Estos átomos de hidrógeno, unidos a un átomo de oxígeno de una molécula pero atraídos por un átomo de oxígeno de una molécula vecina (líneas punteadas en el esquema de la figura) actúan como

“puentes” entre dos moléculas de agua. Es por ello que este tipo de interacción entre moléculas se llama “*asociación molecular por puente de hidrógeno*”

En resumen

La asociación molecular por puente de hidrógeno es el resultado de una fuerte interacción entre moléculas en las cuales hay átomos de hidrógeno unidos a átomos de nitrógeno, oxígeno o flúor. Cada átomo de hidrógeno que está unido a uno de esos átomos y que es atraído fuertemente por átomos de otra molécula oficia de “puente” entre ambas moléculas.

La influencia de la asociación molecular por puente de hidrógeno (a veces llamada “unión hidrógeno”) sobre los puntos de ebullición se da en la Tabla de la Figura 10.12.

Sustancia	p.eb (°C)
H ₂ O	100
H ₂ S	-61
H ₂ Se	-42
H ₂ Te	-4

Figura 10.12. Puntos de ebullición de sustancias que contienen el elemento hidrógeno.

10.12c.- Asociación ión – dipolo.

Este tipo de asociación se da entre iones y moléculas polares. El caso más común es aquel en el que las moléculas polares se encuentran en estado líquido.

En muchos casos, los líquidos cuyas moléculas son polares actúan como disolventes de los cristales iónicos. Esto se debe a que en el cristal, los iones de carga opuesta se mantienen unidos por fuerzas electrostáticas. La fuerza de interacción eléctrica (F) entre dos partículas cargadas (q^+ y q^-) situadas a una distancia r está dada por la expresión

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q^+q^-}{r^2}$$

En esta expresión ϵ es la *permitividad* o *constante dieléctrica* del medio. Si las cargas están ubicadas en el vacío, para el cual $\epsilon = 1$, la fuerza de interacción tendrá un determinado valor. Pero si las cargas se encuentran en otro medio, la fuerza de interacción se reduce en forma inversamente proporcional al valor de ϵ . Los líquidos con moléculas polares tienen permitividades elevadas, de modo que al agregar ciertos cristales iónicos la interacción electrostática se reduce respecto del vacío. En particular, el agua tiene una permitividad elevadísima: 81. Por ello al agregar ciertos compuestos iónicos al agua la atracción eléctrica disminuye tanto que si la fuerza de atracción de las moléculas de agua es mayor, los iones del cristal se separan para asociarse con el agua. Cuando esto se produce cada ión se rodea de un cierto número de moléculas de solvente que depende de su radio iónico y de su carga.

Cuando un ión se rodea de moléculas de solvente, se dice en general que se *solvata*. Si el solvente es agua se dice que se hidrata.

Si el ión es positivo, las moléculas de solvente se aproximan por su extremo más electronegativo. Si el ión es negativo, lo hacen por el extremo menos electronegativo.

Cuando las moléculas de solvente rodean al ión actúan como una barrera que impiden la aproximación de los iones con carga opuesta, de modo que la asociación ión-dipolo suele darle estabilidad a los iones en solución.

10.12 d.- Asociaciones de moléculas no polares.

La interacción de moléculas polares entre sí o con iones es fácilmente entendible. Pero durante mucho tiempo fue difícil explicar cómo se asocian las moléculas no polares en su estado líquido o sólido. En 1930, el físico alemán Fritz London desarrolló los aspectos matemáticos de una teoría que explica ese tipo de asociación.

Si se tiene un conjunto moléculas no polares al estado gaseoso y se lo enfría o se lo comprime, puede ocurrir que sus unidades se acerquen lo suficiente como para que algunas moléculas modifiquen la distribución electrónica de otras y se formen *dipolos transitorios inducidos*

Para mayor simplicidad, supongamos que una molécula monoatómica de helio se acerca bastante a otra. En ese caso, debido al movimiento de los electrones, — aunque la molécula sea neutra — en determinados momentos se pueden producir zonas de la molécula con mayor densidad electrónica que otras, es decir, las moléculas pueden tener momentos dipolares eléctricos transitorios. Si los átomos están lo suficientemente alejados, sus electrones se moverán en diversas direcciones pero manteniendo estadísticamente un momento dipolar nulo, como el esquematizado en la Figura 10.13. (a) Si se aproximan lo suficiente, los electrones — que se encuentran en la parte externa del átomo — provocan una redistribución de los electrones de los átomos que enfrentan, polarizándose mutuamente como esquematiza la Figura 10.13. (b). Si dos átomos de helio convenientemente polarizados y orientados se acercan lo suficiente el uno al otro, la fuerza de atracción eléctrica puede ser lo bastante intensa como para que se produzcan uniones intermoleculares, tal como se representa en la Figura 10.13. (c).

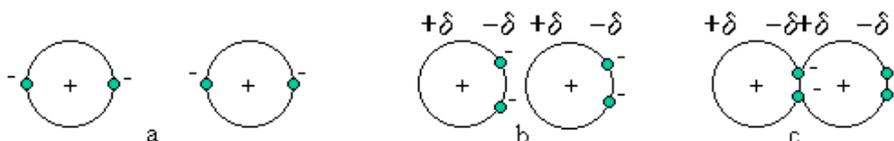


Figura 10.13. Posibles interacciones entre moléculas no polares.

Este tipo de asociación molecular se produce a temperaturas bajas — en el caso del helio, si la presión es de 1 atm, por debajo de 4,2 K. Las fuerzas que provocan este tipo de asociaciones entre moléculas se denominan específicamente *fuerzas de London* o *fuerzas de dispersión*. En la mayoría

de los casos se trata de fuerzas muy débiles, aunque van aumentando con el tamaño molecular porque los átomos grandes al tener más electrones se pueden deformar con mayor facilidad. Así, el yodo a temperatura ambiente se puede presentar en forma de cristales de color violeta formados por la unión por fuerzas de London de moléculas de I_2 .

La polarizabilidad es la facilidad con la cual se puede distorsionar la distribución electrónica de un átomo neutro o de una molécula.

La polarizabilidad de una molécula no polar se produce con más facilidad si se encuentra próxima a una molécula cuyo dipolo es permanente. Estas asociaciones se llaman *dipolo – dipolo inducido*. La polarización es mucho mayor en presencia de iones, en cuyo caso la asociación se dice *ión – dipolo inducido*.

10.13.- Cristales moleculares y cristales covalentes.

Los cristales moleculares se forman por las distintas asociaciones moleculares que hemos comentado en los párrafos anteriores. Forman tales cristales sustancias como el agua, el dióxido de azufre, el yodo, el oxígeno etc. Las fuerzas de atracción entre las moléculas son tan débiles que esos cristales funden por debajo de los $100\text{ }^\circ\text{C}$. En cambio existen otros cristales en los que hay una red tridimensional de enlaces covalentes. Tal es el caso del diamante en el que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro

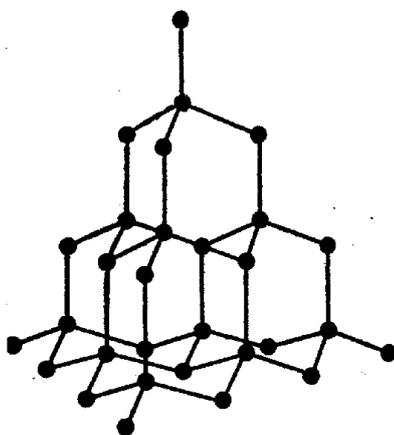


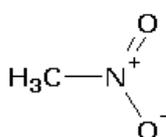
Figura 10.14. Estructura de un cristal de diamante

Estos cristales covalentes son rígidos y duros, y tienen puntos de fusión y de ebullición muy altos.

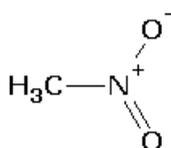
10.14.- Resonancia.

Es muy frecuente encontrar sustancias que si bien tienen una fórmula molecular conocida desde hace mucho tiempo, plantean serias dudas acerca de cómo se distribuyen las uniones químicas. Por

ejemplo, el nitrometano tiene fórmula molecular NO_2CH_3 . Pero cuando se trata de establecer cómo están unidos los átomos en su molécula, pueden surgir dudas acerca de la secuencia de uniones. El hidrógeno es un elemento monovalente y el carbono es tetravalente. Los análisis muestran la presencia de un grupo $-\text{CH}_3$ (metilo), que está unido al átomo de nitrógeno, unión que podríamos representar $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$. Por lo tanto, los dos átomos de oxígeno deben estar unidos al átomo de nitrógeno. Ambos átomos de oxígeno tienen seis electrones de valencia, por lo uno de ellos con dos electrones del átomo de nitrógeno completarían ocho electrones de valencia. La pregunta es, ¿cómo está unido al nitrógeno el otro átomo de oxígeno? La teoría de los enlaces establece que, siendo el oxígeno más electronegativo que el nitrógeno, el átomo de nitrógeno aporta el par de electrones para la formación de un enlace covalente coordinado (o dativo). Con esta explicación queda resuelto el problema de las uniones, pero puede surgir un interrogante al representar la estructura de la molécula (¿Cuál es la estructura real de la molécula)



Estructura 1.



Estructura II

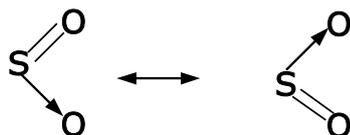
Del estudio de un conjunto de moléculas diferentes con enlaces nitrógeno – oxígeno, se ha establecido que el doble enlace es mucho más corto que el enlace simple, pero los resultados experimentales muestran que, en el nitrometano, ambos enlaces tienen la misma longitud: 1,22 Å. El estado real se describe, entonces, sobre la base de las estructuras hipotéticas *I* y *II* y la función de onda para la molécula de nitrometano se puede escribir como una combinación lineal

$$\Psi = N(C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II})$$

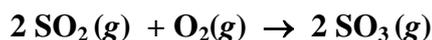
Cada una de las estructuras contribuye por igual a la combinación ya que tienen la misma energía, la misma posición relativa de los núcleos y el mismo número de electrones desapareados (cero). En la jerga química se dice que la estructura real del metano es "un híbrido de resonancia" entre las estructuras *I* y *II*.

En la mayoría de los casos de moléculas en la que hay "estructuras resonantes" se hace imposible aislar cada una de ellas, por lo que las formas resonantes son representaciones hipotéticas de esas estructuras extremas y se las llama "formas canónicas" de la estructura.

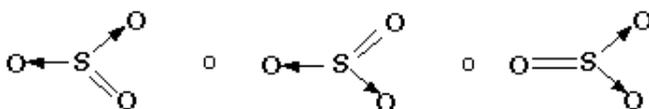
Los valores experimentales muestran que las longitudes de los enlaces entre el azufre y el oxígeno en este compuesto son iguales. Esto se debe a que los electrones no permanecen estáticos entre los átomos sino que interactúan en ambos enlaces lo que torna indistinguible entre cuáles hay un enlace covalente doble y entre cuáles hay un enlace covalente dativo. Para representar esa interacción se escribe



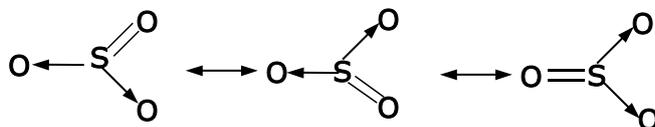
De manera análoga al caso del SO_2 se explican los enlaces en la molécula del trióxido de azufre SO_3 . Esta sustancia se obtiene por reacción del dióxido de azufre con oxígeno del aire según:



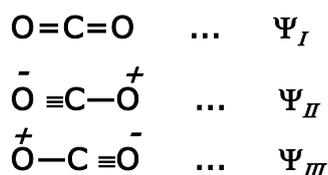
Notemos que en la molécula de SO_2 , el azufre dispone de un par de electrones de valencia no compartidos. Este par es el que aporta para formar un segundo enlace covalente dativo con el tercer átomo de oxígeno



en la que la resonancia entre las formas canónicas se escribe



Otro ejemplo lo constituye el dióxido de carbono al cual se le suele asignar la fórmula estructural $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Esta fórmula satisface las reglas convencionales de valencia. Sin embargo, mientras la longitud del doble enlace $\text{C}=\text{O}$ en sustancias en las que solo hay uno de ellos, por ejemplo en las cetonas, es de 1,22 Å y la calculada para un triple enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ es 1,10 Å, en el CO_2 es de 1,15 Å. De esta manera, el enlace entre carbono y oxígeno en el CO_2 parece ser de carácter intermedio entre el doble y el triple enlace. Esto hace que se describa la estructura del CO_2 sobre la base de tres estructuras hipotéticas:

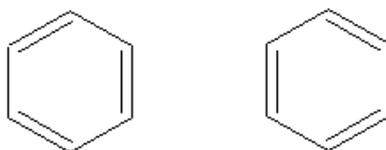


De manera que el estado real de la molécula vendrá dado por una función

$$\Psi = N(c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + c_{III} \Psi_{III})$$

La energía estándar de un doble enlace carbono – oxígeno es perfectamente conocida: es de 191 *kcal/mol*. Esto es, se requieren 191 *kcal* para disociar homolíticamente un mol de uniones C=O. Por lo tanto, el calor de formación estándar de la molécula de O=C=O sería dos veces la energía de enlace cambiada de signo, esto es – 382 *kcal/mol*. Sin embargo, el valor experimental del calor de formación estándar del CO₂ es –394 *kcal*. Esto significa que al formarse un mol de CO₂ a partir de las respectivas sustancias simples se liberan 12 *kcal* más que la que correspondería a la formación de un mol de moléculas de estructura O=C=O. Dicho de otra manera, un mol de CO₂ — de estructura real — es 12 *kcal* más estable que un mol de moléculas de estructura O=C=O. Esta diferencia entre el valor empírico de la energía de formación de una sustancia y la que correspondería a su estructura hipotética más estable se llama *energía de estabilización por resonancia* o, simplemente, *energía de resonancia*.

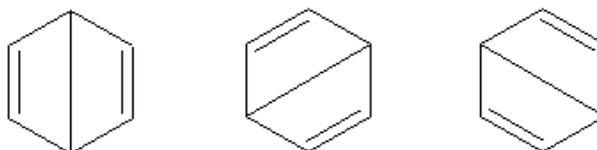
Otro caso típico lo constituye la estructura del benceno. En 1865, August Kekulé propuso las siguientes estructuras



En las que, cada vértice del hexágono representa un átomo de carbono unido a dos átomos de hidrógeno, a uno de ellos mediante un doble enlace.

A pesar de que las estructuras presentan, entre los átomos de carbono, tres dobles enlaces y tres enlaces simples, la espectroscopía muestra que todos los enlaces carbono – carbono tienen la misma longitud: 1,397 Å y que la molécula es plana.

En 1871, James Dewar propuso las siguientes estructuras posibles



Cada una de esas cinco estructuras se puede representar mediante funciones apropiadas, Ψ_I, Ψ_{II}, \dots . La estructura real del benceno estará dada por una función resultante

$$\Psi = c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + c_{III} \Psi_{III} + c_{IV} \Psi_{IV} + c_V \Psi_V$$

en las que — por las longitudes de los enlaces — las contribuciones de las fórmulas de Kekulé son más importantes que las fórmulas de Dewar.

Para romper todos los enlaces carbono – carbono de un mol de benceno se requieren 36 *kcal* más que si hubiese tres enlaces simples y tres enlaces dobles. Esta energía es precisamente la *energía de resonancia* y es la responsable de la relativa estabilidad del benceno.

Una regla práctica de la Química establece que cuánto más formas canónicas puedan escribirse para los enlaces en una molécula tanto más estable es esa molécula.

Bibliografía

Basolo, F., Johnson, R., (1967): *Química de los compuestos de coordinación*, Ed. Reverté. Barcelona.

Companion, A., (1979) *Chemical Bonding*, 2nd. Edition. McGraw–Hill. New York.

Katz, M., (2018): *Temas de Química Física*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.

Pauling, L., (1965): *Uniones químicas*. Ed. Kapelusz. Buenos Aires.

CUESTIONARIO

10.1. Determinar cuáles de las siguientes sustancias pueden considerarse iónicas y cuáles covalentes: a) Fluoruro de estroncio, SrF_2 ; b) Fosfina, PH_3 ; c) Óxido de potasio, K_2O ; d) Óxido hipocloroso, Cl_2O ; e) Nitrógeno, N_2 ; f) Bromuro de hidrógeno, HBr ; g) Dióxido de carbono, CO_2 .

10.2. Indicar en cuáles de los siguientes ejemplos no se cumple la regla del octeto:

a) Tetracloruro de carbono, CCl_4 ; b) Cloro, Cl_2 ; c) Hexafluoruro de azufre, SF_6 ; d) Tricloruro de nitrógeno, Cl_3N ; e) Trifluoruro de boro BF_3 ; f) Pentacloruro de fósforo, PCl_5 ; g) Amoníaco, NH_3 .

10.3. Escribir la estructura de Lewis de los siguientes compuestos covalentes: a) Cloruro de hidrógeno, HCl ; b) Fluoruro de nitrógeno, NF_3 ; c) fosfina, PH_3 ; d) cloruro de selenio, SeCl_2 .

10.4. Indicar cuál de las siguientes proposiciones referidas al enlace iónico, es falsa:

- i) se basa sobre la transferencia de electrones entre átomos.
- ii) se establece entre átomos cuya diferencia de energías de ionización es pequeña.
- iii) se establece entre un elemento metálico y uno no metálico.

10.5. Explicar por qué los metales son buenos conductores de la electricidad al estado sólido y en cambio no lo son los compuestos iónicos en el mismo estado de agregación.

10.6. Escribir la estructura de Lewis de los siguientes compuestos, diferenciando las uniones covalentes puras, las covalentes polares y las covalentes dativas.

a) CO_2 ; b) CHBr_3 ; c) SO_2 ; d) Cl_2 ; e) NH_3 ; f) FBr ; g) I_2O ; h) SiO_2 ; i) H_2CO .

10.7. Dadas las siguientes uniones y usando solamente la ubicación de los elementos en la Tabla Periódica



Señalar en cada una de ellas el elemento más electronegativo.

10.8. El elemento X pertenece al grupo 16 de la Tabla Periódica y se ubica en el 2º período. El elemento Y tiene número atómico 16. (a) Escriba las configuraciones electrónicas de ambos elementos; (b) ¿Qué tipo de enlace químico predominará entre esos elementos? Justifique su respuesta; (c) Escriba la estructura de Lewis de los compuestos YX_2 e YX_3 .

10.9. Los elementos X, Y y Z tienen números atómicos consecutivos. La configuración electrónica de la última capa de Y es ns^2np^6 ¿Qué tipo de unión química formarán X y Z?

10.10. En la escala de Pauling, la electronegatividad del flúor es 3,98 y la del calcio 1,00. Aplicando la fórmula de Pauling establezca el porcentaje de carácter iónico del enlace entre estos dos elementos.

¿PARTÍCULAS GASEOSAS DE DOS MIL ÁTOMOS A TEMPERATURAS CERCA- NAS AL CERO ABSOLUTO?

En la sección 9.11. nos hemos referido al Principio de exclusión de Pauli que, en su versión más restringida establece que en un átomo no puede haber dos electrones con el mismo estado cuántico y que en su forma más general dice que la función de onda que describe el comportamiento de cualquier par de fermiones debe ser antisimétrica para el intercambio de sus coordenadas de posición y de espín. Esta restricción no es aplicable a bosones (partículas con número de espín entero), por lo que podrían coexistir en un mismo estado cuántico un cierto número de bosones idénticos.

En 1924, SatyendraNat Bose, le envió un trabajo a Albert Einstein en el que desarrollaba una estadística que describía el comportamiento de los fotones durante la radiación del cuerpo negro. Einstein quedó tan impresionado por ese artículo que lo tradujo al alemán y lo hizo publicar en *Zeitschrift Für Physik*¹⁰.

Si se enfría un sistema de fermiones, los mismos tienden a ordenarse en estado energéticos más bajos, pero respetando siempre el principio de exclusión. Pero como esa restricción no existe para los bosones, muchas de esas partículas pueden coexistir en un cierto estado cuántico.

A medida que la temperatura de un sistema de bosones se enfría a temperaturas próximas al cero absoluto, sus partículas tienden a ocupar los estados cuánticos de menor energía y, si se alcanzara el cero absoluto, todos podrían llegar a ocupar el estado fundamental. Esta tendencia provoca su condensación y da lugar a que su velocidad se reduzca enormemente, aunque no se pueda determinar experimentalmente porque habría que suministrar energía al instrumental de detección, lo que afectaría el movimiento.

El 5 de junio de 1995, Eric Allin Cornell del National Institute of Standards and Technology y Carl Edwin Wieman, de la Universidad de Colorado en Boulder, mediante una técnica conocida como "enfriamiento con láser" y usando un campo magnético para enfriar, — a la vez apropiado para acotar los movimientos de las partículas — lograron producir, por primera vez, un condensado de Bose-Einstein con átomos de Rubidio-87. Estos átomos son bosones y a temperaturas del orden del nanokelvin (10^{-9} K) un cierto número de ellos, que se encuentran casi todos en su estado fundamental, se agrupan formando una suerte de macromoléculas gaseosas.

El condensado se formó dentro de una celda de vidrio y se pudo visualizar mediante una cámara de video. El experimento comenzó con átomos de ^{87}Rb al estado gaseoso a temperatura ambiente. Su capacidad de movimiento prácticamente se anuló mediante las emisiones de varios láseres desde distintos ángulos de modo que cualquier dirección que tomaran los átomos, siempre eran enfrentados por un haz láser. Mediante la técnica inventada por Wieman, se disminuyó la temperatura hasta la diezmillonésima de grado sobre el cero absoluto, una temperatura todavía muy alta para producir el condensado. Alrededor de 10^7 de esos átomos fueron capturados mediante emisiones láser desde

¹⁰ Bose, SN (1924). "Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese". *Zeitschrift für Physik*. **26**: 178–181.

distintos ángulos. Una vez capturados, se detuvo el sistema de emisiones láser y se lo reemplazó por un sistema magnético que provocaba el mismo efecto de impedir los movimientos de los átomos a la vez que permitía en enfriamiento. Los átomos de mayor temperatura eran expulsados del sistema mediante una técnica similar a la de evaporación por enfriamiento.

La parte más complicada fue atrapar una cantidad suficientemente alta de átomos a una temperatura lo suficientemente baja. Cornell ideó una mejora en la trampa magnética estándar, llamada *averaged orbiting potential trap*, que fue la etapa decisiva que les permitió formar un condensado de alrededor de 2000 átomos y que duró casi 20 segundos.

Por su trabajo de 1995, Cornell y Wieman conjuntamente con Wolfgang Ketterle, quien había estudiado antes el fenómeno y que, en el 2001, introdujo mejoras en el método, obtuvieron el Premio Nobel de Física, 2001.

Actualmente, se considera que los condensado de Bose – Einstein constituyen otro modo de agregación de la materia y sus propiedades se estudian en distintas Universidades y Laboratorios.

XI. GEOMETRÍA MOLECULAR

11.1.- Geometría molecular.

Bajo el nombre de *geometría molecular* se incluye el estudio de la disposición espacial de los átomos en las moléculas. Buena parte de las propiedades físicas y químicas de las sustancias se deben a la disposición espacial de sus partículas últimas.

La disposición espacial de las partículas últimas que forman una sustancia esto es, las longitudes de los enlaces y los ángulos que forman estos enlaces, se determinan experimentalmente por una variedad de métodos. La Mecánica Cuántica, — en especial una rama de la misma llamada Mecánica Molecular — ha desarrollado diversos métodos teóricos para explicar los resultados experimentales referidos a la geometría molecular. Estos métodos requieren conocimientos bastante profundos de Física y Matemática.

A comienzos de la década del 1990, Ronald. J. Gillespie desarrolló un procedimiento bastante sencillo que permite predecir la geometría molecular de una especie química conociendo el número de electrones que rodean al átomo central y si estos electrones están comprometidos o no en enlaces químicos.

El procedimiento de Gillespie se fundamenta sobre el concepto de que entre los electrones de la capa más externa del átomo central, electrones de valencia, se verifica una repulsión que los mantiene alejados lo máximo posible.

Recordemos que el enlace covalente se caracteriza por el hecho que dos átomos comparten un par de electrones. Ese par, llamado *par enlazante*, es el responsable de mantener dos átomos juntos. En una molécula poliatómica en la que hay dos o más enlaces covalentes entre el átomo central y los átomos que lo rodean, la repulsión entre los electrones de diferentes pares enlazantes hace que se mantengan lo más alejados posible.

La propuesta parte de la base que en cualquier especie poliatómica con varios enlaces covalentes las uniones formarán ángulos tales que hagan mínima la repulsión entre los pares electrónicos. Debido a esto, este procedimiento para estudiar la geometría molecular se llama modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (*RPECV*) o teoría de la repulsión de pares de electrones de valencia (*TREPEV*) ya que explica la distribución geométrica de los pares de electrones que rodean al átomo central en términos de las repulsiones entre dichos pares.

Resumiendo, las reglas fundamentales para establecer la geometría molecular de una especie química son:

En una molécula neutra o en un ion complejo, los átomos están unidos por pares electrónicos (pares enlazantes). En algunos casos los átomos pueden estar unidos por más de un par (enlace múltiple)

Algunos átomos en la molécula o en el ion complejo pueden tener pares de electrones no involucrados en enlaces. Tales pares se llaman pares libres o pares no enlazantes.

Los pares enlazantes y los libres de un átomo particular adoptan posiciones en las que sus interacciones están minimizadas.

Los pares libres ocupan más espacio que los pares enlazantes.

Los enlaces dobles ocupan más espacio que los enlaces simples.

El átomo que tiene mayor cantidad de enlaces, llamado átomo central, se sitúa en el centro de una esfera imaginaria y los pares de electrones se sitúan sobre la superficie de la misma.

Con este modelo, se puede predecir la geometría de las moléculas en una forma sistemática. Para ello, conviene clasificar a las moléculas en dos categorías, de acuerdo con la presencia o ausencia de pares de electrones libres en el átomo central.

Moléculas en las que el átomo central carece de pares libres

Dentro de esta categoría, las geometrías más sencillas se dan cuando las moléculas contienen átomos de sólo dos elementos A y B, de los cuales A es el átomo central. Estas moléculas responden a la fórmula general AB_x , donde x es un entero 2, 3... (Si $x = 1$, se tiene una molécula diatómica AB, que es lineal por definición) En la gran mayoría de los casos, x está entre 2 y 6.

Moléculas del tipo AB_2

Los dos pares de electrones enlazantes tienden a ubicarse lo más alejados posible, tal como se representa en la Figura 11.1.

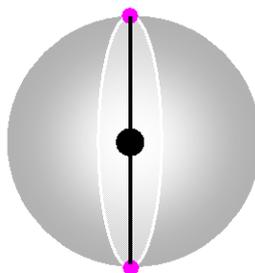
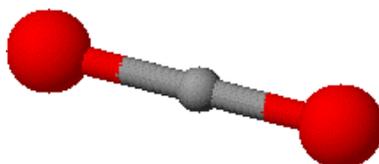


Figura 11.1. Representación de una geometría lineal

Por lo tanto, la molécula es *lineal*, siendo el ángulo B—A—B de 180° .

Ejemplo de este tipo de geometría lo constituye el cloruro de berilio, BeCl_2 . Dado que los pares electrónicos se repelen entre sí, deben estar en los extremos opuestos de una línea recta, de esta manera están tan lejos como es posible. Así, el ángulo Cl—Be—Cl es de 180° y la molécula es lineal. El modelo de “bolas y palillos” del BeCl_2 es



Moléculas del tipo AB_3

Los tres pares de electrones enlazantes tienden a ubicarse lo más alejados posible, Figura 11.2.

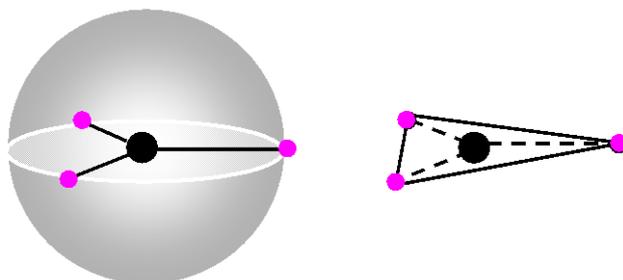
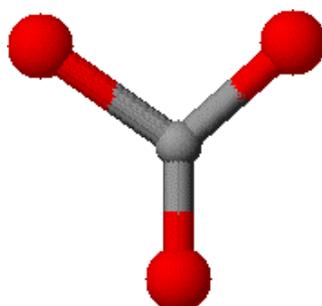


Figura 11.2. Representación de una geometría trigonal

En este caso, los pares están ubicados sobre un mismo plano formando ángulos de 120° con el átomo central. La geometría de estas moléculas se llama *trigonal*.

Ejemplo de geometría trigonal lo constituye el trifluoruro de boro (BF_3). El trifluoruro de boro contiene tres enlaces covalentes o pares enlazantes. En la distribución más estable, las tres uniones BF apuntan hacia los vértices de un triángulo equilátero con el B en el centro del triángulo:



Los cuatro átomos están en un mismo plano y los ángulos F—B—F son de 120° .

Moléculas del tipo AB_4

La repulsión entre los pares electrónicos hace que se ubiquen tal como lo muestra la Figura 11.3.

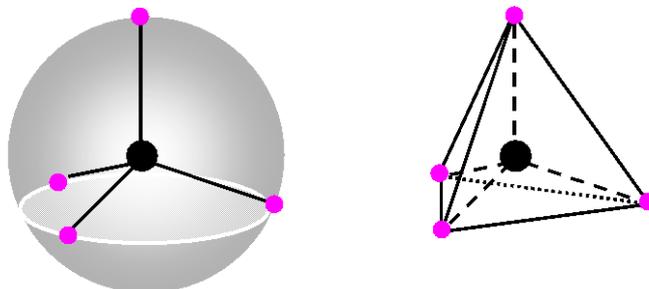
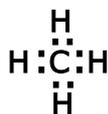


Figura 11.3. Representación de una geometría tetraédrica

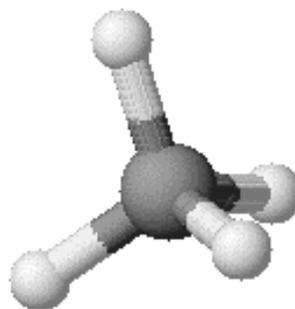
Esto es, los pares electrónicos están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. En este caso los ángulos B—A—B son de $109^\circ 28'$. Este tipo de geometría molecular se llama *tetraédrica*.

Ejemplo típico de geometría tetraédrica lo constituye el metano (CH_4). La estructura de Lewis del metano es:



Dado que hay cuatro pares enlazantes la geometría del CH_4 es tetraédrica. Un tetraedro tiene cuatro caras y, si el tetraedro es regular, todas las caras son triángulos equiláteros. En una molécula tetraédrica, el átomo central (el C en este caso) se localiza en el centro del tetraedro y los otros cuatro átomos están en los vértices. Todos los ángulos de enlace son de $109,5^\circ$.

El modelo de “bolas y palillos” del CH_4 es



Moléculas del tipo AB_5 .

La única manera de minimizar las fuerzas de repulsión entre los cinco pares de electrones enlazantes es acomodar las uniones con el átomo central según el esquema de la Figura 11.4.

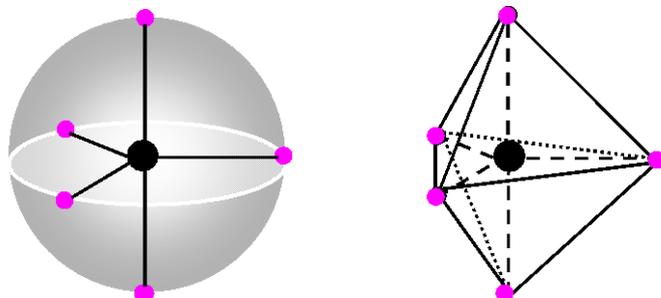
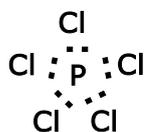


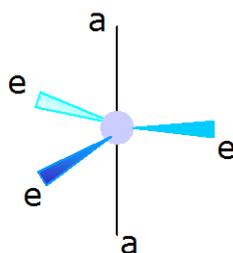
Figura 11.4. Representación de una geometría de bipirámide trigonal

De esta manera se forma una bipirámide trigonal. Una bipirámide trigonal se puede generar uniendo por la base los tetraedros.

Un ejemplo de este tipo de geometría es el del pentacloruro de fósforo. (PCl_5) La estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo (en fase de gaseosa) es



El átomo central (P en este caso) se localiza en el centro del triángulo común, con los otros cinco átomos ubicados en los cinco vértices de la bipirámide trigonal. Se dice que los átomos que se encuentran arriba y abajo del plano triangular ocupan *posiciones axiales* y los que están en el plano triangular ocupan *posiciones ecuatoriales*. El ángulo entre cualquiera de los enlaces ecuatoriales es de 120° ; el que se forma entre un enlace axial y uno ecuatorial es de 90° y el que se encuentra entre dos enlaces axiales es de 180° . Un esquema de los enlaces axiales y ecuatoriales se visualiza en la Figura 11.5.



a: axial
e: ecuatorial

Figura 11.5. Enlaces axiales y ecuatoriales en una geometría de bipirámide trigonal

Moléculas del tipo AB_6

En las moléculas de este tipo la repulsión entre los pares de electrones enlazantes hace que se ubiquen según se muestra en la Figura 11.6.

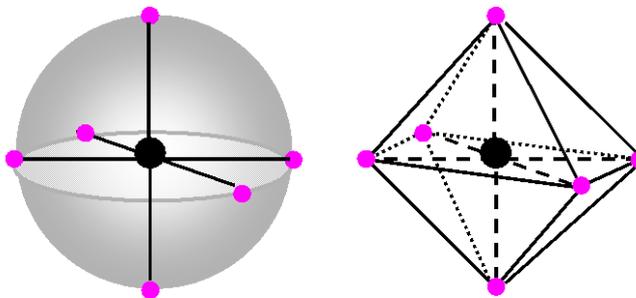
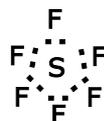


Figura 11.6. Representación de una geometría octaédrica

Un ejemplo de esta geometría lo constituye el hexafluoruro de azufre (SF_6). La estructura de Lewis del hexafluoruro de azufre es



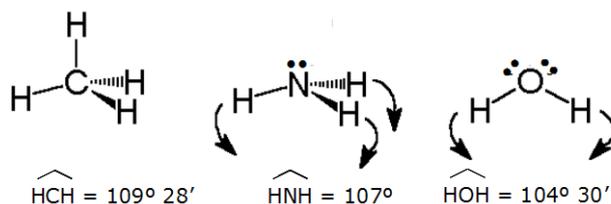
La distribución más estable para seis pares enlazantes SF es el octaedro que se muestra en la Figura 11.6. Un octaedro tiene ocho caras. Se lo puede generar uniendo por la base dos pirámides cuadradas. El átomo central (S en este caso) se localiza en el centro de la base cuadrada y los otros seis átomos en los seis vértices. Todos los ángulos son de 90° excepto el que se forma entre un átomo central y los dos átomos diametralmente opuestos entre sí. Este ángulo es de 180° . Como en un octaedro los seis enlaces son equivalentes, no se pueden usar los términos “axial” ni “ecuatorial” como en el caso de una molécula bipirámide trigonal.

Moléculas en las cuales el átomo central posee uno o más pares libres.

Si el átomo central tiene tanto pares enlazantes como libres, la determinación de la geometría de una molécula se complica. En tales moléculas hay tres tipos de fuerzas de repulsión, entre pares enlazantes, entre pares libres, así como las que se dan entre un par enlazante y un par libre. En general, de acuerdo con la *RPECV* las fuerzas de repulsión varían en el siguiente orden:

Par libre vs. Par libre > *par libre vs. par enlazante* > *par enlazante vs. par enlazante*.

Mientras que los pares de electrones libres interactúan con un solo núcleo, los electrones de enlace interactúan con dos. Esto hace que el par enlazante resulte constreñido a moverse en un volumen¹ menor que el volumen en el que se mueven los pares libres. En la jerga química se dice que los pares libres tienen mayor “distribución espacial” que los pares enlazantes y, en consecuencia repelen con mayor intensidad a los pares vecinos ya sean libres o enlazantes. En este último caso, disminuye el ángulo de unión que forman los demás átomos con el átomo central. Así, por ejemplo, los ángulos de enlace en las moléculas de metano, amoníaco y agua son



Para sistematizar el estudio de la geometría molecular de especies con pares de electrones enlazantes y libres las designaremos como AB_xE_y donde A es el átomo central, B es el átomo unido al central y E es un par libre de A. Tanto x e y son números enteros, $x = 2, 3, \dots$ y $y = 1, 2, \dots$. En consecuencia, los valores de x e y indican el número de átomos circundantes y el número de pares libres en el átomo central, respectivamente.

Moléculas del tipo AB_2E

La especie más sencilla será una molécula triatómica que tiene un par libre en el átomo central.

Debido a la existencia de un par libre, la molécula no puede ser lineal sino angular. La repulsión entre el par libre y los pares de electrones enlazantes hace que estos últimos se ubiquen según se muestra en la Figura 11.7.

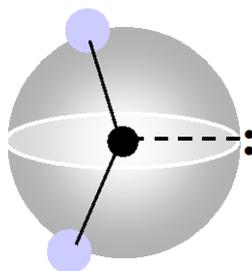
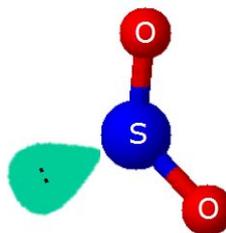


Figura 11 - 7. Representación de una geometría trigonal con un par de electrones libres.

¹ Suponemos un volumen en las proximidades de uno o más núcleos en el cual la probabilidad de encontrar al electrón sea considerable, digamos 90-95%.

Un ejemplo de este tipo de geometría lo constituye el dióxido de azufre, cuya estructura puede esquematizarse



El ángulo de enlace O—S—O es de 130° y la estructura geométrica es trigonal.

Moléculas del tipo AB_2E_2

Este grupo se corresponde con moléculas triatómicas en las que el átomo central tiene dos pares de electrones libres. En este caso la geometría de la molécula es tetraédrica con los pares de electrones dirigidos hacia los vértices pero el ángulo de enlace B—A—B, tal como ilustra la Figura 11.8, es más pequeño que los $109^\circ 28'$ del tetraedro regular

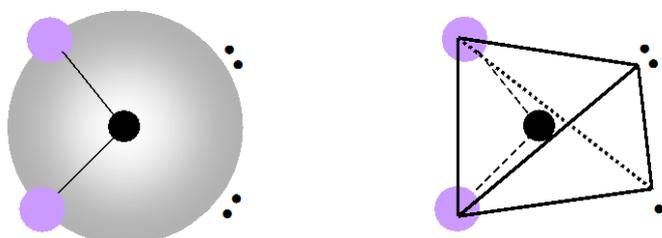
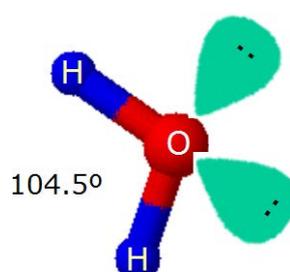


Figura 11.8. Representación de una geometría tetraédrica con dos pares de electrones libres dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

Como ejemplo de esta geometría molecular, podemos mencionar la del agua. La existencia de dos pares de electrones libres sobre el átomo de oxígeno comprime el ángulo H—O—H a $104,5^\circ$.



Moléculas del tipo AB_3E

Este grupo se corresponde con moléculas tetraatómicas en las que el átomo central tiene un par de electrones libres. También en este caso, la geometría de la molécula es tetraédrica con los pares de electrones dirigidos hacia los vértices pero el ángulo de enlace B—A—B, tal como ilustra la Figura 11.9, es más pequeño que los $109^\circ 28'$ del tetraedro regular

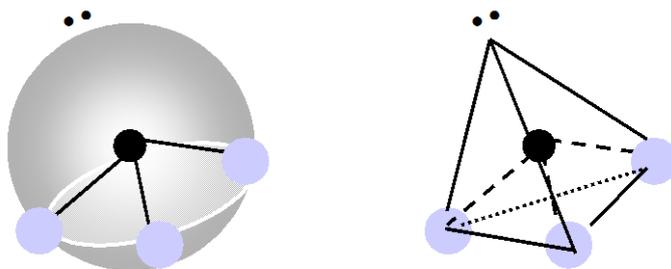
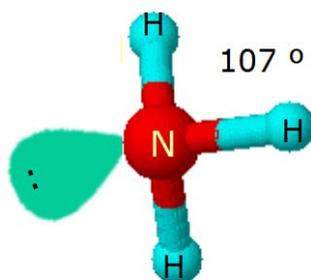


Figura 11.9. Representación de una geometría tetraédrica con un par de electrones libres dirigido hacia uno de los vértices de un tetraedro.

Como ejemplo de este tipo de geometría, podemos mencionar la molécula de amoníaco, en la que los ángulos de unión H—N—H son de 107° .



Moléculas del tipo AB_3E_2

Este grupo se corresponde con moléculas tetraatómicas en las que el átomo central tiene dos pares de electrones libres. La geometría de la molécula es de bipirámide trigonal (ligeramente deformada) con los pares de electrones dirigidos hacia los vértices en la dirección ecuatorial, tal como ilustra la Figura 11.10.

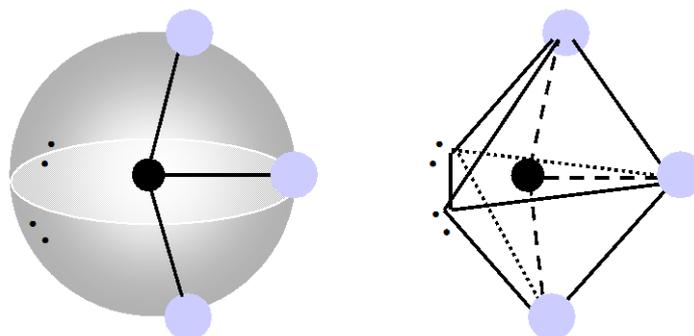


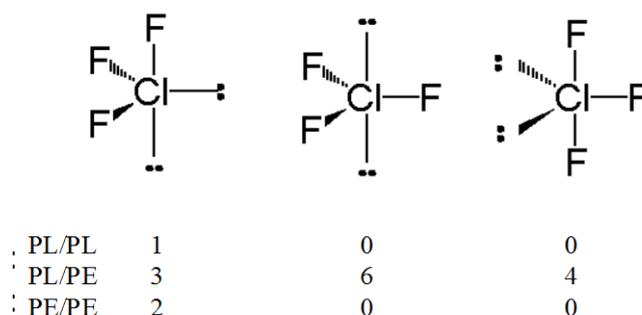
Figura 11.10. Representación de una geometría de bipirámide trigonal con dos pares de electrones libres dirigidos en posición ecuatorial.

El mayor espacio requerido para pares libres puede ser usado para predecir las estructuras más estables posibles, donde las repulsiones disminuyen en el siguiente orden:

$$PL/PL > PL/PE > PE/PE$$

Para elegir entre todas las estructuras posibles hay que sumar *todas las interacciones de 90°* considerando primero *PL/PL*, luego *PL/PE* y finalmente *PE/PE*.

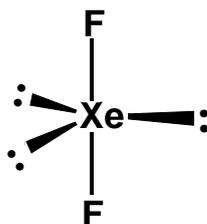
El clásico ejemplo es ClF_3



Las repulsiones *PL/PL* le permiten eliminar la primer estructura y las repulsiones *PL/PE* le permiten eliminar la segunda estructura.

Moléculas del tipo AB_2E_3

Este tipo de geometría no es muy frecuente, ya que en las moléculas triatómicas con tres pares de electrones libres hay 10 electrones de valencia de los cuales solo están comprometidos cuatro, configuración muy poco estable. Dentro de este tipo se encuentra el XeF_2 . La estructura es de bipirámide trigonal con los átomos de flúor en posición axial.



Moléculas del tipo AB_4E

Este grupo se corresponde con moléculas pentaatómicas en las que el átomo central tiene un par de electrones libres. La geometría de la molécula es de bipirámide trigonal (ligeramente deformada) con los pares de electrones dirigidos hacia los vértices en la dirección ecuatorial, tal como ilustra la Figura 11.11.

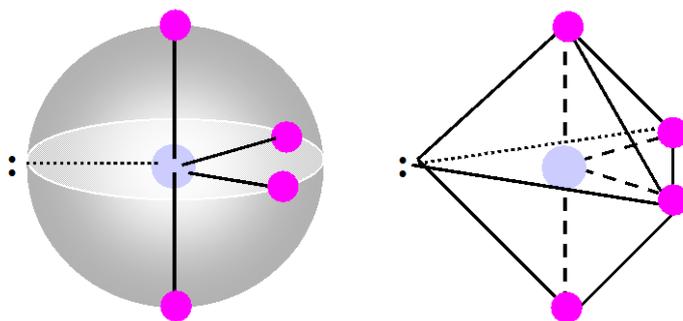
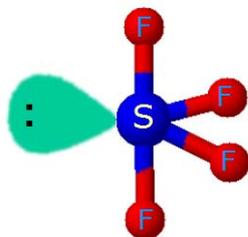


Figura 11.11. Representación de una geometría de bipirámide trigonal con un par de electrones libres dirigido en posición ecuatorial.

Como ejemplo de esta geometría podemos mencionar el tetrafluoruro de azufre (SF_4)



Moléculas del tipo AB_4E_2

Este tipo de geometría es también poco frecuente, ya que implica especies pentaatómicas con dos pares de electrones libres, esto es, un total de 12 electrones de valencia. Dentro de este tipo se encuentra el XeF_4 y algunos iones complejos. La estructura es octaédrica, en la cual los cuatro áto-

mos de B se encuentran en los vértices de un cuadrado cuyo plano contiene al átomo central y los pares de electrones libres están orientados en posición axial

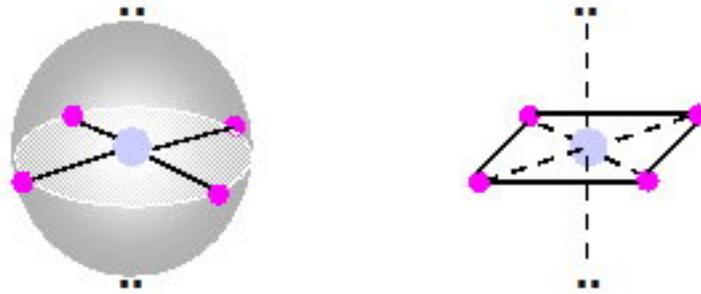
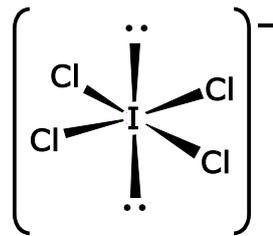


Figura 11.12. Representación de una geometría octaédrica con dos pares de electrones libres en posiciones axiales. Si consideramos sólo a los átomos, la estructura sería *planar cuadrada*.

Para el caso del ICl_4^- , la estructura es



Moléculas del tipo AB_5E

En este grupo se incluyen las moléculas hexaatómicas en las que el átomo central tiene un par de electrones libres. La geometría es octaédrica con el par libre en posición axial.

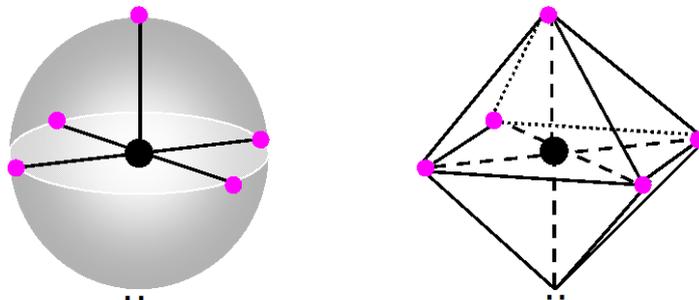


Figura 11.13. Representación de una geometría octaédrica con un par de electrones libres en posición axial. Si consideramos solo a los átomos, la estructura sería una *pirámide de base cuadrada*.

Hasta aquí hemos considerado moléculas (o iones) con enlaces covalentes simples, con o sin pares de electrones libres. Daremos algunas reglas sencillas para determinar la geometría molecular de estas especies.

Escriba la fórmula de Lewis de la especie en cuestión.

Ubique el átomo central y cuente sus electrones de valencia

Establezca la contribución de electrones de cada uno de los átomos unido al átomo central. Si la especie es iónica, se considera que la carga del ion está sobre el átomo central. En el caso de aniones se adicionan electrones de valencia equivalentes a la carga. En el caso de cationes se sustraen electrones de valencia equivalentes a la carga del catión.

Sume todos los electrones encontrados en 2 y 3.

Divida por 2 para encontrar el número de pares de electrones.

Cuando existe posibilidad de isomería sume *todas las interacciones de 90°* considerando primero *PL/PL*, luego *PL/PE* y finalmente *PE/PE*. De todas las estructuras posibles la más estable es la que da el menor número de repulsiones.

Las geometrías moleculares se establecen de acuerdo con la siguiente tabla

Geometrías Moleculares según la TREPEV

Pares de electrones	Geometría
2	lineal
3	trigonal planar
4	tetraédrica
5	trigonal bipiramidal
6	octaédrica

Ejemplo 11.1

Hidruro de boro BH_3

Estructura de Lewis:

Átomo central

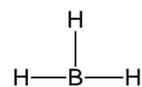
Electrones de valencia del átomo central

3 átomos de H, cada uno contribuye con 1 electrón:

Total

Dividiendo por 2 se obtienen los **pares electrónicos**

3 pares de electrones



boro

3

3

6

3

Geometría trigonal

Ejemplo 11.2.hexafluorofosfato, $[\text{PF}_6]^-$

Estructura de Lewis:

Átomo central	fósforo
Electrones de valencia del átomo central	5
6 átomos de F cada uno contribuye con 1 electrón:	6
Electrones adicionados por la carga del ion	1
Total	12
Dividiendo por 2 se obtienen los pares electrónicos	6
6 pares de electrones:	Geometría octaédrica

Ejemplo 11.3.Tetrafenilarsonio, $[\text{AsPh}_4]^+$

Estructura de Lewis:

Átomo central	arsénico
Electrones de valencia del átomo central	5
4 grupos fenilo, cada uno contribuye con 1 electrón	4
Electrones sustraídos por la carga positiva del ion	-1
Total	8
Dividiendo por 2 se obtienen los pares electrónicos	4
4 pares de electrones:	Geometría tetraédrica

Moléculas con enlaces dobles o triples.

Cuando entre el átomo central y otro átomo o grupo atómico se verifica un enlace doble, se considera que una de las uniones es del tipo σ y la otra es del tipo π . Si existe un enlace triple se considera que una de las uniones es del tipo σ y las otras dos son del tipo π . Para contabilizar los electrones de valencia, los electrones que el átomo central aporta para formar las uniones del tipo σ en los enlaces múltiples se suman y los que aporta para formar uniones del tipo π se restan

Ejemplo 11.4.**Cálculo de la geometría molecular del propeno, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$** Propeno, $\text{MeCH}=\text{CH}_2$

Estructura de Lewis:

Átomo central	Carbono (MeCH=CH ₂)
Electrones de valencia del átomo central	4
1 grupo metilo contribuye con 1 electrón:	1
1 átomo de H contribuye con 1 electrón	1
1 grupo metileno (=CH ₂) contribuye con electrón en un enlace σ	1
Se resta uno por el electrón que el carbono contribuye para el enlace π	-1
Total	6
Dividiendo por 2 se obtienen los pares electrónicos	3
3 pares de electrones:	Geometría trigonal

Notemos que el modelo TREPEV se aplica indistintamente a compuestos inorgánicos como orgánicos. Los electrones π del doble enlace provocan que el vértice sea algo más grande que en un enlace simple. El ángulo de unión Me-C=CH₂ es de 124,8° un poco mayor que el ángulo ideal de 120°.

Ejemplo 11.5.

Cálculo de la geometría molecular del trifluorotionitrilo

Trifluorotionitrilo, S≡NF₃

Estructura de Lewis:

Átomo central	azufre
Electrones de valencia del átomo central	6
3 átomos de F cada uno contribuye con 1 electrón:	3
1 átomo de nitrógeno terminal contribuye con 1 electrón en un enlace σ	1
Se restan dos por los dos electrones con que el azufre contribuye a los dos enlaces π	-2
Total	8
Dividiendo por 2 se obtienen los pares electrónicos	4
4 pares de electrones:	Geometría tetraédrica

Ejemplo 11.6.

Cálculo de la geometría molecular del anión perclorato, [ClO₄]⁻

Perclorato, [ClO₄]⁻

Estructura de Lewis:

Átomo central	cloro
Electrones de valencia del átomo central	7
4 átomos de oxígeno terminales cada uno contribuye con 1 electrón en los cuatro enlaces σ	4
Se restan cuatro por los cuatro electrones con que contribuye el cloro a los cuatro	-4

enlaces π (uno por cada uno):		
Se suma un electrón por la carga negativa ubicada sobre el cloro		1
Total		8
Dividiendo por 2 se obtienen los pares electrónicos		4
4 pares de electrones:		Geometría tetraédrica

Ejemplo 11.7.

Cálculo de la geometría molecular del anión etanoato (acetato), MeCO_2^-

Etanoato (acetato), MeCO_2^-

Estructura de Lewis:

Átomo central		carbono
Electrones de valencia del átomo central		4
1 grupo metilo contribuye con 1 electrón:		1
2 átomos de oxígeno terminales cada uno contribuye con 1 electrón en los dos enlaces σ :		2
Se restan dos por los dos electrones con que contribuye el carbono para los dos enlaces π		-2
Se suma un electrón por la carga negativa ubicada sobre el carbono		1
Total		6
Dividiendo por 2 se obtienen los pares electrónicos		3
3 pares de electrones:		Geometría trigonal

Cálculos para átomos centrales que teniendo menos de 8 electrones forman enlaces covalentes.

Una de las características de los átomos que tienen menos de 8 electrones de valencia es la de aceptar pares de electrones libres de otros átomos. Una especie química capaz de aceptar pares de electrones de otra para completar su octeto se llama *ácido de Lewis*. Las especies que aportan pares de electrones para formar un enlace covalente (dativo o coordinado) se llaman *bases de Lewis*.

Un ejemplo típico de ácido de Lewis lo constituye el trifluoruro de boro (BF_3) en el que el boro completa sólo 6 electrones de valencia



El amoníaco tiene un par de electrones libres



Por lo tanto, el amoníaco es una base de Lewis y reacciona con el BF_3 mediante un enlace covalente dativo. El producto de la reacción se suele escribir como $\text{H}_3\text{N}\text{O}\text{BF}_3$. En este compuesto hay dos átomos centrales N y B. Para establecer la geometría molecular de especies con más de un átomo central, se requiere efectuar los cálculos para cada uno.

Ejemplo 11.8.

Cálculo de la geometría molecular del $\text{H}_3\text{N}\text{O}\text{BF}_3$



Estructura de Lewis:

Átomo central

boro

Electrones de valencia del átomo central

3

3 átomos de flúor, cada uno contribuye con 1 electrón:

3

NH_3 dona 2 electrones en un enlace covalente dativo:

2

Total

8

Dividiendo por 2 se obtienen los **pares electrónicos**

4

4 pares de electrones:

Geometría tetraédrica

Átomo central

Nitrógeno

Electrones de valencia del átomo central

5

3 átomos de hidrógeno cada uno contribuye con 1 electrón:

3

El BF_3 dona 0 electrones al enlace covalente dativo

0

Total

8

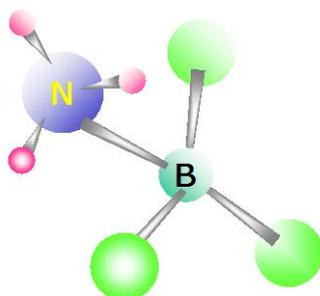
Dividiendo por 2 se obtienen los **pares electrónicos**

4

4 pares de electrones:

Geometría tetraédrica

La estructura especial del $\text{H}_3\text{N}\text{O}\text{BF}_3$ puede representarse



Cálculos en los que el átomo central tiene un número impar de electrones de valencia

Ciertas moléculas y radicales libres se caracterizan por tener un número impar de electrones de valencia. En estos casos se cuentan los electrones de a pares y el electrón célibe ocupará, él solo, una posición geométrica. Esto es, una de las posiciones de la estructura geométrica será ocupada por *medio par*. En esta posición la distribución espacial es menor que cuando hay un par, lo que aumenta los ángulos de enlace de los átomos vecinos.

Ejemplo 11.9.

Cálculo de la geometría molecular del dióxido de nitrógeno (NO₂)

Dióxido de nitrógeno, NO₂

Estructura de Lewis:

Átomo central	nitrógeno
Electrones de valencia del átomo central	5
2 átomos de oxígeno terminales cada uno contribuye con 1 electrón en los dos enlaces σ :	2
Se restan dos por los dos electrones con que contribuye el nitrógeno para los dos enlaces π :	-2
Total	6
Dividiendo por 2 se obtienen los pares electrónicos	2^{1/2}
2^{1/2} pares de electrones:	Geometría trigonal

Como solo hay medio par libre, su distribución espacial es menor por lo que el ángulo O—N—O es de 134,1°, algo mayor que el ángulo ideal de la geometría trigonal (120°).

La adición de un electrón al NO₂ produce el anión nitrito NO₂⁻. Este último electrón completa el par libre y esto comprime el ángulo O—N—O a 115°.

Geometría molecular en especies cuyo átomo central tiene más de 6 pares de electrones de valencia

Cuando el átomo central tiene más de seis pares de electrones de valencia, la determinación de la geometría molecular se complica. Así, cuando hay 7 pares, la geometría más probable suele ser la de una bipirámide pentagonal (Figura 11.13)

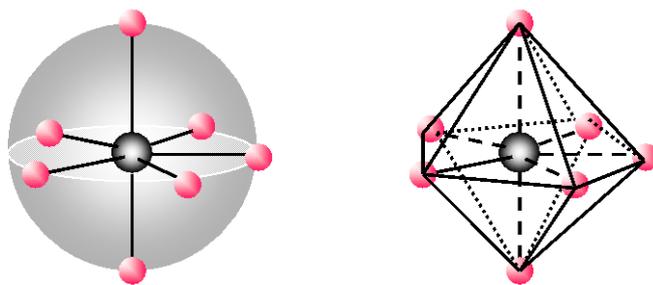


Figura 11.13. Representación de una geometría de bipirámide pentagonal con cinco pares en los vértices de un pentágono plano y dos pares de electrones libres en posiciones axiales.

Sin embargo, las repulsiones entre los átomos del pentágono pueden provocar que alguno de ellos quede fuera del plano tendiendo a una estructura del tipo octaédrica (Figura 11.14). En este caso, los ángulos en el plano ecuatorial pasan de 72° a 90°

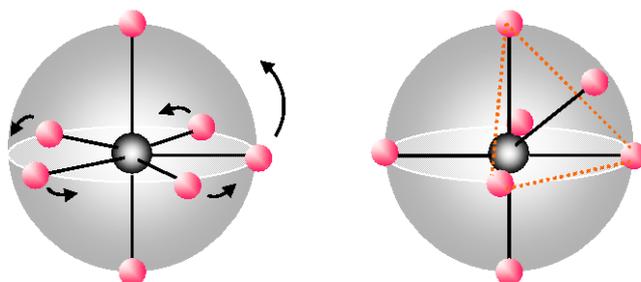


Figura 11.14. Conversión de estructura de bipirámide pentagonal a octaédrica (monocasquete)

El heptafluoruro de yodo IF_7 , es un buen ejemplo de geometría pentagonal bipiramidal. Un caso interesante lo constituye la molécula de XeF_6 . Las reglas de la *TREPEV* sugieren siete pares de electrones de valencia, seis enlazantes y uno libre. De hecho, el XeF_6 es bastante inestable y su estructura que se basa sobre un octaedro distorsionado se modifica con el tiempo. Cuando una especie modifica su estructura con el tiempo se dice que la misma es fluxional.

Con números de coordinación mayores la determinación de la estructura se complica aún más. La geometría idealizada para ocho pares de electrones se esquematiza en la Figura 11.15.

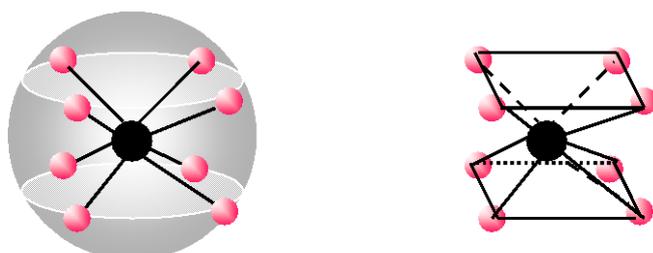


Figura 11.15. Representación de una geometría de antiprisma cuadrado para un átomo central con ocho pares de electrones de valencia.

Se ha propuesto que la geometría del anión $[\text{XeF}_8]^{2-}$ responde a esta estructura. Sin embargo, hay otras estructuras que confieren a la especie una energía similar.

Sistemas con átomos centrales que son elementos de transición

El método desarrollado más arriba funciona muy bien para los elementos de los grupos representativos pero no es muy apropiado para átomos centrales que sean elementos de transición. El problema se debe a que, en los elementos de transición, los pares libres no ocupan volúmenes direccionales de la misma manera que los hacen los de los grupos representativos.

En los elementos de transición se pueden llegar a encontrar hasta 22 electrones de valencia que, sin embargo, tienen geometría octaédrica. Los primeros 12 electrones se usan para unir seis "ligandos" los electrones 13 al 22, en general son electrones "d", no afectan demasiado el contorno de la estructura octaédrica.

Una manera práctica de establecer la geometría consiste en contar los ligandos y ubicarlos alrededor del átomo central lo más alejados posibles unos de otros. Seis ligando adoptarán la estructura octaédrica, cinco ligandos una configuración trigonal bipyramidal y cuatro una configuración tetraédrica.

Sin embargo, hay excepciones. Hay un grupo importante de compuestos con el átomo central que tiene 8 electrones "d". Estos tienen cuatro ligandos y suelen formar complejos con estructura plana cuadrada. Otros complejos que carecen de electrones d y tienen 6 ligandos adquieren estructuras trigonales prismáticas en lugar de octaédricas.

Bibliografía

Gillespie, R. J. – Hargittai, (1991): *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Allyn & Bacon. New York.

Gillespie, R. J. – Popelier, P. L. A., (2001): *Chemical Bonding and Molecular Geometry: from Lewis to Electron Densities*. Oxford University Press. London.

Winter, M. J., (1994): *Chemical Bonding* Oxford University Press, Oxford.

James E. Huheey, J. E. – Keiter, E. A, – Keiter, R. L., (1993): *Inorganic Chemistry; principles of structure and reactivity*. Harper Collins College Publishers. New York.

CUESTIONARIO

11.1. La fórmula del yoduro de berilio es BeI_2 . Sobre la base de las respectivas electronegatividades establezca qué tipo de unión se verifica y cuál es su geometría molecular.

11.2. En la molécula de metano (CH_4) no hay pares de electrones libres y el momento bipolar de la molécula es cero.Cuál es su geometría molecular.

11.3. Sobre la base de las configuraciones electrónicas, establezca la geometría molecular del amoníaco (NH_3).

11.4. ¿Cuál es la geometría molecular del PCl_5 gaseoso?

11.5. ¿Cuál es la geometría molecular del NO_2 ?

11.6. ¿Qué geometría molecular se verifica cuando en un compuesto covalente hay 3 pares de electrones compartidos? Suministre un ejemplo.

11.7. ¿Qué geometría molecular se verifica en una molécula en la que hay 6 pares de electrones compartidos?

XII COMPUESTOS QUÍMICOS

12.1.- Introducción.

A pesar del gran número de compuestos químicos que se conocen, se los puede agrupar en familias teniendo en cuenta la similitud de su composición y sus propiedades generales.

La clasificación más general comprende dos grandes grupos:

- ◆ Los compuestos orgánicos. En estas sustancias los átomos de carbono están unidos a átomos de hidrógeno. Suelen contener también otros elementos como el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, el fósforo, etc.
- ◆ Los compuestos inorgánicos. Son todos los demás.

En nuestro curso nos ocuparemos de éstos últimos y, entre ellos, sólo de algunas familias de compuestos.

Los compuestos inorgánicos pueden formar moléculas, como en el caso de HCl, H₂O, SO₂, H₂S, HBr, etc. o agregados cristalinos como el NaCl, Na₂SO₄, K₂O, Al₂O₃, etc. Tanto entre los compuestos inorgánicos que forman moléculas como en los que forman agregados cristalinos, se distinguen:

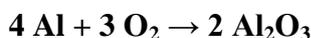
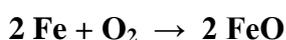
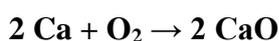
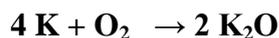
- ◆ *Compuestos binarios*. Son aquellos cuyas moléculas están formadas por dos elementos o en cuyos cristales hay dos clases de iones en (por ejemplo NaCl, CaO, MgS, etc.)
- ◆ *Compuestos ternarios*. Son aquellos cuyas moléculas están formadas por tres elementos distintos o en cuyos cristales hay tres clases de iones diferentes (por ejemplo NaOH, H₂SO₄, HClO, etc.)
- ◆ *Compuestos cuaternarios*. Son aquellos cuyas moléculas están formadas por cuatro elementos distintos (por ejemplo HSO₃Cl) o en cuyos cristales hay cuatro clases de elementos (por ejemplo NaHCO₃, CaHPO₄, etc.)

Existen sustancias inorgánicas formadas por más de cuatro elementos. Su estudio escapa al contenido de este capítulo.

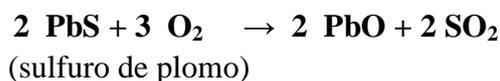
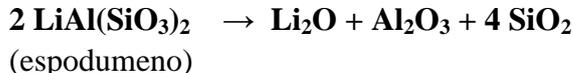
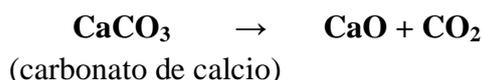
12.2.- Compuestos binarios.

12.2.a.- Óxidos básicos.

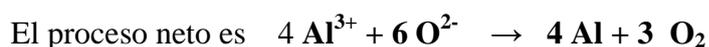
En los llamados óxidos básicos se encuentran combinados un elemento de carácter metálico con oxígeno. Dado que los metales tienen bajas electronegatividades y el oxígeno tiene una electronegatividad bastante alta, estos compuestos son predominantemente iónicos. Se los puede obtener por síntesis directa



etc., o mediante otras reacciones. Por ejemplo



Los óxidos básicos son todos sólidos a temperatura ambiente y tienen, en general, puntos de fusión bastante altos. Forman estructuras cristalinas definidas que dependen fundamentalmente de los tamaños relativos de los iones y de sus cargas eléctricas. Al estado sólido, son malos conductores del calor y la electricidad. Sin embargo, cuando funden, los iones se separan y tienen cierta movilidad. Si se establece un campo eléctrico en un óxido básico al estado líquido, los iones de cada especie se mueven hacia los electrodos de carga opuesta. En el electrodo positivo (llamado *ánodo*) se descargan los aniones y en el negativo (llamado *cátodo*) se cargan los cationes. Este proceso se utiliza, por ejemplo, para obtener aluminio a partir del trióxido de dialuminio.



El aluminio (líquido) se separa del recinto donde se realiza el proceso y el oxígeno reacciona con el electrodo de grafito (carbono) según

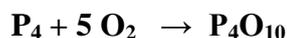


Los óxidos básicos son, en general, poco solubles en agua excepto si reaccionan químicamente con este líquido.

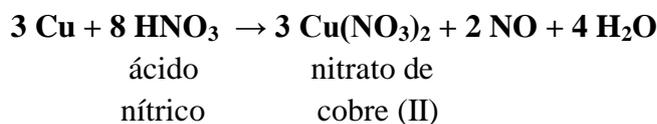
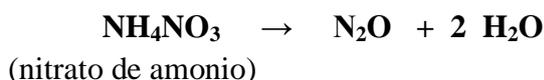
Debemos mencionar que aún perdura una nomenclatura antigua para los óxidos cuando el elemento metálico en ellos se encuentra con dos valencias diferentes. El óxido en el cual el elemento metálico tiene la menor valencia se indica mediante el sufijo *oso* y el óxido en el cual el elemento metálico tiene la valencia mayor se indica mediante el sufijo *ico*. Por ejemplo, se conocen dos óxidos de mercurio: Hg_2O llamado antiguamente óxido mercurioso y el HgO llamado óxido mercúrico.

12.2.b.- Óxidos ácidos.

Los óxidos ácidos son compuestos binarios formados por un no metal y oxígeno. Como los no metales tienen electronegatividades relativamente altas, sus combinaciones con oxígeno son predominantemente covalentes. Se los puede obtener por síntesis directa

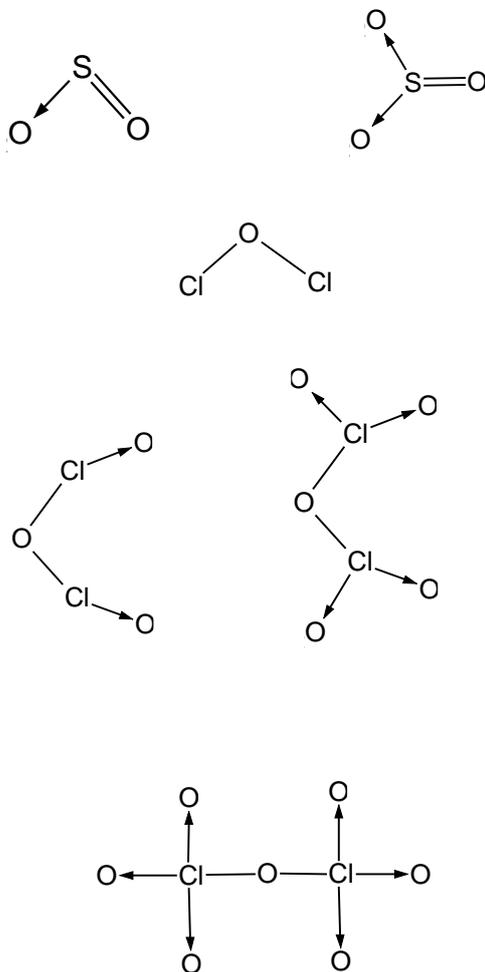


etc., o mediante otras reacciones, por ejemplo:



A temperatura ambiente, los óxidos ácidos pueden encontrarse al estado sólido formando cristales covalentes, — como el caso del SiO_2 — y cristales moleculares, — como el en el caso del P_4O_{10} o el N_2O_2 — en los que las moléculas se mantienen unidas en las estructuras cristalinas por fuerzas de van der Waals. Algunos óxidos ácidos — como el SO_3 — son líquidos a temperatura ambiente y muchos — como el CO_2 , el N_2O , el NO , el SO_2 , — son gases en esas condiciones. Estos óxidos son, en general, malos conductores del calor y de la electricidad.

Es bastante común que en las moléculas de los óxidos ácidos existan, además de uniones covalentes, uniones covalentes dativas. Esto da lugar a que el oxígeno forme diversos óxidos con un mismo elemento. Por ejemplo



12.2.c.- Óxidos anfóteros.

Algunos elementos metálicos de transición y de los grupos 13, 14 y 15 tienen electronegatividades tales que la diferencia de esos valores con la del oxígeno corresponde a un porcentaje de carácter iónico del 40 – 60%. Eso hace que esos óxidos se comporten a veces como básicos y otras como ácidos dependiendo del medio en el cual se encuentren. Se los llama, en general, óxidos anfóteros.

12.2.d. Hidruros no metálicos

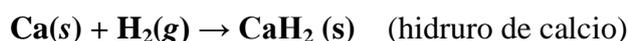
Los hidruros no metálicos son compuestos formados por la combinación de un no metal con hidrógeno. En la sección 5.8 del Capítulo V, hemos dado las reglas de nomenclatura para estas sustancias.

Todos los hidruros de no metales forman moléculas discretas y son gaseosos a temperatura ambiente.

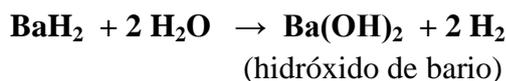
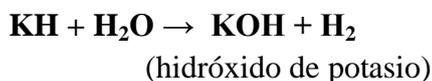
12.2e.- Hidruros metálicos.

Como su nombre lo indica, los hidruros metálicos son compuestos binarios formados por un metal e hidrógeno.

Los metales de los grupos 1 y algunos del grupo 2 — Ca, Sr y Ba — forman hidruros iónicos por síntesis directa. El proceso se lleva a cabo por calentamiento a alta temperatura en ausencia de aire

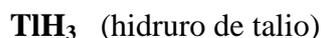
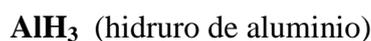


Todos los hidruros iónicos son sólidos de alto punto de fusión en los que el metal tiene carga positiva y el hidrógeno se encuentra como anión H^- . Son compuestos altamente reactivos, especialmente con agua. La reacción con agua forma compuestos llamados hidróxidos y libera hidrógeno molecular.



La diferencia de electronegatividades entre el hidrógeno y los metales del grupo 13, es menor que 1,7. Por lo tanto estos elementos forman hidruros que se llaman hidruros covalentes.

Se los obtiene por reacciones especiales y se nombran como los hidruros iónicos:



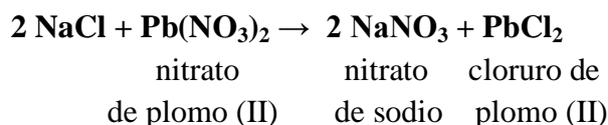
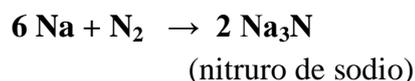
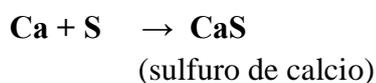
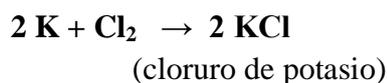
Se conocen también hidruros de los metales de transición que responden a diversas fórmulas y que se los nombra anteponiendo “hidruro de” al nombre del elemento.

12.2.f.- Sales binarias.

Las sales binarias son compuestos formados por un elemento metálico y uno no metálico. Dado que los metales tienen bajas electronegatividades y los no metales tienen electronegatividades más altas, estos compuestos son, predominantemente, iónicos. Por lo tanto, también puede decirse que

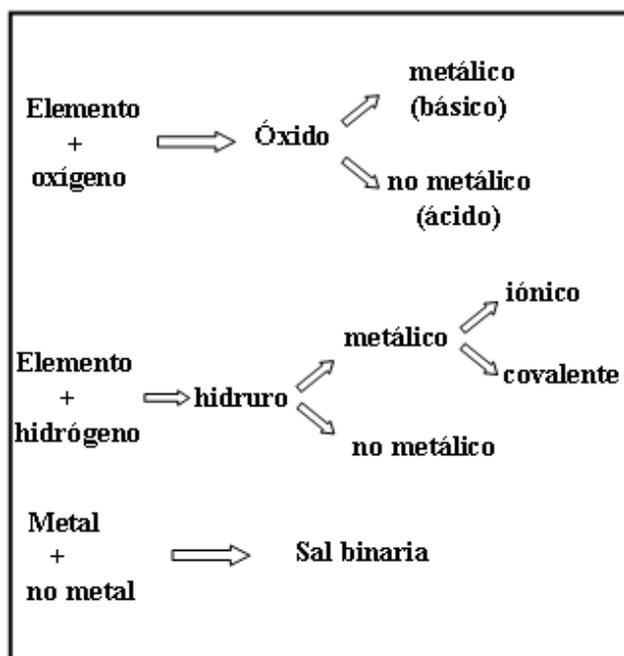
Una sal binaria es un compuesto formado por un catión simple (distinto de H^+) y un anión simple (distinto de HO^- u O_2^-)

Se los puede obtener por síntesis total o por otros métodos



Las sales binarias son todas sólidas a temperatura ambiente.

En resumen, la obtención de compuestos binarios por síntesis completa puede esquematizarse en el siguiente cuadro

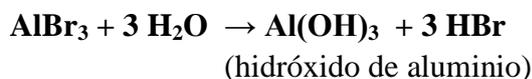
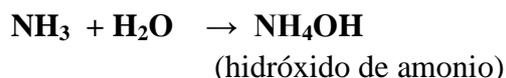
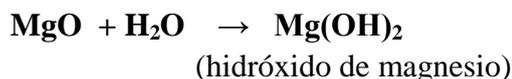
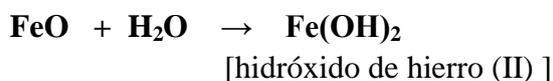
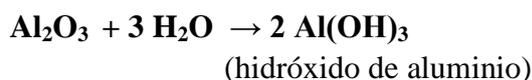
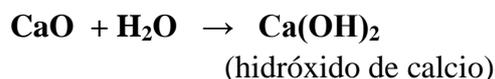
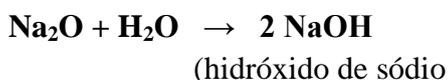


12.3.- Compuestos ternarios.

Los compuestos ternarios son aquellos que están formados por tres elementos. Entre la gran variedad de ellos, mencionaremos, en primer lugar a los que están formados por oxígeno, hidrógeno y otro elemento.

12.3.a.- Hidróxidos.

Los hidróxidos son compuestos en los que se encuentra el ión hidróxido OH⁻ unido a un catión metálico simple y, en algunos casos, a un catión complejo como el NH₄⁺. Se los puede obtener por reacción de los óxidos básicos con agua o de otros métodos



Si bien se puede nombrar a los hidróxidos utilizando de nomenclatura estequiométrica, por ejemplo, Ba(OH)₂: dihidróxido de bario, cuando el catión actúa con una única valencia se omite el prefijo. En el caso de elementos polivalentes se emplean los numerales de Stock. Por ejemplo: Fe(OH)₂: hidróxido de hierro (II); Fe(OH)₃: hidróxido de hierro (III)

Los hidróxidos que se pueden aislar al estado de alta pureza son sólidos a temperatura ambiente. El hidróxido de amonio no puede aislarse ya que se descompone dando amoníaco (NH₃) y agua según:



Una descomposición similar ocurre con algunos otros hidróxidos.

Los hidróxidos del grupo 1 y el hidróxido de amonio, son muy solubles en agua. Los del grupo 2, son menos solubles. Los hidróxidos de los metales de transición son, en general, muy poco solubles.

Las soluciones de hidróxidos son cáusticas, el contacto prolongado de esas soluciones puede producir lesiones cutáneas de distinta gravedad. Son resbaladizas al tacto, como si fueran soluciones jabonosas. Su causticidad ha llevado a darle nombres comunes a algunos de ellos, por ejemplo, el hidróxido de sodio se llama vulgarmente “soda cáustica”, el hidróxido de potasio se conoce como “potasa cáustica”, etc.

La gran mayoría de los hidróxidos tienen carácter alcalino (o básico) y en concentraciones apropiadas pueden neutralizar la acidez de un medio. Existe en el mercado una gran variedad de indicadores de la acidez o basicidad de un medio, se los llama “indicadores ácido – base”. El que se conoce desde más antiguo es la tintura de tornasol. Este material es un colorante que se extrae de ciertos líquenes, normalmente del género *Variolaria*, y que se utiliza en química para determinar la presencia de ácidos y bases en una solución. Para indicar la presencia de un ácido o una base, se utilizan tiras de papel impregnadas en una solución de tornasol azul o rojo, o pequeñas cantidades de la misma solución; los ácidos colorean de rojo el tornasol azul, y las bases colorean de azul al tornasol rojo.

12.3.b.- Oxoácidos.

Los oxoácidos son compuestos ternarios formados por oxígeno, hidrógeno y otro elemento (metálico o no metálico) pero a diferencia de los hidróxidos no tienen iones hidróxidos sino que en solución acuosa liberan iones hidrógeno H^+ los que son capturados por moléculas de agua para formar iones H_3O^+ .

La fórmula general de los oxoácidos es



Donde E es un no metal o un algún metal de transición.

Los oxoácidos más comunes se distinguen por nombres propios, Así el compuesto H_2SO_4 se conoce como ácido sulfúrico, el HNO_3 se conoce como ácido nítrico, el HCl_2O se llama ácido cloroso, etc. La I.U.P.A.C. admite el uso de la nomenclatura tradicional que, cuando el elemento central puede actuar con dos valencias diferentes los nombres de los ácidos terminan en “oso” o “ico”. Por ejemplo



En algunos casos puede haber 4 oxoácidos distintos del mismo elemento. Entonces, al nombre del oxoácido en el cual el elemento actúa con la menor valencia se le antepone el prefijo “hipo” y aquel en el cual el elemento actúa con la mayor valencia se le antepone el prefijo “per”. Por ejemplo

HClO ácido hipocloroso

HClO₂ ácido cloroso

HClO₃ ácido clórico

HClO₄ ácido perclórico

12.3.b.1.- Oxoácidos del grupo 16 (sub-grupo VI A).

Los oxoácidos del azufre más frecuentes son dos:

H₂SO₄ ácido sulfúrico

H₂SO₃ ácido sulfuroso

Además se conoce una variedad de ácidos del azufre, algunos de los cuales solo son estables en solución acuosa. Otros son “ácidos hipotéticos” ya que no se los conoce como ácidos sino que lo que existe son compuestos derivados de ellos.

H₂SO₂ ácido sulfoxílico

H₂S₂O₄ ácido ditionoso

H₂S₂O₅ ácido disulfuroso

H₂S₂O₆ ácido ditiónico

H₂S₂O₇ ácido disulfúrico

Los oxoácidos del selenio se parecen bastante a los del azufre. Se conocen tres de ellos

H₂SeO₃ ácido selenioso

H₂SeO₄ ácido selénico

H₂Se₂O₇ ácido diselénico

Del telurio se conocen dos oxoácidos

H₂TeO₃ ácido teluroso

H₆TeO₆ ácido ortotelúrico

12.3.b.2.- Oxoácidos del grupo 15 (sub – grupo VA).

Los oxoácidos más importantes del nitrógeno son

HNO₂ ácido nitroso

HNO₃ ácido nítrico

Se conocen otros dos, pero son menos frecuentes

H₂N₂O₂ ácido hiponitroso

H₂NO₂ ácido nitroxílico

Los oxoácidos más importantes del fósforo son

H₃PO₃ ácido fosfónico (antes: ácido fosforoso)

H₃PO₄ ácido fosfórico

Se conocen otros, pero son menos frecuentes

HPH₂O₂ ácido fosfínico

H₂P₂H₂O₅ ácido difosfónico

H₄P₂O₆ ácido hipofosfórico

(HPO₃)_n ácidos polimetafosfóricos

H₄P₂O₇ ácido difosfórico

H₅P₃O₁₀ ácido trifosfórico

(H_{n+2}P_nO_{3n+1}) ácidos polifosfóricos

Los oxoácidos del arsénico son:

H₃AsO₃ ácido arsenioso

H₃AsO₄ ácido arsénico

12.3.b.3.- Oxoácidos del carbono y el silicio.

Si bien hay una infinidad de ácidos orgánicos del carbono, hay uno solo que es inorgánico



El ácido más sencillo del silicio es

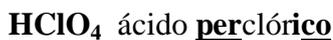
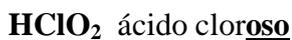
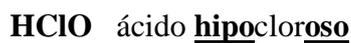


Existen otros que resultan de la condensación de varias unidades de ácido ortosilícico.

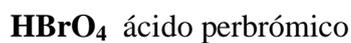
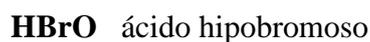


12.3.b.4.- Oxoácidos del grupo 17 (sub-grupo VII A).

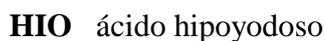
Los oxoácidos del cloro son:



Los oxoácidos del bromo son:



Los oxoácidos del yodo son:



No se conocen oxoácidos del flúor

12.3.b.5.- Oxoácidos del boro.

El oxoácido más sencillo del boro es



Existen otros que resultan de la condensación de varias unidades de ácido ortobórico

**12.3.b.6.- Oxoácidos de los metales de transición.**

Muchos de los oxoácidos de los metales de transición sólo son estables en solución acuosa y no pueden aislarse al estado puro. En cambio, sus derivados son estables al estado puro.

$\mathbf{H_2MnO_4}$	ácido mangánico
$\mathbf{HMnO_4}$	ácido permangánico
$\mathbf{H_2TcO_4}$	ácido tecnético
$\mathbf{HTcO_4}$	ácido pertecnético
$\mathbf{H_2ReO_4}$	ácido rénico
$\mathbf{HReO_4}$	ácido perrénico
$\mathbf{H_2CrO_4}$	ácido crómico
$\mathbf{H_2Cr_2O_7}$	ácido dicrómico
$\mathbf{H_2MoO_4}$	ácido molíbdico
$\mathbf{H_6Mo_7O_{24}}$	ácido heptamolíbdico
$\mathbf{H_2WO_4}$	ácido wolfrámico
$\mathbf{H_{10}W_{12}O_{41}}$	ácido dodecawolfrámico
$\mathbf{HVO_3}$	ácido metavanádico
$\mathbf{H_3VO_4}$	ácido ortovanádico
$\mathbf{H_3V_3O_9}$	ácido trivanádico
$\mathbf{H_8V_{10}O_{28}}$	ácido decavanádico
$\mathbf{H_8Nb_6O_{19}}$	ácido hexanióbico
$\mathbf{H_8Ta_6O_{19}}$	ácido hexatantálico

12.3.c.- Obtención de oxoácidos a partir de óxidos ácidos.

Uno de los métodos de obtención de oxoácidos más comunes consiste en la reacción de un óxido ácido con agua. Algunos ejemplos son:





12.3.d.- Nomenclatura estequiométrica de los oxoácidos.

Hasta ahora, para nombrar a los oxoácidos, hemos utilizado la nomenclatura tradicional (que está admitida por la I.U.P.A.C.). También se puede utilizar la nomenclatura estequiométrica, la que presenta la ventaja de permitir escribir la fórmula con sólo mencionar el nombre. En esta forma de nombrar a los oxoácidos, la presencia de oxígeno se indica mediante la sílaba oxo y si hay más de un átomo de oxígeno, la cantidad se indica mediante el prefijo griego correspondiente, di, tri, tetra, penta, etc. La cantidad de átomos de hidrógeno se indica también de la manera usual, es decir, mediante el prefijo griego correspondiente y a la raíz del nombre del tercer elemento se le agrega el sufijo ato. Por ejemplo:

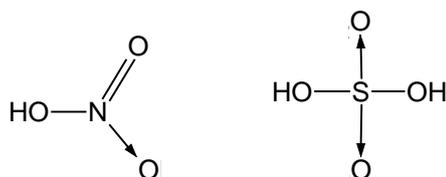
H₂SO₄	tetraoxosulfato de dihidrógeno
H₂SO₃	trioxosulfato de dihidrógeno
H₂S₂O₄	tetraoxodisulfato de dihidrógeno
H₂SeO₃	trioxoseleniato de dihidrógeno
HNO₂	dioxonitrato de hidrógeno
HNO₃	trioxonitrato de hidrógeno
H₃PO₃	trioxofosfato de trihidrógeno
H₃PO₄	tetraoxofosfato de trihidrógeno
H₃AsO₃	trioxoarseniato de trihidrógeno
H₂CO₃	trioxocarbonato de dihidrógeno
H₂SiO₃	trioxosilicato de dihidrógeno
HClO	oxoclorato de hidrógeno
HIO₄	tetraoxoyodato de hidrógeno

H_2CrO_4	tetraoxocromato de dihidrógeno
H_2WO_4	tetraoxowolframato de dihidrógeno
HVO_3	trioxovanadato de hidrógeno
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	heptaoxicromato de dihidrógeno
H_2MnO_4	tetraoxomanganato de dihidrógeno
H_3BO_3	trioxoborato de trihidrógeno
$\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$	tetraoxoborato de dihidrógeno

Además de la nomenclatura estequiométrica, se admite el uso de la nomenclatura de Stock. Nos referiremos a ella, más adelante, luego de definir el concepto de “número de oxidación”.

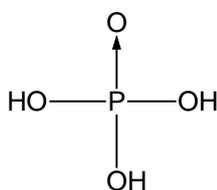
12.3.e.- Propiedades de los oxoácidos.

Los oxoácidos son compuestos en los que se verifican enlaces covalentes polares y dativos. Por ejemplo



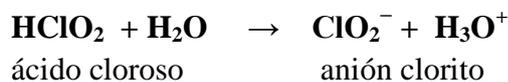
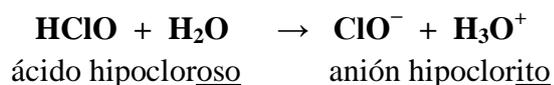
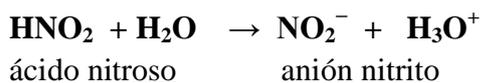
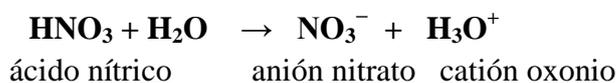
Ácido nítrico

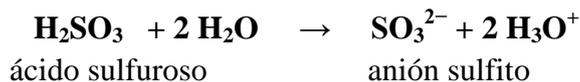
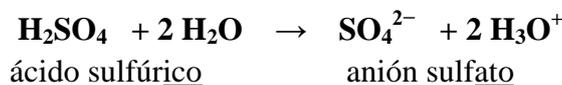
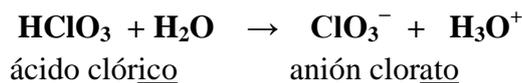
Ácido sulfúrico



Ácido fosfórico

Prácticamente todos son líquidos a temperatura ambiente. Sus solubilidades en agua se deben a la capacidad de cederle uno o más iones hidrógeno al agua.



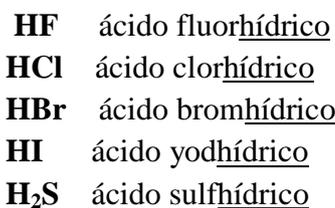


Observamos que si el nombre del ácido termina en *ico* el nombre del anión resultante termina en *ato*. Si el nombre del ácido termina en *oso* el nombre del anión termina en *ito*.

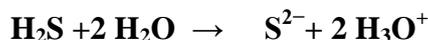
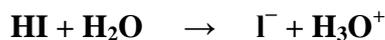
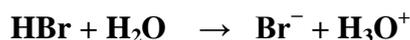
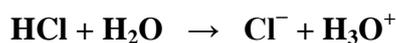
12.4.- Hidrácidos binarios.

Los hidrácidos binarios son hidruros binarios de no metales que en solución acuosa liberan iones hidrógeno H^+ los que son capturados por moléculas de agua para formar iones H_3O^+ .

Los hidrácidos binarios más importantes son los derivados de los halógenos: HF, HCl, HBr, HI y del azufre. Sus soluciones acuosas se nombran



Al estado puro son todos compuestos covalentes. En condiciones ambientales son gases de olores penetrantes y bastante tóxicos. En agua se disocian según



12.5.- Número de oxidación.

Si consideramos una sustancia como el cloruro de sodio NaCl, sabemos que la misma es una sustancia iónica formada por aniones cloruro, Cl^- y cationes sodio, Na^+ . Pero en los compuestos covalentes no se le puede asignar carga eléctrica definida a ninguno de los átomos que forman la molécula, a pesar que la distribución de la carga eléctrica no es uniforme. Para poder explicar los procesos de oxidación, especialmente de compuestos covalentes, se ha recurrido a la asignación de una suerte de “carga formal” a los elementos que forman los compuestos.

El número de oxidación (también llamado estado de oxidación) se refiere al número de cargas que tendría un nucleido o un agregado de nucleidos en una molécula (o en un compuesto iónico) si cada uno de ellos fuese un ion.

Las siguientes reglas ayudan en la asignación del número de oxidación de los elementos.

1. En las sustancias simples, se le asigna a cada átomo un número de oxidación de cero. Así, cada átomo en H_2 , Br_2 , Na, Be, Xe, O_2 , P_4 y S_8 , tiene el mismo número de oxidación: cero.

2. Para los iones formados de un solo nucleido, el número de oxidación es igual a la carga del ion. Así, Li^+ tiene un número de oxidación de +1; el ion Ba^{2+} , +2; +3: el ion Fe^{3+} , -1 el I^- ; -2 el O^{2-} , etc. En sus compuestos, todos los metales alcalinos tienen un número de oxidación +1 y todos los metales alcalinotérreos tienen un número de oxidación +2. El aluminio tiene un número de oxidación +3 en todos sus compuestos.

3. El número de oxidación del oxígeno en la mayoría de los compuestos (por ejemplo, MgO y H_2O) es -2, pero en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y en el ion peróxido (O_2^{2-}) su número de oxidación es -1.

4. El número de oxidación del hidrógeno es +1, excepto cuando está enlazado a *metales* en compuestos *binarios* (esto es, compuestos que contienen dos elementos) en los que es -1. Por ejemplo, en LiH, NaH y CaH_2 , su número de oxidación es -1.

5. El flúor tiene un número de oxidación de -1 en todos sus compuestos. Los otros halógenos (Cl, Br y I) tienen números de oxidación negativos cuando se presentan como iones haluro en los compuestos. Cuando se combinan con el oxígeno, por ejemplo en oxoácidos y oxoaniones, tienen números de oxidación positivos.

6. En una molécula neutra, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser cero. En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación de todos sus elementos debe igualar la carga neta del ion. Por ejemplo, en el ion amonio, NH_4^+ el número de oxidación del N es -3 y el del H es +1. Así, la suma de los números de oxidación es $-3 + 4 \times (+1) = +1$, que es igual a la carga neta del ion.

Problema 12.1.

Asignar números de oxidación a cada uno de los elementos en los siguientes compuestos y ion:

a) Li_2O ; b) PF_3 ; c) NO_3^- ; d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Solución

a) Por la regla 2 se encuentra que el litio tiene un número de oxidación de +1 (Li^+) y el oxígeno un número de oxidación de -2 (O^{2-}).

b) Por la regla 5 se encuentra que el flúor tiene un número de oxidación de -1 , de modo que el P debe tener un número de oxidación de $+3$.

c) Ésta es la fórmula del ion nitrato y debe tener un número de oxidación neto de -1 . Como el oxígeno tiene un número de oxidación de -2 , el número de oxidación del nitrógeno (identificado como x) está dado por

$$-1 = x + 3(-2)$$

o

$$x = +5$$

d) de la regla 6, se deduce que la suma de los números de oxidación en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ debe ser -2 . La regla 3 establece que el número de oxidación del O es -2 , así que todo lo que resta es determinar el número de oxidación del Cr, que indicaremos con y . La suma de los números de oxidación en el ion es

$$-2 = 2y + 7(-2)$$

Por lo que

$$y = +6$$

12.6.- Nomenclatura sistemática de Stock para los oxoácidos.

La nomenclatura sistemática de Stock difiere de la estequiométrica en que no se usan los prefijos para indicar la cantidad de átomos de oxígeno y de hidrógeno sino que sólo se indica el índice de oxidación (entre paréntesis y con números romanos) del elemento no metálico o de transición presente en la molécula. Por ejemplo:

HNO_3 oxonitrato (V) de hidrógeno

H_2SO_3 oxosulfato (IV) de hidrógeno

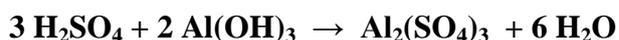
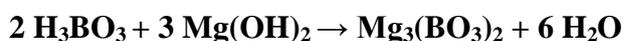
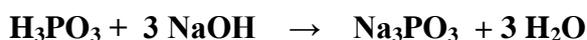
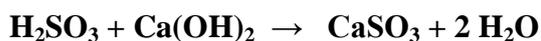
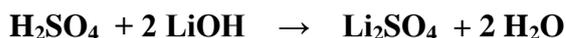
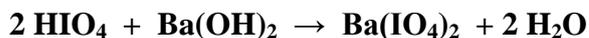
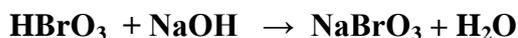
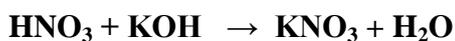
H₂SO₄	oxosulfato (VI) de hidrógeno
H₃PO₄	oxofosfato (V) de hidrógeno
HClO₃	oxoclorato (V) de hidrógeno
HIO₄	oxoyodato (VII) de hidrógeno
H₃BO₃	oxoborato (III) de hidrógeno
HBrO	oxobromato (I) de hidrógeno
H₂CO₃	oxocarbonato (IV) de hidrógeno

12.7.- Oxosales.

Las oxosales son compuestos iónicos en los que el anión proviene de un oxoácido. Por ejemplo

Fórmula mínima	Nombre tradicional	Nombre estequiométrico	Fórmula iónica
KNO₃	nitrate de potasio	trioxonitrato de potasio	K⁺ NO₃⁻
NaNO₂	nitrito de sodio	dioxonitrato de sodio	Na⁺ NO₂⁻
KClO₃	clorato de potasio	trioxoclorato de potasio	K⁺ ClO₃⁻
CaSO₃	sulfito de calcio	trioxosulfato de calcio	Ca²⁺ SO₃²⁻
Li₂CO₃	carbonato de litio	trioxocarbonato de dilithio	2Li⁺ CO₃²⁻
K₂SO₄	sulfato de potasio	tetraoxosulfato de dipotasio	2 K⁺ SO₄²⁻

Uno de los métodos de obtención de las oxosales consiste en la reacción de un oxoácido con un hidróxido. Por ejemplo



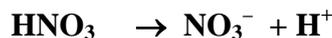
Este proceso es una de las formas de la llamada *neutralización*. Observamos que

*En este tipo de reacciones, la neutralización consiste en la reacción de un ácido (oxoácido o hidrácido) con un hidróxido para dar una sal y agua.*¹



Si bien los ácidos son compuestos covalentes, tienen la propiedad de disociarse en agua cediendo alguno o todos los átomos de hidrógeno como iones H^+ al agua o a otras especies presentes en el agua. Si en el medio hay solamente agua la disociación ocurre tal como hemos mencionado anteriormente. Pero si hay un hidróxido, como este se disocia dando cationes e iones hidróxido (HO^-), los iones hidrógeno, H^+ , del ácido se combinan con los iones HO^- del hidróxido para formar el agua. Analicemos, como ejemplo, la neutralización del ácido nítrico con hidróxido de sodio en medio acuoso.

El ácido nítrico se disocia en el medio dando



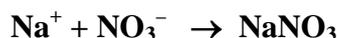
El hidróxido de sodio se disocia según



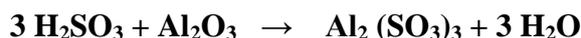
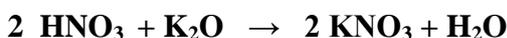
Cada ión H^+ se combina con un ión HO^- para formar agua



Los aniones nitrato y los cationes sodio, son solubles en agua. Pero formarán una sal si se evapora el agua de la solución

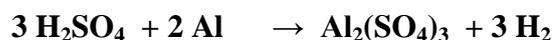
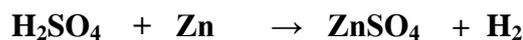
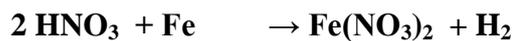


Las oxosales también se pueden obtener por reacción de oxoácidos con óxidos básicos

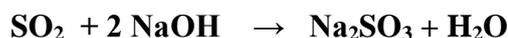
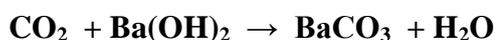


En muchos casos, las oxosales se pueden obtener por reacción directa de oxoácidos con un metal. En estos casos se libera hidrógeno gaseoso. Esta es una reacción de desplazamiento

¹ Existen otras formas de “neutralización” que mencionaremos más adelante.



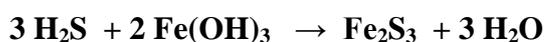
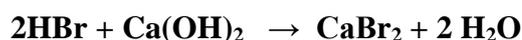
Algunas oxosales se pueden obtener por síntesis entre un óxido ácido y un óxido básico o un hidróxido



Estos procesos también suelen considerarse como formas de neutralización, aunque en ello no intervienen ácidos.

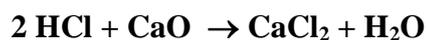
12.8.- Sales derivadas de hidrácidos.

Los hidrácidos reaccionan con hidróxidos para dar sales y agua



Al igual que en el caso de los oxoácidos el agua se forma a partir de iones H^+ provenientes del ácido y de iones HO^- del hidróxido.

Los hidrácidos también reaccionan con óxidos básicos formando sales:



Este proceso también suele considerarse como forma de neutralización, aunque en él no interviene un hidróxido.

Los hidrácidos también reaccionan con algunos metales liberando hidrógeno



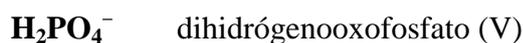
12.9.- Sales ácidas.

Los ácidos, como el H_2SO_4 , H_3BO_3 ; H_3PO_4 , que tienen más de un átomo de hidrógeno en sus moléculas se llaman, en general, ácidos polipróticos.

No siempre, en solución acuosa, los ácidos polipróticos liberan la totalidad de los átomos de hidrógeno de sus moléculas como iones H^+ , sino que en el agua quedan aniones derivados de estos ácidos que contienen átomos de hidrógeno. Son ejemplos de este tipo de aniones



Estos iones se nombran anteponiendo al nombre del oxoanión un prefijo que indique el número de átomos de hidrógeno en él presente: *hidrógeno*, *dihidrógeno*, *trihidrógeno*, etc., como ser

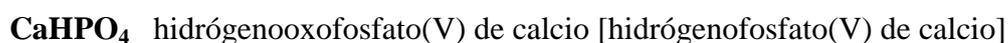


etc.

La I.U.P.A.C. autoriza incluso a omitir la sílaba “oxo” de esta nomenclatura. Por ejemplo: el HCO_3^- se puede nombrar hidrógeno carbonato (IV).

Las sales que presentan oxoaniones que contienen átomos de hidrógeno se llaman “sales ácidas”.

Las sales ácidas se nombran de manera similar a las oxosales. En primer lugar va el nombre del anión seguido de la preposición “de” y luego el nombre del catión. Por ejemplo:



Además de los tipos de compuestos químicos mencionados existen otros: óxidos dobles — como el tetraóxido doble de hierro (II)-dihierro (III), Fe_3O_4 —, hidróxidos dobles — como el hep-

taóxido de aluminio-dicalcio, $\text{AlCa}_2(\text{OH})_7$ —, sales dobles — como el nitrato (doble) de plata-potasio, $\text{AgK}(\text{NO}_3)_2$ —, sales triples — como el fosfato (triple) de potasio-litio-sodio, KLiNaPO_4 — oxisales — como el oxiclорuro de hierro (II)⁽²⁾ FeClO — hidroxisales — como el hidroxiclорuro de magnesio, $\text{MgCl}(\text{OH})$ — etc.

Además hay compuestos de adición, como las sales hidratadas ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), peróxidos (K_2O_2 , H_2O_2), superóxidos (KO_2 , BaO_4), peroxoácidos (H_2SO_5), etc.

El tratamiento de estos compuestos escapa por completo de los contenidos de este curso.

Bibliografía

Companion, A., (1979) *Chemical Bonding*, 2nd. Edition. McGraw-Hill. New York.

Pauling, L., (1965): *Uniones químicas*. Ed. Kapelusz. Buenos Aires.

Peterson, H. R., (1996); *Formulación y nomenclatura química inorgánica*. 16ª edición, EDUNSA. Barcelona.

⁽²⁾ El prefijo utilizado es *oxi*, no confundir con el prefijo *oxo* que se emplea en los oxoácidos y oxosales.

CUESTIONARIO

12. 1. ¿Cuál es la clasificación más general de los compuestos químicos?
12. 2. ¿A qué se llaman compuestos binarios? Mencione tres ejemplos.
12. 3. ¿Cómo se caracterizan los óxidos básicos? ¿Qué tipos de uniones se verifican en los mismos?
12. 4. Escriba las ecuaciones correspondientes a las síntesis completas de los óxidos de los elementos del grupo 2.
12. 5. ¿Cómo se caracterizan los óxidos ácidos? ¿Qué tipos de uniones se verifican en los mismos?
12. 6. ¿Cómo se caracterizan los óxidos anfóteros? ¿Con qué elementos se forman?
12. 7. ¿Qué tipo de unión se verifica en los hidruros no metálicos?
12. 8. Indique los nombres de las siguientes sustancias: H_2S , NH_3 , HBr , H_2Te , SbH_3 .
12. 9. Escriba las fórmulas de los compuestos que forma el hidrógeno con los elementos Ca, Sr y Ba. ¿Qué tipo de unión se verifica en los mismos?
12. 10. ¿Por qué los hidruros de los metales del grupo 13 son covalentes?
12. 11. ¿Qué son las sales binarias? ¿Cómo pueden obtenerse? ¿Por qué son todas sólidas a temperatura ambiente?
12. 12. ¿Qué son los hidróxidos? ¿Son ácidos o básicos? ¿Cómo detectaría ese carácter?
12. 13. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: hidróxido de cinc (II), hidróxido de plata (I), hidróxido de calcio, hidróxido de molibdeno (III)
12. 14. Como se nombran los siguientes compuestos: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{Ga}(\text{OH})_3$.
12. 15. ¿A qué se llama oxoácido? ¿Cuál es su diferencia con los hidróxidos?

12. 16. Escriba las fórmulas de Lewis para los siguientes ácidos: H_2CO_3 , HNO_2 , H_3PO_3 , H_2SO_3 , HBrO_3 .

12. 17. Escriba la ecuación correspondiente a la disociación de los siguientes ácidos: HBrO , H_2NO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, H_3BO_3 .

12. 18. Como se llaman los aniones de los ácidos: peryódico, arsenioso, clórico, ortotelúrico.

12. 19. Escriba la ecuación correspondiente a la neutralización completa del ácido nítrico con: (a) hidróxido de sodio (b) hidróxido de bario (c) hidróxido de aluminio.

12. 20. Escriba la ecuación correspondiente a la neutralización completa del ácido sulfúrico con (a) hidróxido de potasio (b) hidróxido de calcio (c) hidróxido de hierro (III)

12. 21. Escriba la ecuación correspondiente a la neutralización completa del oxofosfato (V) de hidrógeno con: (a) hidróxido de litio (b) hidróxido de estroncio (c) hidróxido de níquel (III)

12. 22. Escriba la ecuación correspondiente a la neutralización del ácido clorhídrico con (a) hidróxido de sodio (b) hidróxido de magnesio (c) hidróxido de molibdeno (III)

12. 23. Escriba la ecuación correspondiente a la reacción del ácido nítrico con (a) óxido de bario (b) calcio.

12. 24. Escriba la ecuación correspondiente a la reacción del ácido bromhídrico con (a) óxido de hierro (II), (b) magnesio.

12. 25. Determine el índice de oxidación del azufre en los siguientes compuestos: H_2S , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

12. 26. Determine el índice de oxidación del cloro en las siguientes especies: HCl , Cl_2O_3 , HClO_3 , ClO_4^- .

12. 27. Determine el índice de oxidación del nitrógeno en las siguientes especies: NH_3 , NO_2^- , N_2H_4 , KNO_3 , NO_2 , N_2O_5 .

12. 28. Indique los nombres sistemáticos de Stock de los siguientes compuestos: HMnO_4 , HClO_2 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2NO_2 , H_2SO_2 .

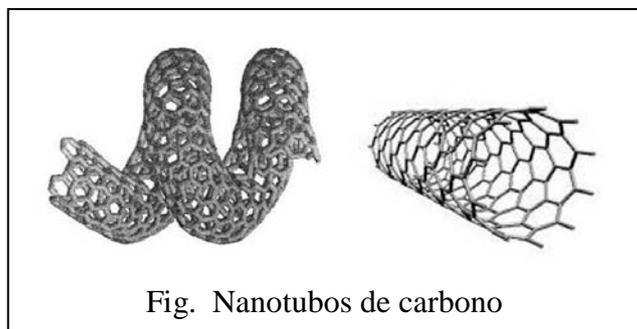
12. 29. Indique si las oxosales son sólidas, líquidas o gaseosas a temperatura ambiente. Justifique brevemente su respuesta.

12. 30. Indique los nombres sistemáticos de Stock de los siguientes compuestos: K_2SO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$, BaCO_3 , CdSO_3 , K_2SiO_3 .

12. 31. Indique los nombres sistemáticos de Stock de los siguientes compuestos: KCl , CaBr_2 , AlF_3 , BaS , CdS .

12. 32. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: hidrógenoseleniato(VI) de potasio, dihidrógenofosfato(III) de sodio, hidrógenosulfato(VI) de magnesio, hidrógenoborato de calcio.

NANOTUBOS DE CARBONO



El término "nanotubos de carbono" se aplica a una forma de estructura de la sustancia simple carbono, desarrollada a partir de la década de 1990, en la que las unidades elementales de seis átomos están enrolladas como formando un tubo cuyo diámetro es del orden de un nanómetro y cuya longitud alcanza varios milímetros.

Según el grado de enrollamiento y según la forma en que se lo procesa pueden obtenerse tubos de distintos diámetros, formando una monocapa, de pared única, o varios tubos concéntricos, dispuestos unos dentro de otros.

Los nanotubos de carbono se caracterizan por tener algunas propiedades físicas realmente notables. Tienen una resistencia a la tensión elevadísima y, según la intensidad y la dirección de aplicación de una fuerza, pueden comportarse como un resorte perfectamente elástico e inclusive girar alrededor de un eje como un cuerpo helicoidal. De acuerdo con el número de capas que los forman, sus diámetros y la torsión a la que estén sometidos pueden comportarse como semiconductores o superconductores. Tienen una elevadísima capacidad para transportar corriente eléctrica, algunos hasta $10^9 A cm^2$, mientras que un buen cobre electrolítico funde cuando alcanza los $10^6 A cm^2$. Se pueden hilar como fibras, siendo las más resistentes que se conocen en la actualidad.

Su conductividad térmica es altísima y son térmicamente muy estables.

En la actualidad, además de las distintas formas en que se los obtiene, se están estudiando sus combinaciones con nanotubos de silicio o de nitruro de boro, o con otras formas alotrópicas del carbono como el grafeno y los fullerenos.

Los procesos de obtención son muy sofisticados, por lo que requieren materiales purificados y procedimientos muy tecnificados. Así se los obtiene mediante un proceso llamado de "ablación láser" consistente en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor. También se emplea la volatilización de un electrodo de grafito de alta pureza, con el que se establece un arco eléctrico de altísima intensidad. El método más moderno se llama "deposición catalítica en fase vapor" donde los nanotubos se forma por reacción de dos gases, uno llamado "gas de proceso" — que puede ser H_2 , NH_3 , N_2 , etc. — y un gas que suministre carbono — C_2H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , etc.— sobre una capa de nanopartículas metálicas — Co , Au , Ni , etc.— a $700 - 800^\circ C$. Dado que los rendimientos van del 30 al 80%, los materiales obtenidos deben separarse y purificarse.

Uno no puede menos que maravillarse ante los adelantos de la Ciencia y la Tecnología, que tanto contribuyen al bienestar de la humanidad. Sin embargo, tal como reza el proverbio "Nada nuevo hay bajo el Sol".

En noviembre de 2006, un grupo de científicos del *Institut für Strukturphysic, Triebenberg Laboratory* de la Universidad Tecnológica de Dresden dirigido por el Dr. Peter Paufler, limpió con ácido fluorhídrico una pequeña porción de una espada de Damasco³ auténtica fabricada a fines de la Edad Media. Al analizar la porción atacada con un microscopio de barrido electrónico de alta resolución, detectaron nanotubos de carbono en el acero con el que se había forjado, lo que parece explicar la fortaleza y el afilado borde que hicieron legendarias a esas armas en tiempo de los cruzados.

Dentro de la estructura tubular de los nanotubos encontraron unidades de *cementita* (Fe_3C) encapsuladas. Mientras los nanotubos le confieren elasticidad al acero, la cementita es la responsable de su dureza.

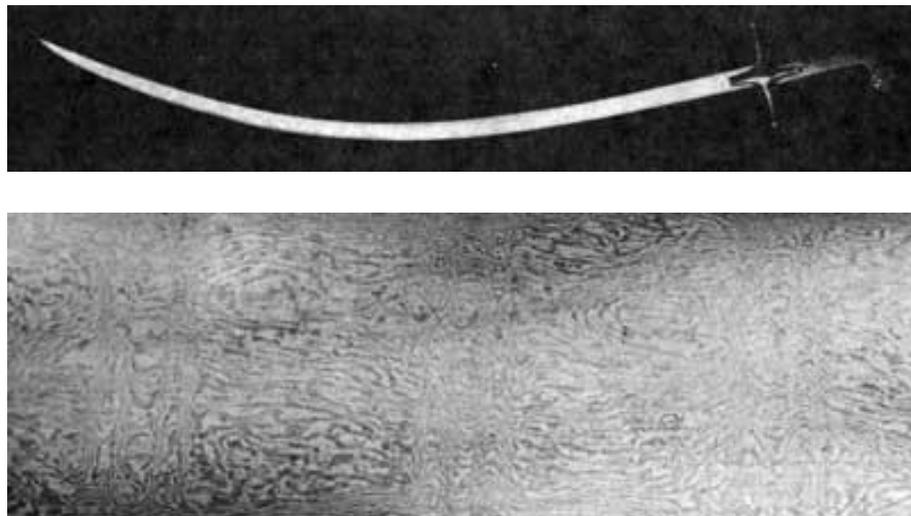


Fig. Una cimitarra de Damasco. Las zonas más claras que se aprecian en el acercamiento están formadas por cementita y las más oscuras por hierro con un contenido de carbono mucho menor. Obsérvese las marcas onduladas, características del acero de Damasco, en la superficie producida por los nanotubos de carbono.

El análisis cristalográfico permitió explicar la extrema flexibilidad de la hoja a la vez que su elevada dureza.

Las llamadas "espadas de Damasco" se forjaban a partir de unos discos de arrabio que se fabricaban en la India. Este arrabio se obtenía a partir de mineral de hierro y carbón de madera de los árboles de la zona.

Los discos de arrabio se calentaban a unos 500°C y se martilleaban hasta darle la forma deseada y luego se procedía al templado.

La manera de templar el acero de Damasco fue siempre un secreto profesional de los herreros de Medio Oriente y llegó a convertirse en un rito macabro. Cuentan las leyendas de Asia Menor que para obtener el mejor acero, este debía calentarse hasta alcanzar el color del Sol naciente en el de-

³ El nombre *espadas de Damasco* proviene no de su lugar de origen sino del lugar donde los europeos las descubrieron durante las Cruzadas.

sierto, luego debía dejarse enfriar hasta el purpúreo real, y para finalmente hundirlo en el cuerpo de un esclavo musculoso. Entonces la fuerza de la sangre del esclavo se transfería a la espada. La interpretación de estas instrucciones es que el metal debía calentarse hasta una temperatura muy alta, seguramente a más de 1000 °C — cuando adquiere el color del Sol poniéndose en el desierto — luego enfriarse al aire hasta adquirir el color del púrpura real (unos 800 °C) para finalmente templarse en un medio salado y tibio (la sangre del esclavo, es decir, unos 37 °C)

Según los investigadores, esos nanotubos se originaron a partir de la adición de materiales orgánicos que provenían de la madera del árbol *Cassia auriculata* y las hojas de *Coltropis gigantean* al proceso de elaboración del arrabio que usaban los forjadores para hacer las espadas.

De esta manera, los artesanos de Oriente Medio habrían estado utilizando, sin saberlo, nanotubos de carbono muchos siglos antes de su descubrimiento.

XIII. SISTEMAS EN EQUILIBRIO

13.1.- Introducción.

Si un sistema se encuentra en un instante t en un determinado estado, caracterizado por las variables de estado x_t , y_t , z_t , y con el transcurso del tiempo esas variables de estado mantienen los mismos valores, se suele decir que el sistema está en equilibrio. Esta aseveración implica, en primer lugar, que el sistema está en equilibrio con su medio exterior. En efecto, ya que no existen aislantes térmicos perfectos si, por ejemplo, la temperatura del medio exterior fuera distinta a la del sistema, ambas temperaturas irían variando hasta alcanzar, en un determinado momento, el mismo valor. Durante el intervalo transcurrido hasta la igualación de la temperatura, todas las demás variables del sistema dependientes de la temperatura también irían variando.

Decir que las propiedades de un sistema no varían, equivale a decir que el sistema permanece en el mismo estado durante un cierto tiempo. Supongamos que nuestro sistema es cerrado y que en su interior se encuentran un resorte y una pesa. Si ambos cuerpos están separados, y todo el sistema se encuentra a la misma presión y temperatura que el medio exterior no ocurrirá dentro del mismo, ninguna transformación. En cambio, si colocamos la pesa sobre el resorte, este se contraerá y expandirá con un ritmo oscilatorio amortiguado hasta que cese todo movimiento. A partir de ese instante, no se observarán movimientos macroscópicos y la transformación posible (el movimiento de compresión y expansión del resorte) deja de producirse. Entonces decimos que se ha alcanzado el equilibrio, estableciéndose un estado de *no transformación*.

Otro ejemplo es el siguiente: nuestro sistema es cerrado, está a la misma presión y temperatura que el medio exterior y contiene dos recipientes, uno con alcohol etílico y otro con vinagre (que es una solución acuosa de ácido acético). Obviamente, no se observará ninguna transformación con el transcurso del tiempo. En cambio si mezclamos ambos líquidos, ocurrirán cambios en la composición, ya que comenzará a formarse una muy pequeña cantidad de una nueva sustancia cuyo nombre vulgar es acetato de etilo.

Si mediante algún procedimiento, evaluamos las concentraciones de las sustancias actuantes, detectaremos que las concentraciones de alcohol y ácido acético van disminuyendo ligeramente con el tiempo, a la par que aumentan las concentraciones de acetato de etilo y de agua. Al cabo de un tiempo el análisis nos revelará que las concentraciones de las cuatro sustancias permanecen constantes. Es decir, desde el punto de vista macroscópico la transformación posible (la reacción del alcohol con el ácido acético para dar acetato de etilo y agua) deja de producirse. Entonces decimos que se ha alcanzado el equilibrio, estableciéndose un estado de *no transformación*.

Podemos afirmar, entonces, que un estado de no transformación es de equilibrio cuando habiendo una transformación posible esta no se produce.

Dado que las transformaciones posibles pueden ser varias, se requiere precisar respecto de cuál de las transformaciones un sistema está en equilibrio. Así, en el ejemplo de los dos recipientes conteniendo alcohol y vinagre consideramos la transformación química, pero en ese sistema son posibles otras, por ejemplo, la vaporización del alcohol, la vaporización del agua o del ácido acético en el vinagre, etc. Por esta razón no basta con decir que un sistema se halla en equilibrio sino que, además, hay que especificar *respecto de qué transformación está en equilibrio*.

Por último debemos remarcar que el equilibrio es un concepto observacional. Un sistema que a simple vista está en equilibrio respecto de una transformación mecánica, puede no estarlo si se lo observa con un instrumento más preciso. Frente al Empire State Building de New York, un edificio de 303 m de altura, hay un aparato óptico que permite apreciar la oscilación del rascacielos. Por ello, cuando se dice que un sistema está en equilibrio respecto de una transformación debe siempre aclararse bajo qué condiciones de observación este equilibrio ha sido determinado. Un sistema en equilibrio respecto de una transformación bajo una observación macroscópica puede sufrir continuamente transformaciones a nivel molecular o atómico, en un sentido y en sentido inverso de modo tal que macroscópicamente no se observan cambios.

Resumiendo

Un sistema se encuentra en equilibrio respecto de una transformación posible dada cuando, bajo las condiciones en que se observa y manteniéndose constantes las condiciones exteriores, no se verifica ningún cambio en el mismo.

13.2.- Equilibrios físicos y químicos.

Dado que el equilibrio debe ser definido siempre respecto de una determinada modificación, estos se clasifican en equilibrios físicos y químicos según lo sean respecto a una modificación física o química.

Entre los equilibrios físicos de mayor interés en los cursos de Química están los equilibrios respecto a los cambios en los modos de agregación (equilibrios sólido - líquido, líquido - vapor y sólido - vapor de una sustancia), los cambios en la estructura cristalina de los sólidos y los equilibrios de ciertas soluciones con soluto sin disolver.

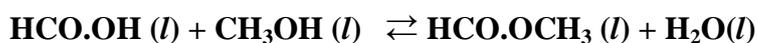
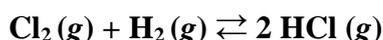
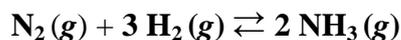
13.3.- Equilibrios homogéneos y heterogéneos.

Cuando un sistema está en equilibrio respecto de una transformación y todas las sustancias involucradas en dicha transformación posible se encuentran en una sola fase el equilibrio se dice

homogéneo. En cambio, cuando las sustancias involucradas en la transformación están en dos o más fases, el equilibrio se dice heterogéneo.

Ejemplo 13.1.

Las reacciones:

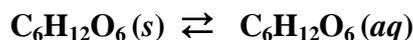
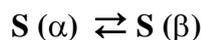
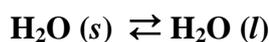
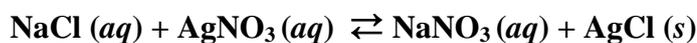


Ác. Fórmico metanol formiato de metilo

Son ejemplos de equilibrios homogéneos, ya que todas ocurren en una sola fase.

Ejemplo 13.2.

Los equilibrios:



(Glucosa en equilibrio con su solución saturada.)

Son ejemplos de equilibrios heterogéneos, ya que ocurren en 2 fases.

13.4.- Factores que influyen en el equilibrio. Regla de Le Chatelier – Braun.

Si un sistema se halla en equilibrio para una transformación dada y se modifica alguna de sus variables de estado, por ejemplo se aumenta su temperatura o se disminuye su presión, suele ocurrir que la transformación posible vuelve a ocurrir hasta llegar a un nuevo estado de equilibrio. En estos casos se dice que ha habido un desplazamiento del equilibrio. Las variables de estado que intervie-

nen en el desplazamiento del equilibrio se llaman *factores de equilibrio*. Aún cuando existen otros, los más comunes son: la temperatura, la presión y la concentración de las sustancias actuantes.

En 1884, Henri Louis Le Chatelier¹ (1850 – 1936) y Karl Ferdinand Braun² (1850 – 1918), en forma independiente enunciaron un "principio" llamado *de equilibrio móvil*, hoy conocido como Regla de Le Chatelier - Braun³. Esta regla se expresa de la siguiente manera:

“Cuando en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que determinan el equilibrio, presión, temperatura, concentración de sustancias, etc., el sistema evoluciona espontáneamente en el sentido de anular dicho efecto y llegar a un nuevo estado de equilibrio”



Fig. 13.1. Le Châtelier (izq) Braun (der)

La regla de Le Chatelier - Braun causó una gran impresión en la comunidad científica de fines del siglo XIX. Se imaginó que expresaba una ley fundamental de la naturaleza que tenía no solo aplicación en los equilibrios físicos y químicos, sino que podía extenderse a campos como la Psicología, la Economía, la Sociología, la Política, etc., recibiendo diversos nombres como, “principio de moderación”, “principio de capacidad de adaptación” y otros. Como ejemplo de la vida cotidiana podemos citar el siguiente: una familia tiene determinados ingresos mensuales y luego de varios intentos consiguen que le alcancen hasta fin de mes, alcanzando un cierto “equilibrio económico”. Si se modifica alguno de los factores que condicionan el “equilibrio económico”, por ejemplo, una suba de precios, una disminución del salario o un gasto inesperado, restringirá otros gastos para poder llegar a fin de mes y lograr un nuevo “equilibrio económico”.

ne determinados ingresos mensuales y luego de varios intentos consiguen que le alcancen hasta fin de mes, alcanzando un cierto “equilibrio económico”. Si se modifica alguno de los factores que condicionan el “equilibrio económico”, por ejemplo, una suba de precios, una disminución del salario o un gasto inesperado, restringirá otros gastos para poder llegar a fin de mes y lograr un nuevo “equilibrio económico”.

¹ Estudió en la École Polytechnique y en la École des Mines, graduándose como ingeniero en 1873. Desarrollo dispositivos para determinar altas temperaturas con precisión. Entre ellos el *pirómetro de Le Châtelier*. En 1882, comenzó a dictar Química en la École Polytechnique y a partir de 1884 fue Profesor en el Collège de France y luego en la Universidad de Paris. Su contribución más importante a la Fisicoquímica, fue su “Ley del equilibrio químico”.

² Doctorado en la Universidad de Berlín en 1872, fue docente en varias Universidades alemanas y Director del Instituto de Física de la Universidad de Estrasburgo. En 1874, observó que ciertos cristales semiconductores actuaban como rectificadores que sólo permitían la circulación en una dirección, lo que fue utilizado para inventar el receptor de radio a transistores. Diseñó el primer osciloscopio y además de su enunciado sobre el equilibrio y los factores que lo desplazan hizo aportes importantes a la telegrafía. Recibió el Premio Nobel de Física 1909.

³ En Ciencia, un principio es un enunciado general, indemostrable de por sí, pero cuya validez se corrobora a partir de las consecuencias que de él se deducen por un camino lógico. En el enunciado de un principio debe figurar, al menos, un cuantificador universal (todos, ninguno, siempre, etc.). La aceptación implícita de la existencia de excepciones transforma al principio en una regla que, si bien carece de validez universal, puede seguir teniendo importantes aplicaciones prácticas. Entre los casos en los que el enunciado de Le Châtelier no se cumple se encuentra el presentado por L. Katz [“A Systematic Way to Avoid Châteliers’s Principle in Chemical Reactions, *J. Chem. Ed.*, 38(7), 375 (1961)] para el equilibrio de la síntesis del amoníaco. Si, a presión y temperatura constantes, a la mezcla gaseosa en equilibrio se agrega un exceso de nitrógeno de modo que la fracción molar de ese gas sea mayor a 0,5 se demuestra que el equilibrio se desplaza hacia la formación de reactantes.

Ejemplo 13.3.

En un recipiente en el que se ha hecho el vacío, se introduce una cierta masa de agua líquida que ocupa una parte del mismo. Experimentalmente se encuentra que a una temperatura dada, se produce vaporización. A medida que la vaporización transcurre, el vapor formado incrementa su presión sobre el líquido hasta que, a partir de un instante dado, la presión que ejerce ese vapor toma un valor constante y macroscópicamente no se observan cambios en las cantidades de agua líquida y vapor de agua presentes en el sistema. Decimos entonces que se ha alcanzado un equilibrio de fases. En ese estado coexisten en equilibrio las dos fases y este estado perdurará en tanto la temperatura del sistema permanezca constante. La presión que ejerce el vapor de una sustancia en equilibrio con la fase líquida de la misma se llama *presión de vapor saturado* de dicha sustancia o, simplemente, *presión de vapor*.

Supongamos ahora que extraemos una parte del vapor de agua formado y volvemos a cerrar el recipiente. Al disminuir la masa de vapor de agua observaremos una brusca disminución de la presión que ejerce dicho vapor sobre la superficie del líquido, pero simultáneamente comenzará a vaporizarse agua hasta que el vapor formado ejerza una presión similar a la que ejercía en su estado de equilibrio anterior. Esto verifica el cumplimiento de la regla de Le Chatelier – Braun, teníamos un sistema en equilibrio y al modificar uno de los factores que determinan el equilibrio, en este caso la presión, el sistema evoluciona espontáneamente en el sentido de anular dicho efecto y llegar a un nuevo estado de equilibrio.

13.5.- Reversibilidad de las transformaciones.

Hemos visto anteriormente que todas las transformaciones en las que coinciden los estados iniciales y finales se llaman *transformaciones equivalentes*. También hemos dicho que si un sistema evoluciona desde un estado A hasta otro estado B, todas las transformaciones que lleven a ese sistema desde el estado B hasta el estado A se llaman *transformaciones recíprocas*.

En algunos casos podría existir una transformación recíproca que atravesase todos y cada uno de los estados intermedios de la transformación original. Tal transformación se llama *inversa*.

Convenimos en decir que:

Una transformación se dice reversible si, y sólo si, *admite* una inversa.

Se suele decir que en una transformación reversible todos los estados — tanto los iniciales y finales como los intermedios — son de equilibrio. Obviamente, si el sistema se encuentra en equi-

brio no se observará, macroscópicamente, ninguna evolución. La Termodinámica permite demostrar que para que una transformación sea reversible, todos los estados por los que transcurre deben diferir de los estados de equilibrio en cantidades infinitesimales. Para que ello ocurra, el proceso debe verificarse a una velocidad tan baja que permita que las variables de estado de sistema se compatibilicen con las condiciones exteriores. Esta lentitud a la cual debe transcurrir una transformación reversible, hace que se las conozca también como transformaciones *cuasiestáticas*.

Ocurridas una transformación y su inversa, no queda, ni en el sistema ni en el medio exterior, ninguna manifestación de que las mismas han sucedido.

13.6.- Equilibrios físicos.

Hemos dicho que los equilibrios que muestra un sistema respecto de las modificaciones físicas se llaman equilibrios físicos. Estos equilibrios, si bien carecen de interés especial en la Química, muestran ciertas analogías con los equilibrios químicos, lo que hace conveniente mencionarlos.

13.6.1.- Equilibrios en sistemas formados por una sola sustancia.

Los equilibrios en sistemas formados por una sola sustancia son los casos más sencillos. Estos equilibrios se refieren a cambios en el modo de agregación o cambios en la estructura cristalina de la sustancia.

Debemos recordar el concepto de fase:

El conjunto de todas las porciones de un sistema en las cuales cada una de las coordenadas *intensivas* mantiene valores constantes constituye una fase

Algunos autores sostienen que un sistema homogéneo está formado por una sola fase. Nosotros consideramos que el concepto de fase debe aplicarse solamente a sistemas heterogéneos. Consecuentemente con la definición, los sistemas heterogéneos están formados por dos o más fases. Cada una de ellas está separada de las otras por superficies de discontinuidad caracterizadas por un cambio brusco de los valores de las propiedades intensivas de las fases contiguas. Como ejemplo de sistemas heterogéneos formados por una sola sustancia y dos fases, podemos mencionar hielo en equilibrio con agua líquida a 0°C y 1 atm .

13.6.1.a.- Equilibrios en los cambios del modo de agregación.

Los equilibrios en los cambios del modo de agregación se suelen representar en diagramas de estado

En la Figura 13.3 se muestra un diagrama de fases del sistema hielo - agua - vapor de agua. En ordenadas se representa la presión de vapor del agua para los equilibrios sólido - vapor y líquido - vapor. En cambio para los equilibrios sólido - líquido el valor de p es el de la presión exterior. En abscisas se representan las temperaturas absolutas. Las escalas de coordenadas se han modificado arbitrariamente para que los equilibrios se noten con mayor claridad.

Las curvas OA y OB representan, respectivamente, la variación de la presión de vapor del líquido y del sólido. En cambio la curva OC representa la variación de la temperatura de fusión con la presión.

En cada uno de los puntos de las curvas están en equilibrio las dos fases adyacentes. Por ejemplo, todos los puntos de la curva OA corresponden a estados de equilibrio entre la fase líquida y la fase vapor. Del diagrama de fases observamos que existe un solo punto en el cual coexisten los tres modos de agregación. Este punto se llama *punto triple* y está representado en el diagrama por el punto O.

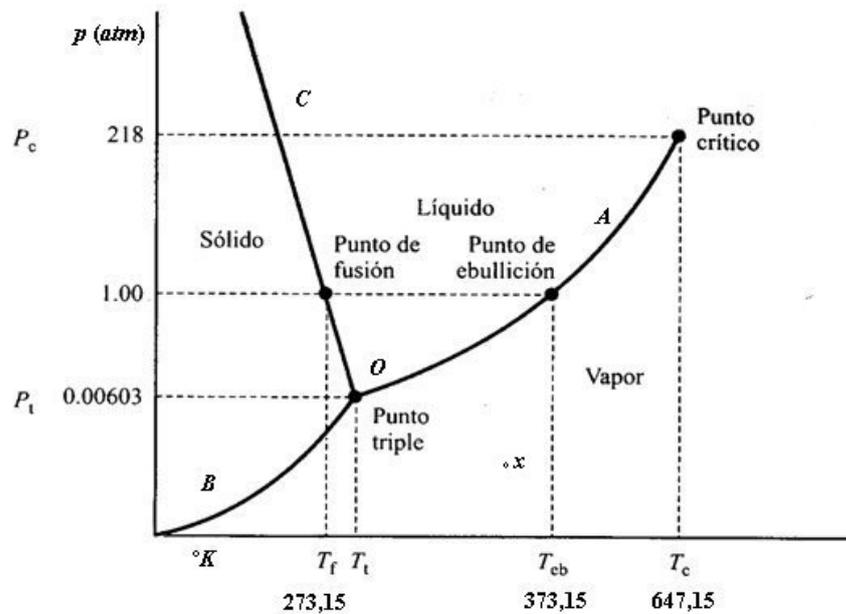


Figura 13.2. Diagrama de fases del agua

En cualquier punto del diagrama encerrado por las curvas OC y OA el sistema es solo líquido. Si el estado del sistema está representado por el punto x , debajo de la curva OA se encuentra en el estado vapor. Si mediante un pistón comprimimos el sistema a temperatura constante, al alcanzar la presión correspondiente a la curva OA coexistirán en equilibrio vapor de agua y agua líquida. Si seguimos comprimiendo isotérmicamente, en el sistema solo habrá agua líquida. Si, estando el sistema en el estado indicado con x , enfriamos isobáricamente el líquido, cuando alcance la temperatura correspondiente a la intersección con la curva OB coexistirán en equilibrio agua líquida y hielo. Si seguimos enfriando isobáricamente el sistema será solamente hielo.

Si el sistema evoluciona a lo largo de la curva OA llega a un estado en el cual no se puede apreciar superficie de discontinuidad entre la fase líquida y la fase vapor. Tal punto se llama *punto crítico* y el estado en que se encuentra la sustancia se llama *estado crítico*. La presión de equilibrio co-

Correspondiente al punto crítico se llama *presión crítica* y la temperatura correspondiente se llama *temperatura crítica*. Para el caso del agua, la temperatura crítica es de 374,0 °C y la presión crítica es 217,7 atm. En la Tabla de la Figura 13.3 se dan valores de temperaturas y presiones críticas para varias sustancias.

Sustancia	$T_c (K)$	$V_c^M (ml)$	$p_c (atm)$
He	5,2	60,0	2,26
H ₂	33,2	68,0	12,8
N ₂	126,0	90,0	33,5
CO	133,6	90,0	35,5
O ₂	154,3	74,0	49,7
CO ₂	304,2	95,0	73,0
HCl	324,1	89,0	81,5
H ₂ S	373,4	127,0	89,0
NH ₃	406,0	72,0	112,3
Cl ₂	417,1	124,0	76,1
SO ₂	430,3	125,0	77,6
CCl ₄	556,2	275,0	45,0
C ₆ H ₆	561,6	256,0	47,9
H ₂ O	647,3	57,0	217,7

Figura 13.3. Constantes críticas de algunas sustancias

La temperatura crítica del metano (principal constituyente del gas natural) es – 82,5° C. En cambio, la temperatura crítica del agua es 374,0° C. Por ello, para referirnos al modo de agregación gaseosa de cada sustancia a temperatura ambiente usamos las expresiones *gas metano* y *vapor de agua*.

Hasta aquí hemos utilizado los términos vapor y gas sin explicitar cuando corresponde su empleo. Ahora podemos hacer la siguiente distinción:

Cuando una sustancia en el modo de agregación gaseoso se encuentra a una temperatura inferior a su temperatura crítica la identificamos como vapor y cuando está a una temperatura superior a su temperatura crítica empleamos el término gas.

13.6.1.b.- Equilibrios en los cambios de estructura cristalina.

Muchas sustancias simples o compuestas al estado sólido suelen presentar más de una estructura cristalina. Cuando esto ocurre, hay una temperatura a la cual coexisten dos estructuras cristalinas, cada una de ellas con un conjunto de variables intensivas que la caracterizan (densidad, índice de refracción, conductividad térmica, etc.),

La temperatura a la cual estas estructuras coexisten en equilibrio (bajo una presión dada) se llama *temperatura de transición*.

Ejemplo 13.4.

Uno de los clásicos ejemplos de equilibrio en los cambios de estructura cristalina lo constituye el azufre. Esta sustancia se presenta en dos estructuras cristalinas diferentes. Una, cuya simetría corresponde al sistema rómbico y la otra, que corresponde al sistema monoclinico. Esas formas se llaman azufre α y β , respectivamente. El azufre α es un sólido de densidad $2,0 \text{ g/cm}^3$ (a 25° C) cuyo punto de fusión es $112,8^\circ \text{ C}$. Entre los $94,5^\circ \text{ C}$ y los $112,8^\circ \text{ C}$ se transforma en azufre β cuya densidad es $1,957 \text{ g/cm}^3$ (a 25° C) y funde a 119° C . Esta variedad de azufre cristaliza en finas agujas transparentes. A $94,5^\circ \text{ C}$ y 1 atm , ambas formas cristalinas coexisten en equilibrio, por lo que $94,5^\circ \text{ C}$ es la temperatura de transición. Si se deja enfriar lentamente la mezcla en equilibrio, la forma β pasa a la forma α convirtiéndose en cristales microscópicos del sistema rómbico. Si, en cambio, el enfriamiento es brusco, los cristales monoclinicos quedan atrapados en la masa de azufre α . Sin embargo, por simple fricción esos cristales pasan al sistema rómbico acompañados del clásico estallido.

El azufre, además, se caracteriza por presentar varias formas en el modo de agregación líquido. Cuando se calienta cualquiera de las formas justamente por encima de su respectivo punto de fusión se obtiene un líquido muy fluido de color amarillo pálido. A medida que la temperatura va aumentando el color se oscurece y disminuye su fluidez. Entre 180 y 200° C , el líquido adquiere un color pardo oscuro y una viscosidad tal que no se vierte al dar vuelta el recipiente pero, por encima de los 200° C , al aumentar la temperatura aumenta la fluidez y a $444,6^\circ \text{ C}$ hierve. Esto se debe a que en el modo de agregación líquido existen tres tipos de moléculas. Un tipo de molécula se llama azufre *lambda* (S_λ). Estas moléculas son octatómicas formando un anillo en el que todos los ángulos de unión son de 105° y las longitudes de enlace $2,12 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Otro tipo de molécula se conoce como azufre *pi* (S_π). En esta forma, las moléculas son anillos de cuatro átomos, (S_4). El tercer tipo de molécula es el azufre *mu* (S_μ) en las que las moléculas son agregados de más de cien átomos cada uno. El entrecruzamiento de estas largas cadenas disminuye su movilidad, lo que explica su elevada viscosidad.

Las tres formas líquidas del azufre pueden coexistir en equilibrio. A 160° C y 1 atm , en la mezcla en equilibrio hay un $89,2 \%$ de S_λ , un $6,7 \%$ de S_π y un $4,1 \%$ de S_μ .

Cuando el azufre líquido se calienta por encima de los 200° C las cadenas de S_μ se rompen formando moléculas de menor número de átomos y la viscosidad disminuye. Si, a temperaturas próximas a su punto de ebullición, se vierte azufre líquido en agua fría, se obtiene una masa gomosa llamada *azufre plástico*, constituida por una mezcla en equilibrio de S_λ y S_μ .

Por medida de su densidad, se demuestra que a temperaturas ligeramente superiores a su punto de ebullición, las moléculas del azufre gaseoso son octatómicas. A 1000° C parte de las moléculas

se disocia coexistiendo en equilibrio con moléculas diatómicas (S_2). A temperaturas mucho mayores las moléculas diatómicas se disocian y a 2000°C coexiste un 55% de S_2 con átomos libres.

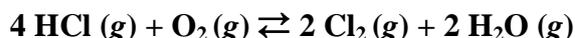
13.7.- Equilibrios químicos.

Las condiciones de equilibrio químico son análogas a las de los equilibrios físicos. Existe una enorme cantidad de reacciones en las que, si se realizan en un recipiente cerrado a presión y temperatura constantes, al cabo de un cierto tiempo coexisten en equilibrio todas las sustancias actuantes, es decir, tanto las sustancias reaccionantes como los productos de la reacción.

13.7.1.- Equilibrios químicos homogéneos.

Este es el caso más sencillo en el cual todas las sustancias actuantes — reactantes y productos — se encuentran en una sola fase.

Tomemos como ejemplo la reacción del cloruro de hidrógeno con oxígeno a 340°C y 1 atm.



En las condiciones indicadas, si se parte de una relación molar de 4 a 1 entre el cloruro de hidrógeno y el oxígeno al cabo de un cierto tiempo un 83% de los reactantes se transforma en productos y un 17% queda sin reaccionar. Si se adiciona cloruro de cobre (II) se reduce el tiempo en el que se llega a esta situación pero las concentraciones de las sustancias actuantes en el equilibrio no varían. Recíprocamente, si a la misma presión y temperatura se introducen en el sistema cantidades equimoleculares de cloro y vapor de agua, al cabo de un cierto tiempo solo un 17% de estas sustancias se transforman en cloruro de hidrógeno y oxígeno. En presencia de cloruro de cobre (II) se reduce el tiempo en que se alcanza el equilibrio, pero las concentraciones de las sustancias actuantes en el equilibrio no se modifican.

Trataremos de interpretar qué ocurre en este proceso. Notemos que las sustancias actuantes son gases. Es decir, las sustancias están formadas por moléculas discretas separadas entre sí y que se mueven desordenadamente dentro del recinto que las contiene. Indudablemente, para que las moléculas reaccionen entre sí deberán ponerse en contacto. Como esas moléculas no están en posiciones fijas sino que se mueven continuamente a través del recinto el contacto solo se producirá cuando las moléculas choquen entre sí. Resulta obvio que cuanto más moléculas de reactantes se encuentren presentes tanto mayor es la probabilidad de que esos choques ocurran.

A medida que la reacción va ocurriendo, en el sistema va disminuyendo el número de moléculas de reactantes ya que se transforman en productos. Definiremos provisoriamente velocidad de reacción directa (v_R) como la variación de la concentración (número de moléculas por unidad de volumen) de reactantes por unidad de tiempo.

A medida que la reacción directa progresa, se incrementa la concentración de productos y, por lo tanto, aumenta la probabilidad de que las moléculas de productos choquen entre sí regenerando a los reactantes. Podemos definir provisoriamente una velocidad de reacción opuesta (v_P) como la variación de concentración (número de moléculas por unidad de volumen) de productos por unidad de tiempo.

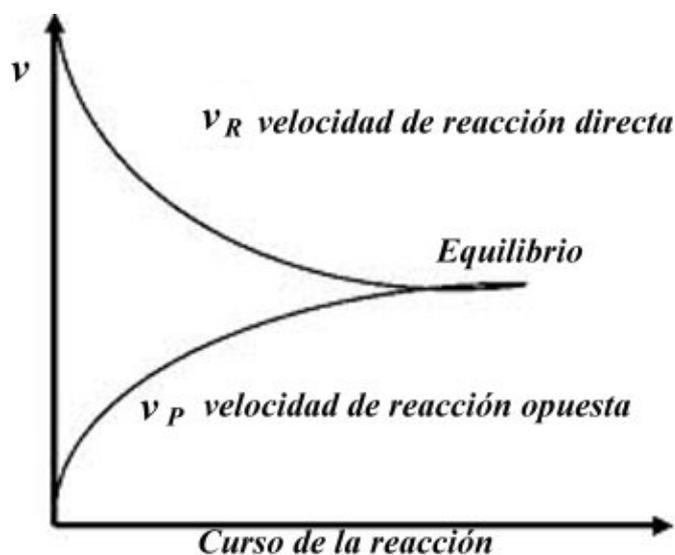


Fig. 13.4.

Se suelen representar estas velocidades en diagramas como el que se esquematiza en la Figura 13.4. En ordenadas se grafican las velocidades de la reacción directa y de la reacción opuesta y en abscisas el tiempo en que transcurre la reacción. Notemos que al instante de introducir los reactantes ($t = 0$), la concentración de reactantes es máxima. A medida que la reacción transcurre la concentración de reactantes disminuye y, por lo tanto, v_R también. En el instante inicial ($t = 0$) no hay productos en el sistema pero a partir de allí las concentraciones de productos comienzan a aumentar y también lo hace v_P .

Si la velocidad de la reacción directa va disminuyendo y la velocidad de la reacción opuesta va aumentando, llegará un momento en que ambas velocidades serán iguales. Desde ese instante, los productos se consumen a la misma velocidad con que se forman y la composición del sistema permanece constante por lo que se ha alcanzado el equilibrio.

El estado de equilibrio que se alcanza no es un estado de reposo sino una condición de actividad compensada, ya que las dos transformaciones, — la directa y la opuesta — continúan verificándose. Tales equilibrios se suelen llamar también *equilibrios dinámicos*. En ellos siguen ocurriendo las dos transformaciones pero macroscópicamente no se observa ningún cambio.

Todas las reacciones reversibles pueden conducir a un estado de equilibrio químico. La composición del sistema en ese estado se llama *estado de equilibrio o punto de equilibrio*.

13.7.1.a.- Ley de acción de masas: “constante de equilibrio”.

Hemos dicho que el estado de equilibrio químico es un equilibrio dinámico en el que las velocidades de las reacciones directa y opuesta son iguales.

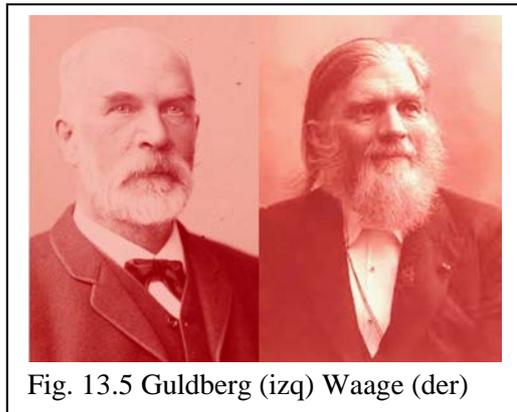


Fig. 13.5 Guldberg (izq) Waage (der)

La relación entre las velocidades de las reacciones y las concentraciones fue establecida sobre bases empíricas en 1867 por dos químicos noruegos Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage quienes formularon la llamada *Ley de acción de masas*. En términos modernos, esa ley se enuncia

La velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las masas activas de las especies reac-

cionantes.

entendiéndose por *masa activa* lo que hoy llamamos *concentración*: la relación entre cantidad de una especie química y el volumen total de la solución en que se encuentra.

La aplicación de la ley de acción de masas a una transformación química cualquiera permite expresar su velocidad de reacción en cada instante.

Para una reacción química del tipo



en la que la *totalidad* de las sustancias reaccionantes se transforman en productos, la velocidad de la reacción, — que es el número de moles de sustancias que reaccionan por unidad de tiempo — está dada por

$$v_R = k_R [\mathbf{A}]^a [\mathbf{B}]^b \dots \quad (13 - 2)$$

donde $[\mathbf{A}]$, $[\mathbf{B}]$, ... representan las concentraciones⁴ de cada una de las especies reaccionantes, a , b , ... , son los respectivos números de moles y k_R una constante de proporcionalidad que depende de la naturaleza de la reacción y de las condiciones exteriores.

13.8.- Reacciones reversibles.

Muchas reacciones químicas son reversibles, es decir, que, ocurriendo en un sistema cerrado y manteniendo constantes la presión y la temperatura, los productos pueden regenerar a las sustancias reaccionantes. Esto se puede representar, de manera general como

⁴ Expresadas en moles/litro o peso-fórmula/litro.



La aplicación de la ley de acción de masas a la transformación opuesta a la (13 - 1) daría una expresión del tipo

$$v_P = k_P [\text{L}]^l [\text{M}]^m \dots \quad (13 - 4)$$

Si la reacción reversible transcurre en un sistema cerrado, a medida que comienzan a formarse productos estos se combinan entre sí para regenerar a los reactantes. En un determinado momento las velocidades de reacción en ambos sentidos se iguala, es decir el número de moles de reactantes que por unidad de tiempo se transforman en productos se hace igual al número de moles de productos que regeneran a los reactantes. A partir de ese momento, no se observan variaciones macroscópicas en las concentraciones de todas las sustancias actuantes. Se dice, entonces que se ha alcanzado el equilibrio químico. Como en el equilibrio químico $v_R = v_P$, de las expresiones (13 - 2) y (13 - 4) podemos escribir

$$k_R [\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots = k_P [\text{L}]^l [\text{M}]^m \dots$$

$$K_R [\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots = k_P [\text{L}]^l [\text{M}]^m \dots$$

o

$$\frac{[\text{L}]^l [\text{M}]^m \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} = \frac{k_R}{k_P}$$

y siendo k_R y k_P constantes

$$\frac{k_R}{k_P} = K$$

de modo que la expresión anterior toma la forma

$$\frac{[\text{L}]^l [\text{M}]^m \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} = K_c \quad (13 - 5)$$

K_c recibe el nombre de *constante de equilibrio en función de las concentraciones* de la reacción considerada⁵ y su valor depende de la naturaleza de la reacción y de la temperatura.

Las unidades de K_c dependerán de los valores de l, m, \dots, a, b, \dots , los que, a su vez, dependen de cada reacción. Por lo tanto, es de práctica corriente, expresar sólo su valor numérico sobreentendiéndose sus unidades.

⁵ En su trabajo, "Über die Chemische Affinität" (*Journal für Practische Chemie* 127 Neue Folge 19, 69 - 114, 1879), Guldberg y Waage, advirieron que K_c sólo es constante cuando las concentraciones son muy pequeñas y la solución no es conductora de la electricidad.

Los estudios sobre Cinética Química han demostrado que no siempre en la ecuación que da la velocidad de una transformación química el exponente de cada concentración es igual a su coeficiente estequiométrico. En algunos casos ese coeficiente es fraccionario, en otros es cero. En otras reacciones, como las que ocurren en procesos metabólicos, la ecuación de velocidad es muy diferente a la expresión dada por la ecuación (13 – 2) o la (13 – 4). Estas diferencias provocan que el resultado de la (13 – 5) no siempre sea constante. Por ello es inadecuado llamar a K_c “constante de equilibrio”. El nombre correcto sería “operador de las concentraciones molares”⁶. Pero el nombre “constante de equilibrio” está tan afincado en el lenguaje químico que nosotros también lo emplearemos.

La Termodinámica suministra una herramienta para vincular las concentraciones en el equilibrio de modo tal que una relación similar a la dada por la (13 – 5) sea constante. Para ello se define una magnitud llamada *actividad*, a , tal que la actividad de un componente i sea

$$a_i = \gamma[i] \quad (13 - 6)$$

γ se llama *coeficiente de actividad* y su valor depende de la naturaleza del componente, de su concentración o presión parcial y de la temperatura. De esta manera el *operador* de las actividades toma la forma

$$\frac{\gamma_L^l \times [L]^l \times \gamma_M^m \times [M]^m \times \dots}{\gamma_A^a \times [A]^a \times \gamma_B^b \times [B]^b \times \dots} = K_a \quad (13 - 7)$$

K_a se llama *constante de equilibrio en función de las actividades* y su valor es constante para cada reacción a una temperatura dada.

La Termodinámica permite demostrar que cuando la concentración tiende a cero (la solución en la que se encuentra el componente es muy diluida) el coeficiente de actividad tiende a 1 y el valor de la actividad tiende al de la concentración. Por lo tanto, para reacciones que ocurren en soluciones muy diluidas, puede usarse el valor de K_c en vez de K_a con un error mínimo.

La gran ventaja del empleo de K_a radica en que está vinculada con la energía libre estándar asociada a la reacción mediante la expresión

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (13 - 8)$$

Evaluando ΔG^0 a partir de datos tabulados de energías libres estándar, se puede conocer el valor de la constante K_a a 298 K y, a partir de los datos tabulados que dan la dependencia de las energías libres con la temperatura, evaluar K_a a la temperatura deseada. De esta manera, se puede conocer *a priori*, no sólo la factibilidad de un proceso químico sino también su rendimiento.

⁶ Un “operador” es una expresión matemática que transforma una función en otra de acuerdo con una regla.

13.9.- Equilibrios químicos en fase gaseosa.

Cuando a la temperatura y presión total a las que se establece el equilibrio todas las sustancias son gases, el sistema en equilibrio es un sistema homogéneo en fase gaseosa.

Un caso particular de este tipo de equilibrio es aquel en el que la presión total es lo suficientemente baja como para considerar que todas las sustancias actuantes se comportan idealmente, es decir, cada una de ellas cumple con la ecuación de estado de los gases ideales y la presión total es la suma de las presiones parciales. En este caso, la constante de equilibrio se podrá expresar en términos de las presiones parciales de las sustancias actuantes.

Sea una reacción en fase gaseosa



en la que se puede considerar que tanto las sustancias actuantes como la mezcla gaseosa se comportan idealmente. Sean p_A, p_B, \dots las presiones parciales de las sustancias reaccionantes y p_L, p_M, \dots las presiones parciales de los productos de la reacción. Al cumplir con la ecuación de estado del gas ideal

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT ; \quad p_B = \frac{n_B}{V} RT ; \dots$$

$$p_L = \frac{n_L}{V} RT ; \quad p_M = \frac{n_M}{V} RT ; \dots$$

Como el cociente entre el número de moles de un componente y el volumen de la solución es la concentración molar

$$\frac{n_A}{V} = [\mathbf{A}] ; \quad \frac{n_B}{V} = [\mathbf{B}] ; \dots$$

$$\frac{n_L}{V} = [\mathbf{L}] ; \quad \frac{n_M}{V} = [\mathbf{M}] ; \dots$$

La Termodinámica permite demostrar que cuando un gas se comporta idealmente, su concentración es igual a su actividad. Por lo que, en los equilibrios gaseosos ideales, se puede emplear K_c en vez de K_a .

Reemplazando las concentraciones en la expresión de K_c

$$K_c = \frac{p_L^l \times p_M^m \times \dots}{p_A^a \times p_B^b \times \dots} (RT)^{(a+b+\dots)-(l+m+\dots)}$$

Haciendo

$$(a + b + \dots) - (l + m + \dots) = -\Delta n$$

donde $-\Delta n$ es la variación en el número de moles al producirse la reacción

$$K_c = \frac{p_L^l \times p_M^m \times \dots}{p_A^a \times p_B^b \times \dots} (RT)^{-\Delta n}$$

Considerando

$$\frac{p_L^l \times p_M^m \times \dots}{p_A^a \times p_B^b \times \dots} = K_p$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad (13 - 9)$$

K_p recibe el nombre de *constante de equilibrio en función de las presiones* y sólo es estrictamente constante cuando tanto las sustancias actuantes como la solución gaseosa se comportan idealmente.



Fig. 13.6. J.H. van't Hoff

13.10.- Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura.

La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura, fue deducida de la Termodinámica por Jacobus Hendrikus van't Hoff. La expresión matemática que la vincula es

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (13 - 10)$$

ΔH^0 , llamado *calor estándar de reacción*, es la variación de entalpía que acompaña a la reacción cuando esta se produce en condiciones estándar (25° C y 1 bar).

En la ecuación de van't Hoff, no se emplean derivadas parciales debido a que, para una reacción dada, K_a es independiente de la presión y sólo depende de la temperatura.

La variación de entalpía que acompaña a cualquier proceso es función de las capacidades caloríficas de las sustancias intervinientes y, por lo tanto, de la temperatura. Sin embargo, para intervalos térmicos pequeños, esa variación es lo suficientemente pequeña como para ser despreciada, lo que permite considerar a ΔH^0 constante. En estos casos, la integración de la ecuación (13 - 7) resulta

$$\ln \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$= \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (13 - 11)$$

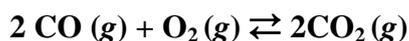
Nótese que si la temperatura aumenta ($T_2 - T_1 > 0$) y la reacción es endotérmica ($\Delta H^0 > 0$), el primer término de la (13 - 8) es positivo lo que implica que $K_{a2} > K_{a1}$. En cambio, si la reacción es exotérmica ($\Delta H^0 < 0$), $K_{a2} < K_{a1}$. Esto permite generalizar

Para las reacciones endotérmicas, la constante de equilibrio aumenta con el aumento de la temperatura, mientras que para las reacciones exotérmicas, la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura.

Hemos dicho que, para una reacción dada, la constante de equilibrio sólo depende de la temperatura y es independiente de la presión. Si bien la presión que se ejerce sobre el sistema en equilibrio no afecta el valor de la constante, puede modificar la relación entre reactantes y productos en el estado de equilibrio. Esto ocurre cuando en el sistema hay sustancias actuantes al estado gaseoso y, en la ecuación estequiométrica, la suma de los moles de las sustancias reaccionantes gaseosas difiere de la de los productos gaseosos.

Ejemplo 13.5.

Consideremos la reacción a 500° C



En este caso todas las sustancias actuantes son gases. Supongamos que la presión es tal que permite considerar comportamiento ideal de todas las sustancias y de la mezcla. En este caso es posible emplear la ecuación (13 - 6) y K_p estará dada por

$$\frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \times p_{\text{CO}}^2} = K_p \quad (13 - 12)$$

En una mezcla de gases ideales, la presión parcial de cada componente está vinculada a la presión total por la ecuación

$$p_i = \chi_i p \quad (4 - 17)$$

Por lo tanto

$$p_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CO}_2} p; \quad p_{\text{O}_2} = \chi_{\text{O}_2} p; \quad p_{\text{CO}} = \chi_{\text{CO}} p;$$

$$p_{\text{CO}_2}^2 = \chi_{\text{CO}_2}^2 p^2; \quad p_{\text{CO}}^2 = \chi_{\text{CO}}^2 p^2$$

Reemplazando en la (13 – 8)

$$\frac{\chi_{\text{CO}_2}^2}{\gamma_{\text{O}_2} \times \gamma_{\text{CO}}^2} \times p^{(2-1-2)} = \frac{\chi_{\text{CO}_2}^2}{\gamma_{\text{O}_2} \times \gamma_{\text{CO}}^2} \times \frac{1}{p} = K_p$$

Un aumento de la presión total p debe provocar el correspondiente aumento en la fracción molar del amoníaco para que K_p se mantenga constante.

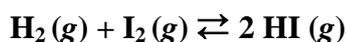
Este resultado concuerda con la regla de Le Chatelier – Braun ya que al modificar uno de los factores que determinan el equilibrio, el sistema evolucionará en el sentido de anular dicho efecto al formar productos que ocupando menos volumen permiten llegar a un nuevo estado de equilibrio.

13.11.- Cómo mejorar el rendimiento de una reacción reversible.

Si se efectúa una reacción reversible partiendo de las cantidades estequiométricas, el conocimiento de su constante de equilibrio a una temperatura determinada, nos permite conocer las concentraciones de cada una de las sustancias actuan-tes en ese equilibrio.

Ejemplo 13.6.

Para la reacción



a 400° C, $K_c = 52,8$. Por consiguiente, puede escribirse

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]} = 52,8$$

De acuerdo con la ecuación química, cada mol de H_2 reacciona con un mol de I_2 , dando 2 moles de HI.

Supongamos que en un recinto de volumen V introducimos 1 mol de cada reactante a 400° C. Al alcanzarse el equilibrio habrá reaccionado una cierta fracción x de ese mol de H_2 con una fracción igual de I_2 . Cumpliendo con la relación estequiométrica, se habrán formado $2x$ moles de HI. Por lo tanto, en equilibrio quedarán $(1 - x)$ moles de H_2 y una cantidad igual de HI. Reemplazando estas cantidades en la expresión de la constante de equilibrio de esta reacción

$$\frac{(2x)^2}{(1-x) \times (1-x)} = 52,8$$

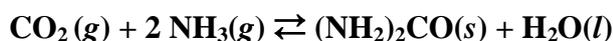
que es una ecuación de segundo grado con una incógnita. Su resolución da dos raíces $x = 1,24$ y $x = 0,837$. La primera, si bien es un resultado matemático, carece de sentido físico — ya que partiendo de un mol no pueden quedar 1,24 moles en el equilibrio. De modo que la raíz aceptable es $x = 0,837$ y las cantidades en el equilibrio serán 0,163 moles de H_2 , 0,163 moles de I_2 y 1,674 moles de HI. Si se divide cada una de estas cantidades por el volumen V se obtienen las respectivas concentraciones.

En muchos casos, interesa aumentar el porcentaje de productos de una reacción reversible. Si la reacción transcurre en un sistema cerrado, ese efecto puede lograrse:

- Modificando la temperatura a la cual procede la reacción. Si ella es endotérmica, efectuándola a una temperatura mayor, si es exotérmica, a una temperatura menor.
- Modificando la presión si en la ecuación estequiométrica el número de moles de sustancias gaseosas reaccionantes es distinto del número de moles de sustancias gaseosas productos de la reacción.
- Agregando exceso de alguno de los reactantes.

Ejemplo 13.7.

Para la reacción (a 85° C y 1 atm)



la constante de equilibrio es 11,35 y $\Delta H = -121,2 \text{ kJ}$. Si la reacción se efectúa a 10° C, mediante la ecuación (13 – 8) se encuentra $K = 11,75$.

13.12.- El efecto de los catalizadores.

Un *catalizador* es una especie química que modifica la velocidad de una reacción. Todo catalizador interviene en la reacción química proveyendo un mecanismo de reacción que modifica la velocidad de la reacción, pero se regenera cuando la reacción se produce. Es por ello que no figura en la ecuación química correspondiente y, por lo tanto, no aparece en la expresión de la constante de

equilibrio ni modifica el rendimiento de la reacción. En las reacciones reversibles, su efecto es modificar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio químico.

El proceso mediante el cual actúa el catalizador se llama *catálisis*. Si el catalizador aumenta la velocidad de la reacción se dice que la catálisis es positiva. En otros casos, se emplean catalizadores para retardar una reacción, entonces se dice que hay *catálisis negativa* y el catalizador se suele llamar *inhibidor*.

Ejemplo 13.8.

Cantidades muy pequeñas de cobre metálico aceleran la descomposición del agua oxigenada presente en una solución acuosa, según



En cambio agregando una pequeña concentración de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) esa descomposición se retarda.

En este ejemplo, el cobre metálico es un catalizador positivo, mientras que el ácido ortofosfórico es un catalizador negativo o inhibidor.

Cuando el catalizador actúa en la misma fase en que se produce la reacción, la catálisis se dice *homogénea*. Cuando actúa en una fase distinta, la catálisis se dice *heterogénea*.

Ejemplo 13.9.

En el ejemplo anterior, el cobre, al no ser soluble en agua, cataliza la descomposición en la superficie de contacto con la solución de agua oxigenada. Este es un caso de catálisis heterogénea. En cambio, el ácido ortofosfórico es soluble en agua e inhibe la descomposición en la misma fase de la solución. Por lo tanto, este es un caso de catálisis homogénea.

Problema 13.1.

En un recinto cerrado que se encuentra a 600 K transcurre la siguiente reacción



Alcanzado el equilibrio, la concentración de NO_2 es 0,0146 M, la del NO es 0,00382 M y la del O_2 , 0,00191 M. Calcular el valor de las constantes K_c y K_p para esa reacción suponiendo comportamiento ideal.

Solución:

Para esta reacción

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NO}_2]}$$

$$= \frac{0,00382 \times (0,00191)^{1/2}}{0,0146} = 0,0114$$

y siendo

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

con $\Delta n = 1,5 - 1 = 0,5$

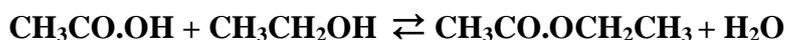
$$K_p = 0,0114 \times (0,08206 \times 600)^{0,5} = 0,0800$$

Problema 13.2.

En un recipiente cerrado se introducen un mol de ácido acético y un mol de alcohol etílico. Ambos líquidos reaccionan formando acetato de etilo y agua. La reacción transcurre a 298 K. Calcular la composición de equilibrio sabiendo que a esa temperatura $K_c = 4,0 =$ constante. Calcular las concentraciones de las sustancias actuantes en el equilibrio.

Solución:

La reacción puede esquematizarse



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CO.CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO.OH}] \times [\text{CH}_3\text{CH}_2.\text{OH}]}$$

Si llamamos x a la concentración de acetato de etilo en el equilibrio, también será x la concentración de agua. Las concentraciones de ácido y alcohol serán $(1 - x)$

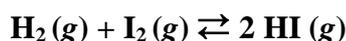
$$K_c = \frac{(x)^2}{(1-x)^2} = 4,0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado en x se encuentran dos valores $x_1 = 2/3$ y $x_2 = 2$. Esta última, si bien es raíz matemática carece de sentido físico pues a partir de un mol de ácido y un mol

de alcohol no pueden obtenerse más de un mol de cada producto. Por lo tanto, en el equilibrio, habrá $2/3$ de mol de acetato de etilo, $2/3$ de mol de agua; $1/3$ de mol de ácido y $1/3$ de mol de alcohol.

Problema 13.3.

En un recipiente de acero inoxidable de 20 litros de capacidad, se colocan 0,500 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ y 0,500 moles de $\text{I}_2(\text{g})$ a 700 K. Sabiendo que para la reacción



$K_c = K_a = 54,3$ (a esa temperatura) Calcular: (a) Las concentraciones de las sustancias actuantes en el equilibrio; (b) Las presiones parciales de esas sustancias suponiendo comportamiento ideal.

Solución

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]} = 53,4$$

Llamando x al número de moles de hidrógeno que reaccionaron hasta alcanzar el equilibrio, también será x el número de moles de yodo que reaccionaron y se habrán formado $2x$ moles de yoduro de hidrógeno. Sea V el volumen del recipiente. En el equilibrio, las sustancias actuantes guardarán la relación

$$\frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,500 - x}{V}\right)^2} = \frac{(2x)^2}{(0,500 - x)^2} = 54,3$$

Resolviendo se encuentra $x = 0,393$ mol

Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio serán

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{(0,500 - 0,393)\text{mol}}{20\text{L}} = 0,00504\text{M}$$

$$[\text{HI}] = \frac{(2 \times 0,393)\text{mol}}{20\text{L}} = 0,0393\text{M}$$

(b) Si los gases se comportan idealmente sus presiones parciales vienen dadas por

$$p_i = c_i RT$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = 0,00504 \times 0,08206 \times 700 = 0,308 \text{ atm}$$

$$p_{\text{HI}} = 0,0393 \times 0,08206 \times 700 = 2,258 \text{ atm}$$

Problema 13.4.

A 600 K, el grado de disociación (fracción de cada mol que se disocia) del PCl_5



es 0,920 con una presión de 5 atm. Suponiendo comportamiento ideal (a) ¿cuál es el grado de disociación a 1 atm de presión?; (b) Si el grado de disociación a 520 K y 1 atm es 0,80 ¿Cuál es el valor de ΔH a 520 K?

Solución:

Para la reacción



se puede escribir un coeficiente K_p de equilibrio en función de las presiones

$$K_p = \frac{\chi_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} p^{\Delta n}$$

Como por cada mol de PCl_5 se forman α moles de PCl_3 y α moles de Cl_2 , las respectivas fracciones molares se calculan mediante

$$\chi_{\text{PCl}_3} = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_{\text{total}}} = \frac{\alpha}{2\alpha + (1 - \alpha)} = \frac{\alpha}{\alpha + 1}$$

$$\chi_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{\alpha}{2\alpha + (1 - \alpha)} = \frac{\alpha}{\alpha + 1}$$

$$\chi_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_{\text{total}}} = \frac{1 - \alpha}{2\alpha + (1 - \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{\alpha + 1}$$

y

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2}$$

siendo $p = 5 \text{ atm}$ y $\Delta n = 1$

$$K_p = \frac{0,920^2}{(1-0,920)^2} \times 5^1$$

$$K_{p600} = 27,552(\text{atm})$$

Por lo tanto, a 1 atm de presión

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{K_p + 1}$$

$$\alpha = 0,982$$

A partir de

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} p^{\Delta n}$$

se tiene que para $\alpha = 0,80$, $p = 1 \text{ atm}$ y $\Delta n = 1$

$$K_{p520} = 16(\text{atm})$$

Como el intervalo de temperaturas es relativamente pequeño (80 K), se puede suponer que ΔH permanece constante y la ecuación diferencial de van't Hoff

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

se integra (usando K_p)

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta H^0 = \frac{0,08206(600\text{K} \times 520\text{K})}{(600\text{K} - 520\text{K})} \ln \frac{27,552}{16} = 173,9 \frac{\text{atm L}}{\text{mol}} = 132,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

13.13.- Reactivo limitante.

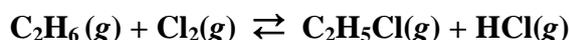
Al producir una reacción química, no siempre se introducen los reactantes en las cantidades estequiométricas exactas. En las reacciones reversibles el exceso o defecto de alguno de los reactantes

sólo modifica la posición de equilibrio. En cambio, en las reacciones que, efectuadas en las proporciones correctas, se completan, el defecto de alguno de los reactantes, evita que se formen las cantidades esperadas de productos. El reactivo que está en defecto respecto de las relaciones estequiométricas se llama *reactivo limitante*, pues cuando toda su masa reacciona, la transformación química se detiene.

Cuando existe un reactivo limitante, todos los demás reactantes se llaman *reactivos excedentes*

Problema 13.5.

En un recinto cerrado se queman 6,00 g de C_2H_6 (etano) con 10,65g de Cl_2 para formar C_2H_5Cl (cloruro de etilo) según la reacción



Determinar: (a) La naturaleza del reactivo limitante; (b) el exceso de la otra; (c) las masas de productos formados; (d) ¿Qué masa del reactivo limitante habrá que añadir para que la reacción química sea total?

Solución

(a) De acuerdo con las fórmulas de las sustancias actuantes, sus masas molares son:

$$M_{C_2H_6} = 30,0g \text{ mol}^{-1}; \quad M_{Cl_2} = 71,0g \text{ mol}^{-1}$$

$$M_{C_2H_5Cl} = 64,5g \text{ mol}^{-1}; \quad M_{HCl} = 36,5g \text{ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la relación estequiométrica 30,0g de C_2H_6 se combinan con 71,0 g de Cl_2 . De modo que 6,00 se combinarían con 14,2 g de Cl_2 . Como en ese sistema sólo hay 10,65 g de Cl_2 , esta sustancia es el reactivo limitante.

(b) Como con 71,0 g de Cl_2 reaccionan 30,00g de C_2H_6 con 10,65g de Cl_2 , se combinan $10,65 \times 30,0 / 71,0 = 4,4g$ de C_2H_6 . El exceso de la otra sustancia será $6,00 - 4,4 = 1,56g$.

(c) Como con 71,0g de Cl_2 se obtienen 64,5g de C_2H_5Cl y 36,5 g de HCl, a partir de 10,65 g de Cl_2 se obtendrán $64,5 \times 10,65 / 71,0 = 9,675g$ de C_2H_5Cl y $36,5 \times 10,65 / 71,0 = 5,475 g$ de HCl.

(d) En (a) encontramos que para que reaccionen totalmente los 6,00 g de C_2H_6 se requieren 14,2 g de Cl_2 . Por lo tanto se deberá añadir $14,2 - 10,65 = 3,55 g$ de Cl_2 para que la reacción química sea total

Bibliografía:

Blandamer, M. J., (1992): *Chemical equilibria in solution*, Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead.

Demigh, K., (1981) *The principles of chemical equilibrium*, Cambridge University Press. Cambridge.

Gold, J., - Gold, V., Le Châtelier principle and the laws of van't Hoff, *Educ. in Chem*, **22**, 82, (1985)

Katz, M., (2017). *Temas de Química Física*, Asociación Química, Argentina, Buenos Aires.

Holub, R., - Vónka, P., (1976) *The chemical equilibrium of gaseous system*, Reidel. Boston.

CUESTIONARIO

13.1. ¿En qué casos se dice que un sistema está en equilibrio?

13.2. ¿A qué se llama equilibrio homogéneo?

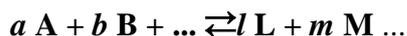
13.3. ¿Qué diferencia existe entre equilibrio físico y equilibrio químico?

13.4. Enuncie la regla de Le Châtelier – Braun

13.5. ¿Cuándo se dice que una transformación es reversible?

13.6. ¿Qué diferencia existe entre los términos vapor y gas?

13.7. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para una reacción general del tipo

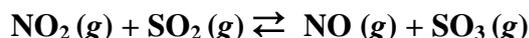


13.8. Dada la siguiente reacción a 25° C



13.9. Explique cómo afectan a la posición de equilibrio: (a) un aumento de la temperatura; (b) un aumento de la presión; (c) el agregado de un exceso de Cl_2 ; (d) un exceso de PCl_5 ; (e) el agregado de un catalizador.

13.10. En un recipiente de 1 L, se efectúa la reacción



13.11. siendo las concentraciones en el equilibrio: $[\text{NO}_2] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_2] = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}] = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y $[\text{SO}_3] = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

13.12. Suponiendo comportamiento ideal, calcule el valor de la constante K_c a esa temperatura.

13.13. Si se añaden 0,4 moles de NO_2 , ¿cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio?

13.14. En un recipiente de 3 L en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,04 moles de SO_3 a 900 K. Una vez alcanzado el equilibrio se encuentra que hay presentes 0,028 moles de SO_3 .

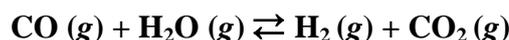
a) Suponiendo comportamiento ideal, calcular, a dicha temperatura, el valor de K_c para la reacción:



b) Calcule, a dicha temperatura, el valor de K_p para dicha disociación.

$$\text{Dato: } R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

13.15. A 900° C, la reacción:

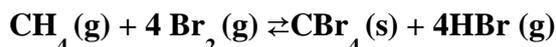


tiene una constante K_c de 8,25.

En un recipiente de 25 litros se mezclan 1 mol de CO y 0,5 moles de H₂O a 900° C. Calcule en el equilibrio: (a) las concentraciones de todos los compuestos; (b) la presión total de la mezcla. (Suponer comportamiento ideal)

$$\text{Dato: } R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

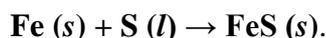
13.16. Para la reacción



a 127° C y 1 atm, $\Delta H = -169.7 \text{ kJ}$ y $K = 1,048$

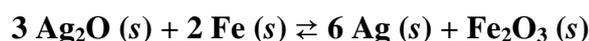
En esas condiciones, se introducen 0,5 moles de CH₄ y 2 moles de Br₂ en un recipiente de 10 dm³. Calcular (a) el valor de K_p suponiendo que todos los gases y la mezcla gaseosa se comportan idealmente; (b) cuántos moles de Br₂ quedan sin reaccionar. (c) despreciando el volumen que ocupa el CBr₄, la presión parcial de cada componente; (d) la presión total en el interior del recipiente

13.17. El azufre reacciona con el hierro a altas temperaturas según



En un experimento se utilizaron 8,67g de S y 7,62 g de Fe. ¿Cuál es el reactivo limitante? ¿Qué masa de producto se formó? ¿Qué cantidad de reactivo queda sin reaccionar?

13.18. Un tubo cerrado que contiene 21,422 g de óxido de plata y 3 g de hierro, se calientan para convertir parte en Fe₂O₃, según:



Después de efectuado el experimento, la masa de óxido de plata es de 20,512 g de la del Fe₂O₃ es 3,504 g. ¿Cuántos moles de Ag y de Fe quedan en el tubo cuando cesa la reacción? Datos: A = 107,9 ; A = 55,8.

13.19. Una tira de cinc metálico cuya masa es de 2,0 g se coloca en una solución acuosa que contiene 2,50 g de nitrato de plata, produciéndose la siguiente reacción: $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{AgNO}_3(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$. ¿Cuántos gramos de Ag se pueden obtener a partir de estas cantidades

XIV. SOLUCIONES

14.1.- Modos de expresar las concentraciones en unidades físicas.

Cuando se emplean unidades físicas, las concentraciones de un constituyente (solute) en una solución se expresa, generalmente, de las siguientes maneras:

- 1) Por la masa de constituyente (solute) por unidad de volumen de solución.

Ejemplo 14.1.

5,5 gramos de NaCl por litro de solución (5,5 g/L)

2,0 kilogramos por metro cúbico de solución (kg/m^3)

1,0 libras de Na_2SO_4 por galón de solución (lb/Gal)

-
- 2) Por el porcentaje en masa de constituyente, esto es la relación entre la masa de constituyente y la masa de solución, multiplicada por 100.

Ejemplo 14.2.

NaCl en agua al 10 % (p/p). Esto significa que en cada 100 gramos de solución hay 10 gramos de NaCl o, lo que es equivalente, en cada 100 kg de solución hay 10 kg de NaCl.

-
- 3) Por el porcentaje masa/volumen de constituyente, esto es la relación entre la masa de soluto y el volumen de solución multiplicada por 100.

Ejemplo 14.3.

$C_6H_{12}O_6$ (glucosa) al 5 % (m/V). Esto significa que en cada 100 mL de solución hay 5 gramos de glucosa.

4) Por el porcentaje en volumen de constituyente. Esto es, la relación entre el volumen de soluto disuelto y el volumen de la solución obtenida multiplicada por 100. Esta forma se suele emplear para solutos y solvente líquidos.

Ejemplo 14.4.

C_2H_5OH (etanol) al 95 % (V/V). Significa que en 100 volúmenes de solución hay 95 volúmenes de alcohol.

14.2.- Formas químicas de expresar las concentraciones de solutos en soluciones:

1) Molaridad:

Es la relación entre el número de moles de soluto y el volumen (en litros) de la solución. Esta concentración se expresa mediante la letra M .

Ejemplo 14.5.

Una solución 0,5 M de H_2SO_4 contiene 0,5 moles de H_2SO_4 por cada litro de solución.

2) Formalidad

Esta manera de expresar las concentraciones, se utiliza cuando la sustancia disuelta no se puede expresar mediante su fórmula molecular sino mediante su fórmula mínima. Esta concentración se expresa mediante la letra F .

Ejemplo 14.6.

El silicato de sodio se expresa mediante su fórmula mínima Na_2SiO_3 , cuya masa fórmula gramo es 122,0 g.

Una solución 0,01 *F* de Na_2SiO_3 contiene 1,220 g de Na_2SiO_3 por litro de solución.

Para aquellas sustancias que se pueden expresar por sus fórmulas moleculares, la molaridad es igual a la formalidad.

3) Normalidad

La normalidad de un constituyente en una solución es la relación entre el número de equivalentes - gramo de constituyente y el volumen en litros de solución. Esta concentración se expresa mediante la letra *N*.

Ejemplo 14.7.

Una solución 0,1 *N* de HCl contiene 0,1 equivalentes - gramo (3,65 g) de HCl por litro de solución.

Una solución 0,2 *N* de H_2SO_4 contiene 0,2 equivalentes - gramo (9,8 g) de H_2SO_4 por litro de solución

Una solución 0,03 *N* de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contiene 0,03 equivalentes - gramo (2,22 g) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por litro de solución.

4) Molalidad

La molalidad de un constituyente en una solución es la relación entre el número de moles de ese constituyente y la masa en kilogramos de solvente. Esta concentración se expresa mediante la letra *m*.

Ejemplo 14.8.

Una solución que resulta de disolver 4,9 gramos (0,05 moles) de H_2SO_4 en 500 gramos de agua (0,5 kg) tiene una concentración de ácido sulfúrico $0,05/0,5 = 0,1 m$.

5) Fracción molar

Esta forma de expresar las concentraciones se utiliza en trabajos teóricos, porque muchas de las propiedades de las soluciones se expresan con mayor claridad en función de la relación entre los números de moles (y por lo tanto de moléculas) de los constituyentes.

La fracción molar χ de un constituyente i en una solución está dada por la relación entre el número de moles n_i de ese constituyente y el número total de moles de todos los constituyentes de esa solución.

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_A + n_B + \dots + n_i + \dots} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Ejemplo 14.9.

Si una solución contiene 2 moles de alcohol etílico y 6 moles de agua, la fracción molar del alcohol será $2 / (2 + 6) = 0,25$ y la fracción molar del agua será $6 / (2 + 6) = 0,75$.

14.3.- Resolución de problemas de dilución.

De las distintas maneras de expresar las concentraciones de un constituyente en una solución hay varias que se expresan en cantidad de soluto (masa, moles, masa fórmula gramo, equivalente - gramo) disueltos en un volumen fijo de solución (1 L, 100 mL, etc.). En este caso la concentración se expresa mediante una forma general

$$\text{Concentración} = \frac{\text{cantidad de soluto disuelto}}{\text{volumen de solución}}$$

Por lo tanto

$$\text{cantidad de soluto disuelto} = \text{volumen} \times \text{concentración}$$

Cuando se agrega solvente a una solución, es decir, cuando la solución se diluye con el consiguiente aumento de volumen, al mantenerse constante la cantidad de soluto disuelto la concentración disminuye.

Problema 14.1.

Se tienen 100 ml de solución acuosa de glucosa 0,1 N y por el agregado de agua se lleva el volumen de la solución a 150 mL. Calcular la normalidad de la solución resultante.

Solución

Que la solución sea 0,1 *N* significa que hay 0,1 equivalentes - gramo de glucosa por litro de solución. Por lo tanto en 100 *mL* (0,1 litro) habrá 0,01 equivalentes - gramo de glucosa. Esta cantidad de soluto disuelto no se modifica por el agregado de agua.

Inicialmente tenemos

$$0,01 \text{ equivalente gramo de glucosa} = 100 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}$$

Luego del agregado de agua tendremos

$$0,01 \text{ equivalente gramo de glucosa} = 150 \text{ mL} \times x \text{ N}$$

Por lo tanto

$$100 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N} = 150 \text{ mL} \times x \text{ N}$$

de donde

$$xN = \frac{100 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}}{150 \text{ mL}} = 0,067 \text{ N}$$

La concentración de glucosa será 0,067 *N*

En general, cuando se diluye un volumen V_1 de una solución de una cierta concentración volumétrica c_1 por el agregado de solvente, llevando su volumen a un cierto valor V_2 , la concentración de la solución tendrá un nuevo valor, que podemos llamar c_2 que viene dada por la relación

$$V_1 \times c_1 = V_2 \times c_2$$

donde c_1 y c_2 se refieren a cualquier concentración que se exprese en cantidad de soluto (masa, moles, masa fórmula gramo, equivalente-gramo) disueltos en un volumen fijo de solución (1 *L*, 100 *mL*, etc.).

14.4.- Soluciones de no electrolitos.

Es muy común dividir el estudio de las propiedades de las soluciones según se trate de soluciones de electrolitos (aquellas que permiten la conducción de la corriente eléctrica con transporte de materia) o de soluciones de no electrolitos (aquellas que no permiten el pasaje de corriente eléctrica). Comenzaremos recordando algunos conceptos referidos a las soluciones para luego dedicarnos al estudio de las propiedades termodinámicas de las mismas.

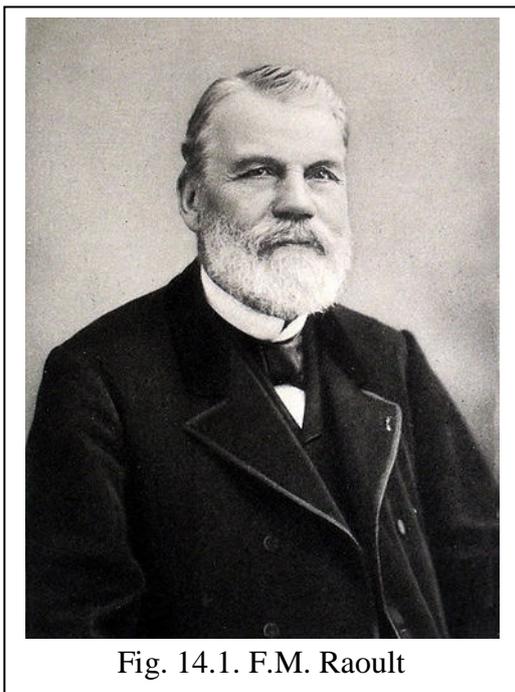


Fig. 14.1. F.M. Raoult

Una solución es un sistema homogéneo formado por dos o más especies químicas. Las soluciones formadas por dos sustancias se llaman “binarias”, las formadas por tres, “ternarias”, etc. Las soluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. Generalmente el componente que se encuentra en mayor proporción se llama solvente, mientras que los demás se llaman solutos. Si bien esta diferenciación es artificiosa y carece de fundamento, es de práctica común hacerla y nosotros la respetaremos.

14.5.- Ley de Raoult.

Desde fines del siglo XVIII se sabía que al disolver un soluto no volátil en un líquido, la presión de vapor del líquido desciende. Los primeros estudios cuantitativos sobre este descenso fueron realizados por Claude Louis Berthollet en 1803 pero la relación cuantitativa entre dicho descenso y la concentración de soluto fue encontrada experimentalmente por François Marie Raoult recién en 1887.

Sea p^∇ la presión de vapor del solvente puro a una determinada temperatura y p la presión de vapor de una solución binaria que contiene n_1 moles de solvente y n_2 moles de soluto a la misma temperatura. Luego de múltiples experimentos Raoult encontró que

$$\frac{p^\nabla - p}{p^\nabla} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (14 - 1)$$

El primer miembro de la (14 - 1) es el descenso relativo de la presión de vapor, el segundo es la fracción molar del soluto en la solución (χ_2). De modo que la (14 - 1) se puede escribir

$$\frac{p^\nabla - p}{p^\nabla} = \chi_2 \quad (14 - 2)$$

Por ello la Ley de Raoult se expresa

El descenso relativo de la presión de vapor de una solución es igual a la fracción molar del soluto.

La (14 - 2) se puede expresar

$$\frac{p}{p^\nabla} = 1 - \chi_2 \quad (14 - 3)$$

pero como la suma de las fracciones molares de una solución es igual a la unidad y la solución que consideramos es binaria, el segundo miembro de la (12 - 3) es la fracción molar del solvente, χ_1 , y podemos escribir

$$p = p^\nabla \chi_1 \quad (14 - 4)$$

Por ello la ley de Raoult se suele enunciar también:

La presión de vapor de una solución es directamente proporcional a la fracción molar del solvente.

Como se observa en la (14 - 4) la constante de proporcionalidad es la presión de vapor del solvente puro.

14.6.- Soluciones ideales.

Se llaman soluciones ideales a aquellas que se forman con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes. La teoría demuestra que tales soluciones cumplirían exactamente con la ley de Raoult a cualquier concentración. Además, en la formación de una solución ideal el efecto térmico es nulo, es decir, la formación de una solución ideal no va acompañada de variación de entalpía.

Llamamos solución ideal a aquella que cumple con la ley de Raoult a cualquier concentración, a cualquier presión y a cualquier temperatura.

En realidad, muy pocas soluciones se comportan como ideales. La mayoría de las soluciones de no electrolitos cumplen con buena aproximación la ley de Raoult cuando son diluidas.

Se puede demostrar que

Si la ley de Raoult es aplicable a un constituyente de una solución binaria líquida a cualquier composición, es también aplicable al otro.

14.7.- Curvas de presión de vapor.

Consideremos una solución binaria líquida. Para presiones de vapor no muy elevadas la ley de Raoult se puede escribir

$$p_1 = \chi_1 p_1^\nabla \quad \text{y} \quad p_2 = \chi_2 p_2^\nabla$$

al representar gráficamente la presión parcial de cada constituyente en función de su fracción molar en la fase líquida, se debe obtener una recta que pase por el origen de coordenadas. Así se obtienen curvas como la de la Figura 14 – 2.

De acuerdo con la ley de Dalton de la suma de las presiones parciales de una mezcla gaseosa ideal, la presión total del vapor (p) será la suma de las presiones parciales.

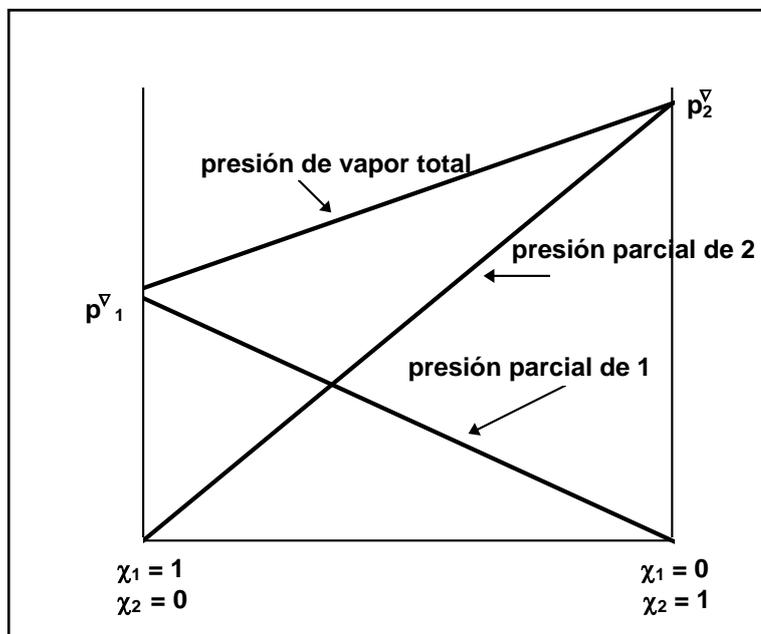


Figura 14.2. Curvas de presión de vapor de los componentes de una solución binaria líquida ideal

$$p = \chi_1 p_1^\nabla + \chi_2 p_2^\nabla$$

y, como la suma de las fracciones molares es igual a la unidad

$$\begin{aligned} p &= \chi_1 p_1^\nabla + (1 - \chi_1) p_2^\nabla \\ &= p_2^\nabla + \chi_1 (p_1^\nabla - p_2^\nabla) \end{aligned} \quad (14 - 5)$$

Es decir, la presión de vapor total es una función lineal de la fracción molar de cada constituyente en la fase líquida.

14.8.- Constitución de las fases líquida y vapor en el equilibrio.

Si para la fase vapor es aplicable la ley de Raoult, se puede calcular fácilmente su composición en el equilibrio con la fase líquida, ya que la fracción molar de cada constituyente es proporcional a su presión parcial. Si llamamos χ_{V1} a la fracción molar del solvente en la fase vapor y χ_{V2} a la fracción molar del soluto en la misma fase y suponiendo que el vapor se comporta como ideal y que es aplicable la ley de Raoult

$$\frac{\chi_{v1}}{\chi_{v2}} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{\chi_1 p_1^\nabla}{\chi_2 p_2^\nabla} \quad (14 - 6)$$

si se expresa la (14 - 6) en función de las fracciones molares del solvente en ambas fases y combinando el resultado con la (14 - 5) se puede expresar la presión total del vapor en función de la fracción molar del solvente en la fase vapor. Se llega a la siguiente ecuación

$$p = \frac{p_1^\nabla p_2^\nabla}{p_1^\nabla - \chi_{v1}(p_1^\nabla - p_2^\nabla)} \quad (14 - 7)$$

que muestra que la presión total del vapor no es una función lineal de la fracción molar del solvente en el vapor.

La representación gráfica de las expresiones (14 - 5) y (14 - 7) permite determinar rápidamente la composición de la fase vapor en equilibrio con una fase líquida de composición dada a una determinada temperatura. En el gráfico de la Figura 14.3. la recta punteada representa la presión de vapor de la solución en función de la fracción molar del solvente en la fase líquida y la curva de trazo continuo representa la presión de vapor de la solución en función de la fracción molar del solvente en el vapor. Cuando la presión de vapor de la solución toma un valor p los puntos A y B representan las composiciones del líquido y el vapor, respectivamente, en el equilibrio.

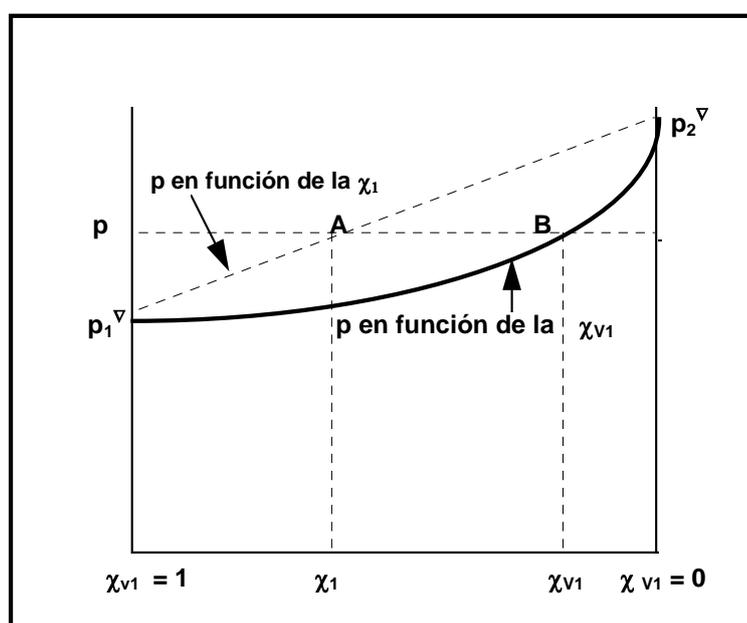


Figura 14.3. Curvas de presión de vapor de los componentes de una solución binaria líquida ideal

Problema 14.2.

Las presiones de vapor del benceno y del tolueno puros a 30°C son 118,2 y 36,7 *torr* respectivamente. Las sustancias tienen una estructura química tan parecida que las mezclas de ambas son prácticamente ideales, ¿qué composición en peso tiene una solución líquida cuya presión de vapor a 30°C es de 80,0 *torr*?

Solución:

Utilizaremos el subíndice 1 para el benceno. La presión de vapor de la mezcla líquida es

$$p = \chi_1 p_1^\vee + (1 - \chi_1) p_2^\vee = 118,2 \chi_1 + 36,7(1 - \chi_1) = 80,0$$

de donde se deduce que

$$\chi_1 = 0,53$$

A partir del conocimiento de la fracción molar, y sabiendo que las masas moleculares relativas del benceno y del tolueno son 78 y 92, podemos calcular el porcentaje en peso del benceno. Si llamamos w_1 a este porcentaje

$$w_1 = 100 \frac{\chi_1 M_1}{\chi_1 M_1 + \chi_2 M_2} = 100 \frac{0,53 \times 78}{0,53 \times 78 + 0,47 \times 92} = 49\%$$

14.9.- La regla de las fases.

La regla de las fases establece la relación que existe entre el número de componentes de un sistema, el número de fases que coexisten en equilibrio en el mismo y el número de variables, llamadas *grados de libertad* o *varianza*, que se deben indicar para definir completamente su estado.

Conviene aquí repasar algunos conceptos

Fase es el conjunto de todas las porciones de un sistema en las cuales cada una de las coordenadas intensivas mantiene valores constantes. Cada fase de un sistema heterogéneo está separada de las otras por superficies de discontinuidad caracterizadas por un cambio brusco del valor de algunas de sus propiedades intensivas.

Ejemplo 14.10.

En el punto triple coexisten en equilibrio agua líquida, hielo y vapor de agua. Este es un ejemplo de un sistema de tres fases formado por una sola sustancia. Una amalgama de oro y mercurio es un sistema monofásico formado por dos sustancias distintas. Una solución acuosa de alcohol etílico en

equilibrio con su vapor es un sistema bifásico formado por dos sustancias; una fase es líquida y está formada por agua y alcohol, la otra fase es gaseosa y está formado por las mismas dos sustancias.

Se llama *número de componentes* al menor número de constituyentes químicos independientes por medio de los cuales se puede expresar la composición de un sistema.

Ejemplo 14.11.

En el ejemplo anterior del sistema formado por agua en el punto triple, el número de componentes es 1: H_2O . Si el sistema fuese una salmuera el número de componentes sería 2: la sal común (NaCl) y el agua. El sulfato de cobre II (CuSO_4) y el agua pueden formar diversos sistemas en los cuales pueden existir distintos hidratos $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bien CuSO_4 anhidro, además de vapor de agua y hielo. Pero como la composición de tal sistema se puede expresar en función de 2 constituyentes independientes, — CuSO_4 y H_2O — el número de componentes es 2. En el caso de tener en equilibrio



ese sistema tiene 3 fases. A primera vista, parecería que el número de componentes es 3: $\text{CaCO}_3(s)$, $\text{CaO}(s)$ y $\text{CO}_2(g)$. Sin embargo estas sustancias no son independientes como exige la definición ya que CaCO_3 es equivalente a $\text{CaO} + \text{CO}_2$. Por eso se considera que el número de componentes es 2: CaO y CO_2 . Para una mejor comprensión de esto consideremos que

el CaCO_3 se puede representar $x \text{CaO} + x \text{CO}_2$

el CaO se puede representar $y \text{CaO} + 0 \text{CO}_2$

y el CO_2 se puede representar $0 \text{CaO} + z \text{CO}_2$

La naturaleza real de los componentes no es importante el número sí, ya que permite identificar a todas las sustancias presentes en el sistema.

Se llaman *grados de libertad* o *varianza* de un sistema al menor número de factores variables como concentración, presión, temperatura que deben fijarse para que la condición de sistema en equilibrio quede completamente definida.

Un sistema que tiene un solo grado de libertad se llama *univariante*, el que tiene dos se llama *bivariante*, el que tiene tres, *trivariante*, etc.

La llamada *regla de las fases* vincula el número de fases, el número de componentes y el número de grados de libertad.

Si llamamos F al número de grados de libertad, la regla de las fases se escribe

$$F = C - P + 2 \quad (14 - 8)$$

Expresión en la que F representa el número de grados de libertad, C el número de componentes y P el número de fases.

Esta expresión fue deducida por J.W. Gibbs en 1876 aunque su aplicación a la Química - Física se atribuye a H. W. B. Roozeboom en 1884. Es aplicable a todo sistema en el cual hay que determinar concentraciones, presiones y temperaturas de equilibrio. Se supone que no influyen otros factores como efectos eléctricos, magnéticos, superficiales, etc.

La regla de las fases se enuncia

En todo sistema en equilibrio en el cual solo influyen las concentraciones, la presión y la temperatura, el número de grados de libertad viene dado por el número de componentes menos el número de fases más dos.

Ejemplo 14.12.

Para el caso del agua en el punto triple el número de componentes es 1 el número de fases es 3 y por lo tanto el número de grados de libertad es 0. Esto significa que no hay que indicar el valor de ninguna variable para saber como coexisten las tres fases. Ese sistema es invariante. En ausencia de aire solo pueden coexistir las tres fases del agua a $0,0100^\circ \text{C}$ y 611 Pa .

Ejemplo 14.13.

En el caso de la descomposición del carbonato de calcio ya hemos visto que el número de componentes es 2. El número de fases es 3: dos son sólidas, carbonato de calcio y óxido de calcio y una gaseosa, el dióxido de carbono. Por lo tanto, para determinar el estado de equilibrio hace falta especificar un grado de libertad. Por ejemplo fijando la presión, quedan determinadas la temperatura y las concentraciones de los componentes en el equilibrio a esa presión.

14.10.- Volatilidad.

En el caso de soluciones líquidas el conocimiento de sus propiedades permiten estimar las condiciones apropiadas para la separación de los componentes.

Se llama *volatilidad* de un componente i en una solución (k_i) a la relación entre las fracciones molares de ese componente en las fases vapor y líquida cuando el sistema se encuentra en equilibrio. La volatilidad relativa (k_{ij}) de un componente i respecto de otro j es el cociente de las volatilidades de los constituyentes i y j .

Cuanto mayor sea la volatilidad relativa de un componente respecto de otro tanto mayor será su fracción molar (y, por lo tanto, su concentración) en la fase vapor. Por esto, cuando en la industria se quieren separar estos constituyentes se debe operar en las condiciones para las cuales la volatilidad relativa del componente más volátil sea máxima.

14.11.- Solubilidad de gases en líquidos. Ley de Henry.

Cuando se disuelve un gas en un líquido forma una sola fase. Por lo tanto, podemos considerar a la sustancia disuelta como si fuese un soluto cualquiera. Las propiedades de ese gas disuelto las indicaremos utilizando el subíndice 2.

Un caso particular de solubilidad de gases en líquidos lo constituye aquel en el que la solución se comporta idealmente, es decir cumple con la ley de Raoult. En este caso

$$p_2 = p_2^\nabla \chi_2 \quad (14 - 9)$$

Aquí p_2 y χ_2 representan la presión y la fracción molar del soluto en la solución y p_2^∇ es la presión que tendría la sustancia pura en estado líquido a la misma temperatura y presión exterior. La condición (14 - 9) se verifica experimentalmente para gases poco solubles, ya que en este caso las soluciones saturadas son muy diluidas, y las soluciones muy diluidas cumplen bastante bien con la ley de Raoult. En cambio, las soluciones acuosas de HCl o de NH₃ se apartan notablemente del comportamiento ideal.

Que ese sistema se encuentre en equilibrio implica que a esa presión del vapor p_2 la fracción molar del soluto es la máxima que admite la solución, en caso contrario, seguiría disolviéndose gas en el líquido y la presión disminuiría. Por lo tanto χ_2 es la fracción molar del soluto en la solución saturada cuando la presión que ejerce el gas sobre la misma es p_2 .

En 1803, John Dalton encontró experimentalmente una relación propuesta por W. Henry entre la solubilidad de un gas en un líquido y su presión. Henry la enunció de la manera siguiente

La solubilidad de un gas en un solvente, a una determinada temperatura, es proporcional a la presión del gas en equilibrio con la solución.

Si el gas es poco soluble, la solución saturada del mismo es muy diluida y se puede reemplazar la concentración de la solución saturada por la fracción molar del soluto en la misma. De esta manera, la expresión de la ley de Henry puede escribirse

$$\chi_2 = k p_2 \quad (14 - 10)$$

Si comparamos esta expresión con la (14 – 9) observamos que serían iguales si $k = 1/p^{\nabla}$. Esto se verifica para pocas soluciones. Estos casos constituyen soluciones ideales de gases en líquidos para las cuales las leyes de Raoult y Henry aplicadas al soluto pueden considerarse idénticas. No obstante en la mayoría de las soluciones de gases en líquidos k es constante aunque no sea igual a $1/p^{\nabla}$.

Los resultados experimentales muestran que, cuando se disuelve una mezcla de gases, la solubilidad de cada uno de ellos en el líquido, es proporcional a su propia presión parcial en la fase gaseosa en equilibrio con el líquido. Esto significa que la ley de Henry se aplica a cada gas independientemente de la presión que ejerce. Dicho de otra manera, para la mayoría de los gases poco solubles en un líquido, la influencia de la presión exterior es casi despreciable.

14.12.- Variación de la solubilidad de un gas con la temperatura.

La Termodinámica permite demostrar que si tanto el gas como la solución se comportan idealmente

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_2}{\partial T} \right)_{p, p_2} = - \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (14 - 11)$$

donde ΔH_v^M es el calor molar de vaporización del soluto a la temperatura T y a la presión p . Por lo tanto $-\Delta H_v^M$ puede interpretarse como la variación de entalpía que acompaña al proceso de condensación de un mol de gas más la variación de entalpía que acompaña a la disolución de ese mol líquido en el solvente. Pero la condición de solución ideal, impone que no haya efecto térmico que acompañe a la formación de la solución a partir de los componentes líquidos. De aquí deducimos que $-\Delta H_v^M$ se puede identificar con el calor molar de disolución del gas.

Si el intervalo térmico no es muy grande, ΔH_v^M se puede considerar constante y la (14 – 11) se integra fácilmente.

Conociendo la solubilidad a una determinada temperatura se puede calcular la solubilidad a otra.

Notemos que, como el calor molar de vaporización de cualquier sustancia es siempre positivo, la solubilidad de un gas en un líquido disminuye con el aumento de temperatura. Esto tiene validez aunque el gas solo cumpla aproximadamente con la ley de Henry.

14.13.- Ascenso ebulloscópico.

Hemos visto que el agregado de un soluto a un solvente provoca un descenso de la presión de la presión de vapor. Una consecuencia directa del descenso de la presión de vapor por un soluto no volátil es que el punto de ebullición de la solución, es decir, la temperatura a la cual la presión de

vapor de la misma se hace igual a 1 atm, debe ser mayor que el del solvente puro. Este fenómeno se conoce como *ascenso ebulloscópico*.

En la Figura 14.4. se muestra la variación de la presión de vapor del solvente puro y de una solución de dicho solvente con un soluto no volátil. Se aprecia que la curva de la solución está siempre por debajo de la curva correspondiente al solvente, de modo que la temperatura a la cual la presión de vapor de la solución se hace igual a 1 atm (760 torr) es mayor que el punto de ebullición del solvente puro.

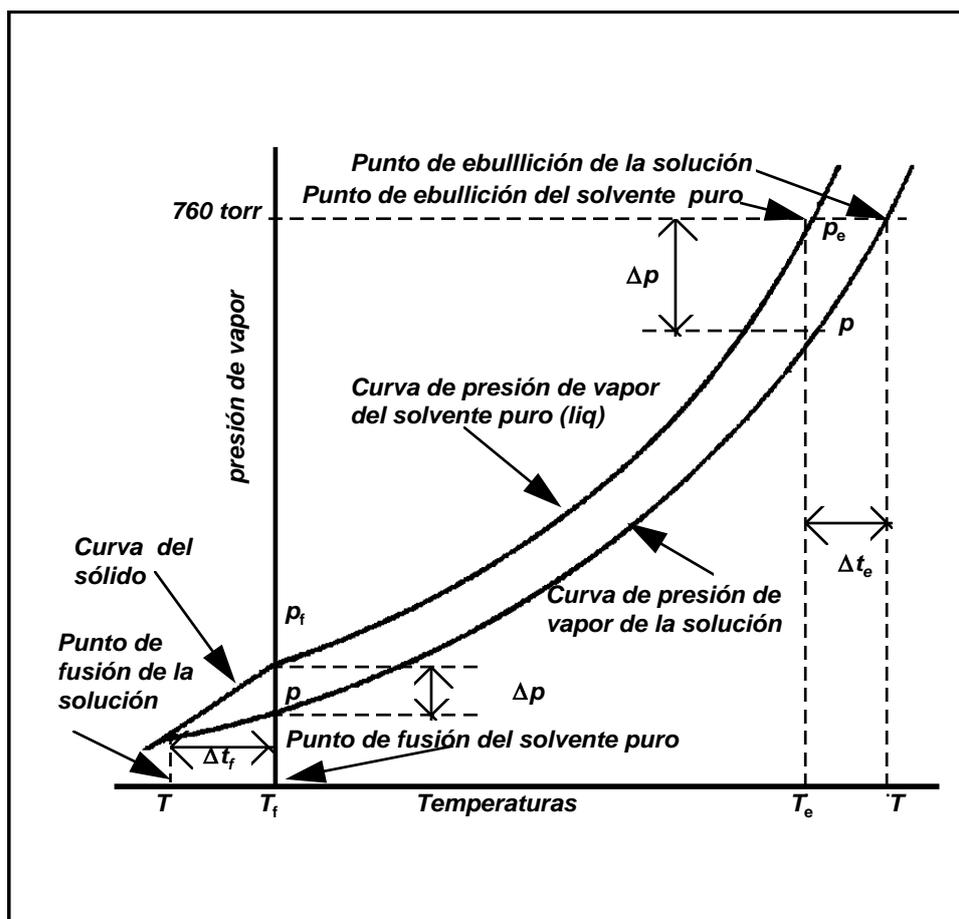


Figura 14.4. Curvas de presión de vapor para una sustancia pura y su solución de un soluto no volátil.

En el caso de que el soluto sea no volátil, la fracción molar del solvente en la fase vapor χ_{v1} es igual a la unidad. Por lo tanto la ecuación (14 – 11) toma la forma

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_1}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (14 - 12)$$

Recordando que χ_1 para la solución ideal es, en este caso, igual a p/p_e y, dado que la solución es diluida, el intervalo térmico es lo suficientemente pequeño lo que permite suponer que ΔH_v^M es constante

$$\ln \frac{p}{p_e} = -\frac{\Delta H_v^M}{R} \left(\frac{T - T_e}{T T_e} \right) \quad (14-13)$$

donde $T - T_e$ es el ascenso en el punto de ebullición ΔT .

Si consideramos que la solución es diluida, T no difiere mucho de T_e y se puede reemplazar $T T_e$ por T_e^2 y

$$\ln(1 - \chi_2) = -\frac{\Delta H_v^M}{R} \frac{\Delta T}{T_e^2}$$

Desarrollando $\ln(1 - \chi_2)$ mediante la fórmula de Mac Laurin

$$\ln(1 - \chi_2) = -\chi_2 - \frac{\chi_2^2}{2} - \frac{\chi_2^3}{3} - \frac{\chi_2^4}{4} \dots$$

y recordando que, para una solución diluida, $\chi_2 \ll 1$, puede aproximarse

$$\ln(1 - \chi_2) \cong -\chi_2$$

$$\chi_2 = \frac{\Delta H_v^M}{R} \frac{\Delta T}{T_e^2}$$

y

$$\Delta T = \frac{R T_e^2}{\Delta H_v^M} \chi_2$$

Como el punto de ebullición del solvente y su calor molar de vaporización en ese punto son constantes, podemos escribir

$$\Delta T = k_e \chi_2 \quad (14-14)$$

Vemos que, con muy buena aproximación, el ascenso ebulloscópico puede considerarse directamente proporcional a la fracción molar del soluto.

La (14-14) suministra un camino para estimar la masa molecular de un soluto no electrolito no volátil. Para ello se determina el ascenso ebulloscópico producido por el agregado de una pequeña masa m_2 de tal soluto a una masa m_1 de solvente. En tal solución diluida la fracción molar del soluto se puede expresar

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$$

Como $n_1 = m_1/M_1$ y $n_2 = m_2/M_2$

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{\Delta H_v^M} \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}$$

Recordando que $\Delta H_v^M/M_1 = L_{2,3}$ es el calor latente de vaporización, o sea, el calor de vaporización por gramo.

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{L_{2,3}} \frac{m_2}{m_1 M_2}$$

y

$$M_2 = \frac{RT_e^2}{L_{2,3}} \frac{m_2}{m_1 \Delta T} \quad (14 - 15)$$

O sea, si se conoce el calor latente de vaporización del solvente puro y su punto de ebullición, basta medir el ascenso ebulloscópico que produce el agregado de una masa m_2 de soluto no electrolito no volátil a una masa m_1 de solvente para estimar, con muy buena aproximación, la masa molecular relativa de ese soluto mediante la expresión (14 – 15).

De todas las formas de expresar las concentraciones, es conveniente utilizar la molalidad (m) para el estudio de las variaciones de presión de vapor en soluciones diluidas. Recordemos que la molalidad viene expresada por el número de moles de soluto disueltos en 1000 g de solvente. Para nuestro caso, la molalidad de la solución viene dada por

$$m = \frac{m_2}{M_2 m_1} \cdot 1000$$

de modo que

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{L_{2,3} 1000} m \quad (14 - 16)$$

o

$$\Delta T = K_e m$$

donde K_e se llama constante ebulloscópica y es una constante característica de cada solvente que depende de su punto de ebullición y de su calor latente de vaporización. La (14 – 16) se puede enunciar

La elevación del punto de ebullición de una solución de un electrolito no volátil que cumple con la ley de Raoult es proporcional a su molalidad.

14.14.- Descenso crioscópico.

Otra consecuencia de que la presión de vapor de una solución es inferior a la del solvente puro es que el punto de solidificación de la solución es más bajo que el punto de solidificación del solvente puro.

Al observar la Figura 14 – 4 notamos que un descenso Δp de la presión de vapor a la temperatura del punto de fusión del solvente puro, provoca un descenso ΔT_f en el punto de fusión de la solución.

Mediante un razonamiento similar al empleado en el párrafo anterior se puede llegar a

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_f^M} \chi_2 \quad (14 - 17)$$

o

$$\Delta T_f = k_f \chi_2 \quad (14 - 18)$$

Mediante un razonamiento similar al del párrafo anterior se llega a

$$\Delta T_f = K_f m \quad (14 - 19)$$

El descenso del punto de fusión de una solución de un electrolito no volátil que cumple con la ley de Raoult es proporcional a su molalidad.

donde la constante de proporcionalidad K_f recibe el nombre de constante crioscópica y es una constante característica de cada solvente que depende de su punto de fusión y de su calor latente de fusión.

14.15.- La presión osmótica.

Además de las propiedades de las soluciones ya consideradas en los párrafos anteriores existen otras entre las cuales debemos mencionar la *ósmosis* (del griego: empujar). Este término se emplea para describir el pasaje espontáneo de solvente a una solución, o de una solución diluida a una más concentrada, cuando ambos líquidos se hallan separados por una membrana adecuada. Una membrana que permite pasar libremente al solvente, por ejemplo agua, pero no a la sustancia disuelta, por ejemplo azúcar se denomina *semipermeable*¹.

Un ejemplo simple del fenómeno de la ósmosis se obtiene cuando se fija una membrana animal, vejiga por ejemplo, en el extremo de un tubo delgado que termina en forma de embudo (Fig.

¹ El fenómeno de la ósmosis se refiere al pasaje de solvente únicamente; si al mismo tiempo se produce un movimiento de soluto en sentido contrario, el fenómeno se denomina *difusión*.

14.5.), que se llena en parte con una solución concentrada de sacarosa (azúcar de caña) y se introduce en un vaso con agua, como se ve en la figura.

El nivel del líquido en el tubo se eleva hasta que la presión hidrostática alcanza a detener el flujo de agua. Como resultado del proceso de ósmosis se desarrolla una presión que contrarresta la tendencia del solvente a pasar a través de la membrana semipermeable hacia la solución. Esta presión se llama *presión osmótica* de la solución.

La presión osmótica se define como la sobrepresión que debe aplicarse a una solución para impedir el pasaje hacia ella del solvente cuando los dos líquidos están separados por una membrana perfectamente semipermeable.

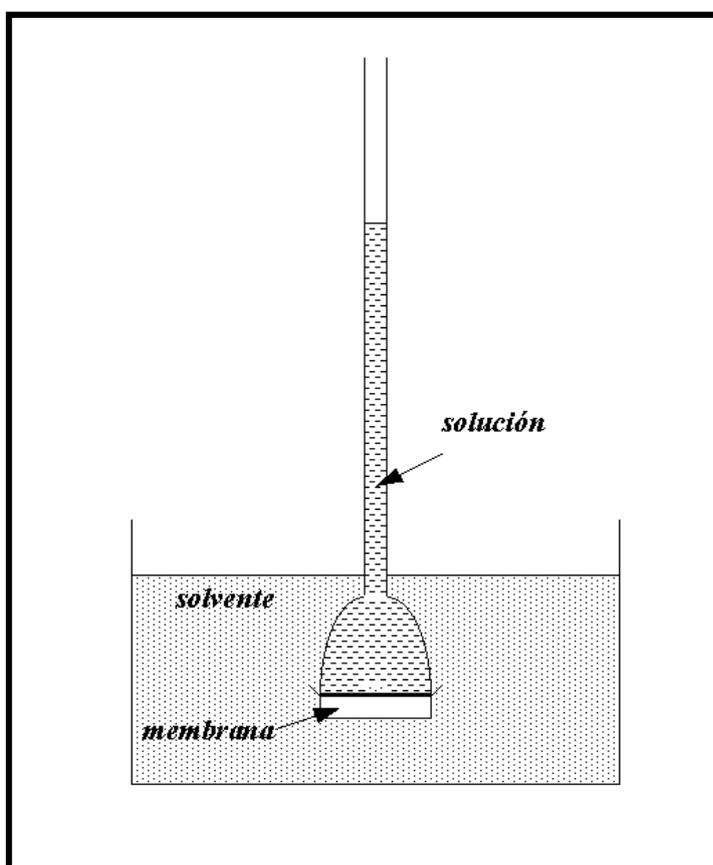


Figura 14.5.

Alguna vez se supuso que la presión osmótica es una presión producida por la solución, pero esta suposición es errónea. La presión osmótica sólo se pone en evidencia cuando la solución se separa del solvente mediante una membrana semipermeable produciéndose entonces un exceso de presión en la solución. Cuando este exceso de presión alcanza el valor de la presión osmótica, la tendencia del solvente a pasar a la solución es anulada por la tendencia inversa, con lo que se alcanza el llamado *equilibrio osmótico*.

Si bien en los primeros estudios se utilizaron membranas estas no eran perfectamente semipermeables. En 1864, Moritz Traube, sugirió la utilización de membranas artificiales preparadas con

ferrocianuro de cobre, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, que se considera hasta hoy como el mejor material para este fin. En 1877, Wilhelm Friedrich Pillipp Pfeffer preparó una membrana dejando que una solución de sulfato de cobre difundiera desde el interior de un vaso poroso que sumergió en un recipiente que contenía una solución de ferrocianuro de potasio. Al encontrarse las dos sustancias en la pared reaccionaban para formar un precipitado de ferrocianuro de cobre que llenaba los poros. Con este aparato realizó medidas cuantitativas de ósmosis.

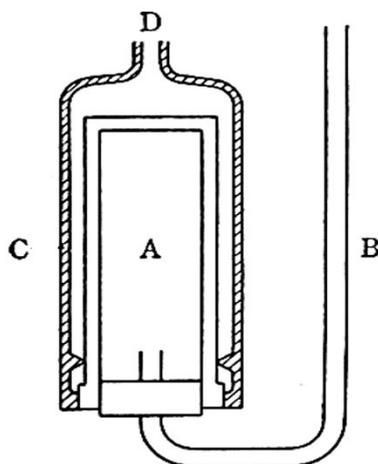


Figura 14.6. Esquema del método de Frazer para determinar presión osmótica

Harmon Northrop Morse y John C. W. Frazer y sus colaboradores (1901-23) perfeccionaron la producción de la membrana semipermeable utilizando una corriente eléctrica para conducir los iones cobre y ferrocianuro al interior de las paredes del vaso poroso. Las membranas que se logran de esta manera son capaces de soportar presiones de hasta 270 atm . El método utilizado por Frazer para medir presiones osmóticas se esquematiza en la Figura 14 - 5. Tanto la cuba A, en cuyas paredes se ha depositado la membrana semipermeable, como el tubo B, están llenos de agua. La cuba está rodeada por solución, contenida en el cilindro de bronce C. El solvente tiende a pasar de A a C y la presión hidrostática resultante en el vaso C, igual a la presión osmótica, se mide mediante el manómetro conectado a D.

14.15.a.- Soluciones isotónicas.

Las células animales y vegetales contienen soluciones de distintos solutos — sales, azúcares, aminoácidos, proteínas, lípidos, distintos metabolitos, etc. — y están recubiertas por membranas que se son semipermeables respecto de algunos solutos mientras que respecto a otros no lo son. En una célula normal el agua que penetra a través de la membrana origina en el interior de ésta un exceso de presión que “hincha” a la célula “empujando” su contenido contra la pared interior, fenómeno que se conoce con el nombre de "turgencia". Para mantener esta turgencia la célula debe estar sumergida en un líquido que tenga una composición determinada - en cuanto a los solutos en ella disueltos - para que mantenga la misma presión osmótica que en el interior de la célula. Si se sumerge a la célula en una solución de presión osmótica mayor, el agua tenderá a salir de la célula, pasando a través de la membrana. Como consecuencia, el contenido celular se contrae y se separa

de la pared; este fenómeno se denomina *plasmólisis*. Para cada tipo de células se determina experimentalmente la composición y la concentración de solución que neutraliza exactamente este fenómeno. Esta solución tiene entonces la misma presión osmótica que la solución de la célula, y se dice que es *isotónica* (en griego: igual tensión) con ella.

14.15.b.- Presión osmótica y concentración.

Los resultados obtenidos por Pfeffer midiendo la presión osmótica de soluciones de sacarosa han llegado a tener importancia histórica. En la Tabla de la Figura 14.7. se dan algunos datos acerca de la influencia de la concentración sobre la presión osmótica; los valores fueron obtenidos a una temperatura de unos 15° C. La constancia aproximada de la relación de la presión osmótica Π con la concentración c , indica que a temperatura constante, la presión osmótica de una solución se puede considerar directamente proporcional a su concentración.

Concentración (c) por ciento	presión osmótica Π (torr)	Π / C
1	535	535
2	1016	508
4	2082	521
6	3075	513

Figura 14.7. Presiones osmóticas de soluciones de sacarosa

En la tabla de la Figura 14.8. se muestran los resultados del efecto de la temperatura sobre la presión osmótica obtenidos por Pfeffer empleando una solución de sacarosa al 1 por ciento. Resulta evidente que la presión osmótica es proporcional a la temperatura absoluta

Temperatura T (K)	presión osmótica π (torr)	relación π / T
280,0	505	1,80
286,9	525	1,83
295,2	548	1,85
305,2	544	1,79
309,2	567	1,83

Figura 14.8. Influencia de la temperatura sobre la presión osmótica

14.15. c.- Ecuación de van't Hoff.

En 1887, J. H. van't Hoff encontró que las medidas de Pfeffer de la presión osmótica mostraban un paralelismo entre las propiedades de las soluciones y las propiedades de los gases. Si llamamos c es la concentración de una solución, expresada en moles por unidad de volumen de solución, y V al

volumen de la solución que contiene un mol — en las mismas unidades — c es igual a $1/V$. Como vimos en el párrafo anterior, la presión osmótica dividida por la concentración es constante a una temperatura dada; y si bien las unidades de concentración usadas en la Tabla de la Figura 12 - 6 no son iguales a las que acabamos de definir, los valores son aproximadamente proporcionales, de modo que se puede escribir,

$$\Pi/c = \text{constante}$$

donde Π es la presión osmótica; reemplazando c por $1/V$, resulta que

$$\Pi V = \text{constante} \quad (14 - 20)$$

a temperatura constante. Este resultado es análogo al de la ley de Boyle - Mariotte, que establece que para una transformación isotérmica de una masa gaseosa $p.V = \text{constante}$.

Por otra parte, los valores obtenidos en la tabla de la Figura 14.7, nos muestran que, a concentración constante, la presión osmótica es directamente proporcional a la temperatura absoluta

$$\Pi/T = \text{constante} \quad (14 - 21)$$

lo que guarda analogía con la ley de Gay Lussac para transformaciones isométricas de una masa gaseosa.

Combinando las ecuaciones (14 - 20) y (14 - 21) se llega al resultado

$$\Pi V = RT \quad (14 - 22)$$

donde R es una constante. Introduciendo valores experimentales de la presión osmótica de una solución de concentración conocida a temperatura definida surge el hecho interesante de que la constante R en la ecuación (14 - 22) es casi idéntica a la constante universal de los gases. Se ve que la ecuación (14 - 22), denominada ecuación de van't Hoff para la presión osmótica de las soluciones, es análoga a la ecuación de estado de un gas ideal.

Puesto que la concentración c es igual a $1/V$, se suele escribir la ecuación (14 - 22) en la forma siguiente:

$$\Pi = cRT \quad (14 - 23)$$

Si empleamos los resultados de Pfeffer que se dan en la Tabla de la Figura 14.7, una solución de 1 g de sacarosa en 100 g de agua provoca una presión osmótica de 505 torr a 280,0 K. Para que R se exprese en $L\text{-atm}$ por grado y por mol, — que son las dimensiones generalmente empleadas en los cálculos de presiones osmóticas — entonces Π debe expresarse en atm y c en moles por litro. El volumen de la solución que contiene 1 g de sacarosa es 100,6 mL, y dado que la masa molecular relativa de la sacarosa es 342, resulta que

$$c = \frac{1,0}{342} \times \frac{1000}{100,6} = 0,0291 \text{ mol L}^{-1}$$

La presión osmótica Π es 505/60 atm, y la temperatura absoluta es 280 K; entonces

$$R = \frac{\Pi}{Tc} = \frac{505}{760} \times \frac{1}{280 \times 0,0291} = 0,0816 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}$$

Este valor es comparable con el de 0,0820, en las mismas unidades, obtenido para la constante de un gas de comportamiento ideal.

Al igual que en el caso de los gases, las soluciones cumplen con la ecuación de van't Hoff en determinadas condiciones. Ellas son: soluciones diluidas de no electrolitos no volátiles. A medida que aumenta la concentración las soluciones reales se apartan de este comportamiento ideal.

14.16.- Puntos de ebullición de soluciones ideales de dos componentes volátiles.

El gráfico de la Figura 14.3. nos muestra las curvas de presión de vapor de los componentes de una solución binaria líquida ideal en función de las fracciones molares. Ahora consideraremos las representaciones gráficas de las temperaturas de ebullición a una presión dada en función de la fracción molar.

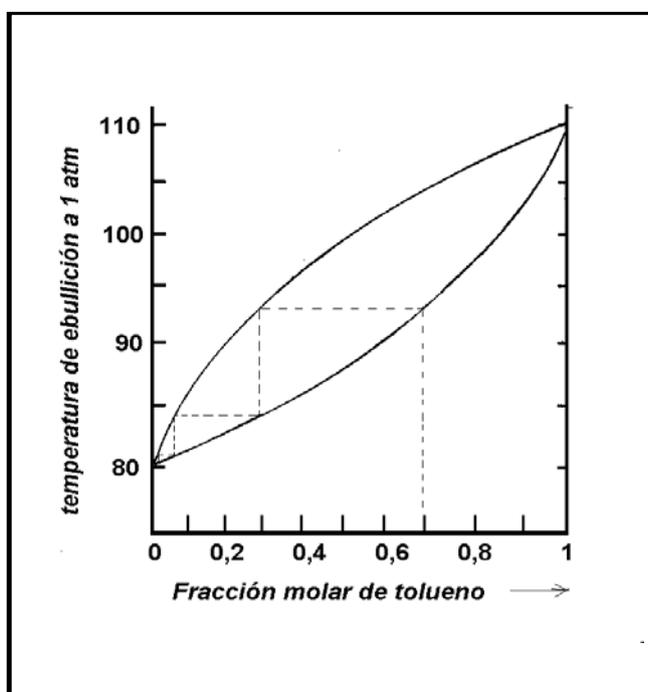


Fig. 14.9. Puntos de ebullición de benceno-tolueno; composiciones del líquido y vapor. Para cada composición del líquido, este hierve a la temperatura dada por la curva inferior. La curva superior da la composición del vapor en equilibrio con la fase líquida.

Ejemplo 14.14.

Calcular la composición de la fase líquida de una solución de benceno y tolueno que hierve a 90 °C bajo la presión de 1 atm suponiendo que la solución es ideal. Calcular la composición de la fase vapor a esa temperatura. A 90° C la presión de vapor del benceno es 1363,0 hPa y la del tolueno es 541,0 hPa

Si la solución es ideal, la presión parcial de cada componente es igual a su presión de vapor a esa temperatura multiplicada por su fracción molar en el líquido. Indiquemos con el subíndice *B* al benceno y con el subíndice *T* al tolueno.

$$p_B = p_B^\nabla \chi_B$$

$$p_T = p_T^\nabla \chi_T = p_T^\nabla (1 - \chi_B)$$

En el punto de ebullición, la suma de las presiones parciales debe ser igual a 1 atm.

$$p_B^\nabla \chi_B + p_T^\nabla (1 - \chi_B) = 1013.24 \text{ hPa}$$

de donde

$$\chi_B = 0.575$$

y

$$\chi_T = 0.425$$

Para la fase vapor, si se comporta como un gas ideal, se debe cumplir que la presión parcial de cada componente sea igual a la presión total por la fracción molar del mismo en esa fase.

$$p_{VB} = \chi_{VB} p$$

y

$$p_{VT} = \chi_{VT} p$$

y como la presión parcial de cada componente es igual a su presión de vapor por la fracción molar en la fase líquida

$$\chi_{VB} p = p_B^\nabla \chi_B$$

$$\chi_{VT} p = p_T^\nabla \chi_T$$

de donde se obtiene

$$\chi_{VB} = 0.773$$

y

$$\chi_{VT} = 0.227$$

De esta manera, conociendo la dependencia de la presión de vapor de cada sustancia con la temperatura se puede construir un gráfico como el de la Figura 14.8, siempre que la solución se comporte como ideal, es decir que cumpla con la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones y que el vapor se comporte como gas ideal.

Si la solución se aparta del comportamiento ideal, las curvas de puntos de ebullición en función de las composiciones no se pueden calcular a partir de los valores de presión de vapor tabulados, sino que se deben determinar todos los puntos en forma experimental.

Bibliografía

Dack, M.R.J., (1971): *Solutions and solubilities* en *Techniques of Chemistry* (ed. A Weissberger y B.W. Rossiter) 8. Wiley. New York.

Glasstone, S., Lewis, D., (1969): *Elementos de Química Física*, Editorial Médico-Quirúrgica, Buenos Aires.

Glasstone, S., (1969) *Termodinámica para químicos*, 5ª edición. Editorial Aguilar. Madrid.

Katz, M. (2017). *Temas de Química Física*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.

Laidler, K.J., Meiser, J. H., (1995): *Fisicoquímica*, 2ª edición. C.E.C.S.A. México.

Murrell, J.N., Jenkins, A.D., (1994): *Properties of liquids and solutions*. Wiley Interscience. New York.

CUESTIONARIO

14. 1. Enuncie la ley de Raoult
14. 2. ¿A qué se llama solución ideal?
14. 3. ¿A qué se llama volatilidad de un componente en una solución?
14. 4. ¿Qué establece la ley de Henry?
14. 5. ¿Cómo varía la solubilidad de un gas en una solución ideal con el aumento de la temperatura?
14. 6. ¿Qué relación existe entre el ascenso ebulloscópico de una solución ideal de soluto no volátil y su concentración?
14. 7. ¿Qué entiende por presión osmótica?
14. 8. ¿Qué establece la ecuación de van't Hoff para la presión osmótica? ¿En qué casos es válida?
14. 9. Se tienen 0,06 g de sacarosa disueltos en 31,94 g de agua. Calcular el porcentaje en peso de sacarosa en esa solución.
14. 10. Se tienen 4 g de glucosa y se le agrega agua hasta llevar el volumen de solución a 200 mL. Calcular el porcentaje masa/volumen de glucosa en esa solución.
14. 11. ¿Cómo prepararía 100 mL de solución acuosa de NaCl al 0,9 % en peso?
14. 12. ¿Qué masa de NaNO_3 debe pesarse para preparar 50 mL de solución acuosa que contenga 70g de Na^+ por litro de solución? $R = 12,9 \text{ g}$.
14. 13. Calcular cuántos gramos de HCl (g) deben disolverse en agua para formar 5,00 mL una solución al 37,23 % en peso, sabiendo que la densidad de la solución es 1,19 g/mL. $R = 2,22 \text{ g}$ de HCl
14. 14. Calcular el volumen de solución concentrada de H_2SO_4 de densidad 1,84 g/mL y 98 % en peso que contienen 40,0 g de H_2SO_4 . $R = 22,2 \text{ mL}$.
14. 15. ¿Cuántos gramos de HNO_3 se requieren para preparar 250 mL de solución acuosa de HNO_3 0,2 M?

14. 16. ¿Cuántos gramos de H_2SO_4 se requieren para preparar 200 mL de solución acuosa de H_2SO_4 0,6 N?
14. 17. ¿Cuántos gramos de NaOH se requieren para preparar 2 litros de solución acuosa de NaOH 0,5 F?
14. 18. ¿Cuál es la molalidad de una solución de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{O}_{22}\text{H}_{11}$) que contiene 20,0 g de azúcar disueltos en 125 g de agua? $R = 0,468 m$.
14. 19. Calcular la molaridad y la molalidad de una solución de H_2SO_4 de densidad 1,198 g/mL que contiene 27% en peso de H_2SO_4 $R = 3,30 M \quad 3,78 m$.
14. 20. Determinar la fracción molar de cada sustancia de una solución que contiene 72,0 g de agua y 11,5 g de glicerina $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3$
14. 21. ¿Cuántos equivalentes -gramo de soluto están disueltos en: (a) 1 litro de solución 2N (b) 1 litro de solución 0,5 N (c) 0,5 litros de solución 0,2 N?
14. 22. Se tienen 50 mL de solución acuosa de AgNO_3 0,1N y se le agrega agua destilada hasta llevar su volumen a 80 mL. Calcular la normalidad de la solución resultante.
14. 23. Una solución acuosa contiene 75 mg de NaCl por mL. ¿Hasta qué volumen deben diluirse 50 mL de esa solución para obtener una solución de concentración 15 mg por mL?
14. 24. La presión de vapor del agua a 20° C es 17,535 torr. Al disolver isotérmicamente una cierta masa de glucosa en agua a esa temperatura, la presión de vapor de la solución desciende a 17,290 torr. Calcular la fracción molar de la glucosa en esa solución, suponiendo que la misma se comporta idealmente.
14. 25. El descenso relativo de la presión de vapor de una solución de benzaldehído en éter a 15° C es 0,132. Calcular la fracción molar del éter en la misma.
14. 26. La presión de vapor del alcohol etílico a 40° C es 135,3 torr. Cuál será la fracción molar de la glicerina en solución alcohólica si dicha solución tiene, a la misma temperatura, una presión de vapor de 133,5 torr. Suponer comportamiento ideal.
14. 27. Las presiones de vapor del benceno y del tolueno puros a 30° C son 118,2 y 36,7 torr respectivamente. Las sustancias tienen una estructura química tan parecida que las mezclas de ambas son prácticamente ideales, ¿qué composición en peso tiene una solución líquida cuya presión de vapor a 30° C es de 80,0 torr?
14. 28. La solubilidad del nitrógeno gaseoso puro en agua a 25° C es de $6,82 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Calcular la concentración del nitrógeno disuelto en el agua en CNPT, sabiendo que la presión parcial de ese gas en el aire es de 0,785 atm.
14. 29. La constante crioscópica del agua es 1,86 °C/m. Esto significa que una solución 1 molal de no electrolito no volátil que se comporte idealmente producirá un descenso en el punto de congela-

ción del agua de $1,86^{\circ}\text{C}$. Calcular la molalidad de una solución acuosa de sacarosa que a 25°C reduce la presión de vapor del agua de $23,76\text{ torr}$ a $22,98\text{ torr}$.

14. 30. Calcular a qué temperatura solidificará una solución acuosa que contiene $1,7100\text{ g}$ de lactosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) en 3600 g de agua. La lactosa o azúcar de leche es un sólido no electrolito, no volátil cuya masa molar es $342,0\text{ g/mol}$.

14. 31. La constante ebulloscópica del agua es $0,52^{\circ}\text{C}/m$. Esto significa que una solución 1 molal de no electrolito no volátil que se comporte idealmente producirá un aumento en el punto de ebullición del agua de $0,52^{\circ}\text{C}$. Sobre esta base, calcular a que temperatura hervirá la solución del ejercicio anterior bajo la presión de 1 atm .

14. 32. La constante crioscópica del ácido acético es $3,90^{\circ}\text{C}/m$; la del agua $1,86^{\circ}\text{C}/m$. Calcular cuál es el punto de fusión del ácido acético puro sabiendo que una solución de $0,4$ moles de etanol en 780 g de acético tiene un punto de fusión que es $15,0^{\circ}\text{C}$ mayor que una solución de $0,215\text{ m}$ de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en agua.

14. 33. La presión osmótica de la sangre es bastante elevada, alrededor de $7,8\text{ atm}$ a 37°C . Calcular la concentración molar de una solución acuosa de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) que sea isotónica con la sangre.

14. 34. La llamada *solución fisiológica* es una solución acuosa que contiene $0,9\%$ ($^m/v$) de NaCl . A esa concentración la sal está completamente dissociada. Comprobar que es isotónica con la sangre a 37°C .

14. 35. Una muestra de $7,85\text{ g}$ de un compuesto orgánico $93,75\%$ de C y $6,25\%$ de H , se disuelve en 301 g de benceno produciendo un descenso crioscópico de $1,05^{\circ}\text{C}$. Calcular la masa molar del compuesto y su fórmula molecular sabiendo que la constante crioscópica es $5,12^{\circ}\text{C}/m$.

XV. SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

15.1.- Propiedades constitutivas, aditivas, y coligativas.

Al referirnos a los sistemas materiales, expusimos que estos presentan propiedades que se clasifican en *extensivas*, si dependen de la masa — como volumen, energía interna, capacidad calorífica, etc. — e *intensivas* — como densidad, índice de refracción, punto de fusión o de congelación, puntos de ebullición, calor específico, constante dieléctrica, etc. — cuando sus valores son independientes de la masa considerada.

En el caso de las soluciones las propiedades se suelen clasificar de otra manera. Atendiendo a su naturaleza, su aditividad o el número de partículas que las forman, las propiedades de las soluciones se clasifican en tres grandes grupos:

Las *propiedades constitutivas* son aquellas que dependen exclusivamente de la constitución de las moléculas, o de la naturaleza y disposición de sus átomos, o de la naturaleza de los iones que forman la sustancia. Así, cada sustancia al disolverse en un determinado solvente según su concentración, presenta una rotación óptica específica — para una longitud de onda y a una temperatura dadas — que es característica de la sustancia. Por ejemplo, para los dos ácidos tartáricos ópticamente activos las rotaciones específicas en sus soluciones acuosas estandarizadas son $+ 11.98^\circ$ y $- 11.98^\circ$ mientras que la forma “meso”, en las mismas condiciones, tiene rotación específica 0.

Las *propiedades aditivas* son aquellas para las cuales es aplicable la "regla de las mezclas o de aligación" de la Aritmética elemental. Esto es, si las sustancias S_1, S_2, \dots, S_n , que forman la solución tienen valores de una propiedad dada, $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_n$ y sus títulos en la solución son $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ respectivamente, la regla mencionada da para el valor π , de la misma propiedad de la solución:

$$\pi = \tau_1\pi_1 + \tau_2\pi_2 + \dots + \tau_n\pi_n$$

En las soluciones las propiedades aditivas constituyen una excepción. Prácticamente, la única propiedad aditiva de las soluciones es la masa. En un capítulo anterior hemos definido “*solución ideal*” como aquella que se forman con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes y que las soluciones reales se comportan como ideales cuando son diluidas. En las soluciones gaseosas a presiones bajas, se cumple con mayor aproximación la aditividad de los volúmenes, las presiones parciales, y otras propiedades termodinámicas extensivas.

En general, si a concentraciones moderadas fracasa la aditividad, no queda otro recurso que utilizar tablas empíricas de propiedades de soluciones diversas en función de las concentraciones de las mismas.

Las *propiedades coligativas* (del latín: *colligatus*, reunidos conjuntamente) son aquellas que no dependen tanto de la naturaleza de las sustancias disueltas sino del número de partículas disueltas. Si bien en todos los textos se dan como ejemplos de propiedades coligativas el descenso relativo de la presión de vapor, el ascenso ebulloscópico, el descenso crioscópico y la presión osmótica, no podemos dejar de mencionar el volumen de los gases que se comportan idealmente. En efecto, la recíproca del principio de Avogadro puede enunciarse: “El mismo número de moléculas de gases distintos, que se comportan idealmente, medidos a la misma presión y temperatura, ocupan el mismo volumen”. O sea, el volumen que ocupa un número determinado de moléculas de gas de comportamiento ideal, a una presión y temperatura, es independiente de la naturaleza del gas. Sólo depende del número de moléculas.

15.2.- Electrolitos.

El cloruro de hidrógeno, al estado de sustancia pura y en condiciones ambientales, es un gas formado por moléculas, en las cuales los átomos están enlazados por uniones covalentes. Sin embargo, la disolución del HCl en agua provoca la formación de iones. Por otra parte, el NaOH es un sólido iónico que en soluciones acuosas se disocia en sus iones.

Se llaman electrolitos a aquellas sustancias que al disolverse en agua, o en su estado líquido forman iones.

Las soluciones de electrolitos tienen la particularidad de ser conductoras de la corriente eléctrica. En efecto, los iones disueltos en la solución tienen la suficiente libertad de movimiento y al establecerse un campo eléctrico en la solución, los cationes — que tienen carga positiva — migran hacia el electrodo negativo (*cátodo*) donde captan electrones del mismo y los aniones — que tienen carga eléctrica negativa — migran hacia el electrodo positivo (*ánodo*) donde se descargan. El saldo neto es una captura de electrones en el cátodo y una descarga de electrones en el ánodo. Esta manera de conducir la corriente ocurre con *transporte de materia* y este tipo de conductores (las soluciones de electrolitos) se llaman *conductores de segunda especie*.

Los sólidos iónicos, como el NaCl, K₂SO₄, NaNO₃, etc, se caracterizan por no ser conductores pero cuando funden, los iones que lo forman pueden migrar en un campo eléctrico comportándose como conductores de segunda especie.

Las sustancias que al disolverse se ionizan o disocian completamente o casi por completo se llaman electrolitos *fuertes*.

Son ejemplos de electrolitos fuertes:

Los ácidos fuertes (HCl, HNO₃, HBr, H₂SO₄, HClO₃, etc.)

Las bases fuertes (NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, etc.)

La casi totalidad de las sales (NaCl, KBr, CaSO₄, NaNO₃, etc.)

Aquellas sustancias que al disolverse se ionizan o disocian parcialmente se llaman *electrolitos débiles*.

Son ejemplos de electrolitos débiles:

Los ácidos débiles (CH₃CO.OH, H₂SO₃, HClO, H₃PO₃, etc.)

Las bases débiles (Al(OH)₃, NH₄OH, Fe(OH)₃, etc.

El agua

15.3.- Soluciones de electrolitos.

Al estudiar el comportamiento de las soluciones de no electrolitos no volátiles encontramos relaciones sencillas que permiten calcular los valores de propiedades coligativas de las mismas: presión de vapor, ascenso ebulloscópico, descenso crioscópico y presión osmótica. Dado que estas propiedades dependen del número de partículas disueltas, si agregamos n_2 moles de soluto a una masa m_1 de solvente nos quedan determinados tanto el número de partículas disueltas como la molalidad de la solución.

Al disolver un electrolito, este se disocia dando un cierto número de iones. Es decir se incrementa el número de partículas disueltas, lo que influye en los valores de las propiedades coligativas. En el caso de soluciones diluidas de electrolitos fuertes, el número de partículas (iones) puede calcularse a partir de la ecuación estequiométrica. Pero cuando se trata de soluciones concentradas el grado de disociación — y por lo tanto el número de partículas disueltas — debe estimarse experimentalmente. Además, los iones son partículas con carga eléctrica que sufren distintos tipos de interacciones, atracciones y repulsiones electrostáticas, solvataciones, etc.

Todos estos factores hacen que las soluciones de electrolitos se aparten de los comportamientos estudiados en el capítulo XIV aún a concentraciones inferiores a 0.001*m*.

El NaCl es un electrolito fuerte y, como tal, en sus soluciones acuosas se encuentran solamente iones Na⁺ y Cl⁻. Sobre esta base, en una solución diluida de NaCl la concentración total de iones debería ser el doble que la concentración estequiométrica de la sal, con lo que sus propiedades coligativas deberían mostrar valores exactamente dobles que los calculados para un no electrolito de la misma molalidad. Sin embargo, si se determinan experimentalmente descensos crioscópicos para soluciones diluidas de NaCl y se calculan los valores por mol de NaCl en 1000 g de agua se obtienen los siguientes valores

molalidad de la solución acuosa de NaCl	ΔT_f (calculado para NaCl 1m) en °C
0.1	3.47
0.01	3.60
0.001	3.62
0.0001	3.72

Fig. 15.1. Descensos crioscópicos del NaCl a distintas concentraciones

La constante crioscópica para el agua es $1.86 \text{ }^\circ\text{C mol kg}^{-1}$, por lo tanto, de la tabla anterior notamos que sólo cuando la solución es $10^{-4} m$ el descenso crioscópico es el doble de $1.86 \text{ }^\circ\text{C}$, es decir, se encuentra el valor esperado.

15.4.- Actividades medias de los electrolitos.

Una de las convenciones termodinámicas relativas a las soluciones de electrolitos consiste en elegir un estado standard de cada especie iónica de manera tal que la razón entre su actividad y su concentración resulte la unidad a dilución infinita bajo la presión de 1 atm y a la temperatura de la solución.

Si bien la concentración de una especie iónica se puede expresar como su fracción molar, su molaridad o su normalidad, estas formas de expresar las concentraciones raramente se usa. En cambio, es común utilizar la *molalidad* como forma de expresar las concentraciones de las especies iónicas y, por lo tanto, la actividad se suele expresar en función de la molalidad. Sobre esta base

La actividad de una especie iónica resulta igual a su molalidad a dilución infinita, bajo la presión de 1 atm y a la temperatura de la solución.

Para el caso general de un electrolito de fórmula $M_{v+}A_{v-}$ que en solución acuosa se ioniza dando un número $v+$ de cationes M^{z+} de carga z_+ y $v-$ aniones A^{z-} de carga z_- que se ioniza según



la molalidad iónica media del electrolito (m_{\pm}) viene dada por

$$m_{\pm}^v = m_+^{v+} m_-^{v-} \quad (14 - 1)$$

Esto es, la molalidad iónica media de un electrolito, resulta del producto de las molalidades de cada especie iónica elevada a un exponente que coincide con su carga.

Ejemplo 15.1.

Calcular la molalidad iónica media de una solución de ácido sulfúrico 0.5 molal.

Solución:

El ácido sulfúrico se considera un electrolito fuerte y se supone que se ioniza totalmente en agua. Cada molécula de H_2SO_4 libera 2 iones H^+ , es decir $\nu^+ = 2$, y un ion SO_4^{2-} , o sea $\nu^- = 1$. Por lo tanto, la molalidad media de los iones H^+ será el doble de la molalidad m de la solución, es decir

$$m_+ = 2 \times m = 2 \times 0,5 = 1$$

La molalidad iónica media de los iones SO_4^{2-} será igual a la molalidad de la solución

$$m_- = 1 \times m = 1 \times 0,5 = 0,5$$

El número total de iones que se forman a partir de una molécula es 3

$$\nu = \nu_+ + \nu_- = 2 + 1 = 3$$

de acuerdo con la (15 – 1) la molalidad media del H_2SO_4 será

$$m_{\pm}^{\nu} = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} = 1^2 \times 0,5 = 0,5$$

y como

$$\nu = \nu_+ + \nu_- = 3, \quad m_{\pm}^3 = 0,5 \quad \text{y} \quad m_{\pm} = 0,794$$

La actividad media del electrolito se expresa en función de la molalidad iónica media del mismo (m_{\pm}).

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (15 - 2)$$

En esta expresión γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónica media del electrolito y que viene dado por el producto de los coeficientes de actividad iónica de las especies iónicas, elevado cada uno de ellos a una potencia igual a la carga del ion.

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \quad (15 - 3)$$

La actividad media del electrolito está vinculada también a las actividades de los iones que se liberan en solución

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} \quad (15 - 4)$$

La actividad de cada especie iónica se puede expresar como el producto de la molalidad de esa especie por el respectivo coeficiente de actividad

$$a_+^{v+} = \gamma_+^{v+} m_+^{v+} \quad (15 - 5)$$

$$a_-^{v-} = \gamma_-^{v-} m_-^{v-}$$

El producto de las expresiones (15 - 4) da, sencillamente, la actividad del electrolito.

$$a_+^{v+} a_-^{v-} = a_2 \quad (15 - 6)$$

que comparada con la (15 - 4)

$$a_2 = a_{\pm}^v \quad (15 - 7)$$

La actividad de un electrolito puede determinarse a partir de medidas del punto de congelación de sus soluciones. El procedimiento consiste en determinar la actividad del solvente y luego, mediante cálculos termodinámicos, calcular la del soluto. Otro método empleado calcula las actividades de electrolitos a partir de medidas del punto de ebullición de sus soluciones. Existe otro método llamado isopiézico basado en la comparación de las presiones de vapor de una solución de un electrolito con una solución de una sustancia de actividad conocida. También se emplean métodos que calculan coeficientes de actividad de electrolitos a partir de medidas de presión osmótica y métodos que determinan actividades a partir de medidas de la F.E.M. de pilas de concentración.

El mayor inconveniente que se presenta en la determinación de las actividades de electrolitos es que los valores obtenidos para una misma solución por distintos métodos suelen no ser coincidentes. Es por ello que el cálculo de las actividades se suele hacer mediante consideraciones atinentes a la naturaleza eléctrica de los electrolitos.

La (15 - 7) se utiliza frecuentemente para definir la actividad a_{\pm} de un electrolito fuerte en función de las actividades de los iones que se liberan en solución.

15. 5.- Fuerza iónica de un electrolito.

En 1916 Gilbert Newton Lewis introdujo un concepto llamado *fuerza iónica de un electrolito en la escala de molalidades* o simplemente *fuerza iónica* que refleja, de alguna manera el efecto que producen los distintos iones presentes en una solución de molalidad estequiométrica conocida.

La fuerza iónica (I) de un electrolito se define por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_n z_n^2) \quad (15 - 8)$$

donde m_i es la concentración *molal* estequiométrica de la especie iónica i y z es el valor numérico de su carga eléctrica

Ejemplo 15 - 2. La fuerza iónica del NaCl que se disocia dando Na^+ y Cl^-

$$I_{\text{NaCl}(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 1^2) + (m \times 1^2)] = m$$

Ejemplo 15 - 3. La fuerza iónica del K_2SO_4 que se disocia dando aniones SO_4^{-2} de molalidad estequiométrica m e iones K^+ cuya molalidad estequiométrica es $2m$, es

$$I_{\text{K}_2\text{SO}_4(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 2^2) + (2m \times 1^2)] = 3m$$

Ejemplo 15 - 4. La fuerza iónica del ZnSO_4 que se disocia dando aniones SO_4^{-2} y cationes Zn^{+2} , es

$$I_{\text{ZnSO}_4(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 2^2) + (m \times 2^2)] = 4m$$

15.5.- Teoría de Debye - Hückel - Onsager.

Para que una solución se comporte idealmente se requiere que no haya ninguna interacción entre las partículas del soluto entre sí o entre las partículas del soluto y las del solvente. Con disoluciones de no electrolitos las fuerzas de interacción son débiles – del tipo de van der Waals, dipolo - dipolo, etc.– En las soluciones diluidas, las moléculas de soluto están estadísticamente alejadas unas de otras y las fuerzas con que interactúan son prácticamente nulas. De allí que las soluciones diluidas de no electrolitos se comporten idealmente. En cambio, en las soluciones de electrolitos las fuerzas de interacción son más fuertes. Así entre los iones y las moléculas de un solvente polar se verifican atracciones ión - dipolo y fuerzas de Coulomb de mayor intensidad entre iones. Esto hace que estas soluciones se desvíen apreciablemente del comportamiento ideal aún a bajas concentraciones.

A principios de la década del 1920 se tenía ya en claro que el comportamiento de las soluciones acuosas de electrolitos no es fácilmente interpretable en términos de equilibrios químicos entre ellos y los iones producto de su disociación. Entre las dificultades que se presentaban podemos mencionar:

a) los valores de los grados de disociación, encontrados por distintos métodos para una misma solución de un determinado electrolito no concuerdan entre sí.

b) las “constantes” de equilibrio para un mismo electrolito determinadas a distintas concentraciones tienen valores marcadamente diferentes.

c) muchos electrolitos que son anhidros al estado sólido liberan iones que se solvatan en soluciones acuosas, forman iones complejos o se asocian en determinadas proporciones.

Si se observan los valores de la tabla de la sección 15 – 3 se encuentra que el cloruro de sodio, aún estando completamente disociado a concentraciones $0.1m$ o $0.01m$ no cumple con el descenso crioscópico esperado.

Estas y otras consideraciones motivaron que los científicos se abocaran a interpretar las propiedades de las soluciones de electrolitos mediante consideraciones sobre su interacción iónica y no por las leyes del equilibrio químico.

La teoría que mejor se adaptó a los resultados experimentales obtenidos con soluciones de electrolitos a bajas concentraciones fue desarrollada por Petrus J. W. Debye y Erich Hückel en 1923 y completada por Lars Onsager en 1926.

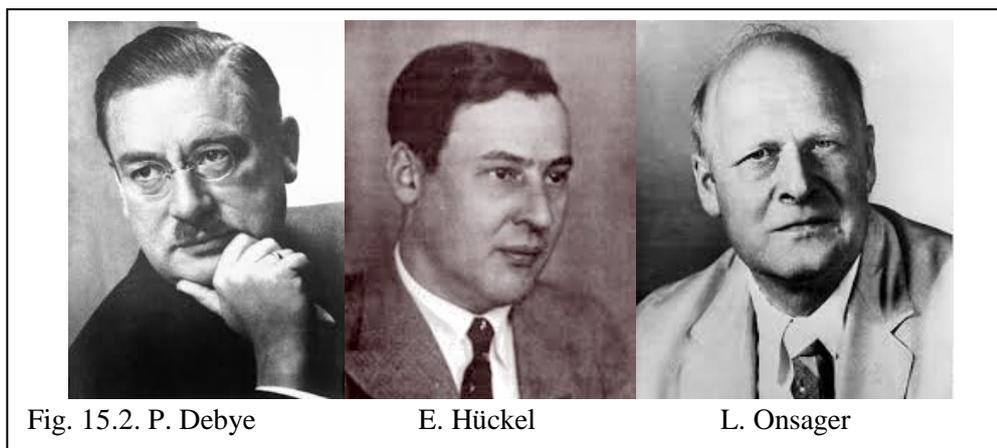


Fig. 15.2. P. Debye

E. Hückel

L. Onsager

La teoría de Debye¹ - Hückel² - Onsager³ constituye un excelente ejemplo de como se vislumbran las características esenciales de un fenómeno para elaborar, a partir de ello, un modelo cuantitativo que concuerde con los resultados experimentales.

Si bien la solución de un electrolito es eléctricamente neutra, la existencia de partículas con carga eléctrica disueltas en un solvente polar hace que no se distribuyan homogéneamente. Los iones de carga opuesta tienden a atraerse por interacción eléctrica y a separarse por agitación térmica. Si

¹ Petrus Josephus Wilhelmus Debye (1884 – 1966), Físico holandés, en 1906 se doctoró en la Universidad de Múnich bajo la dirección de Sommerfeld, de quien luego fue asistente. En 1934, fue Director del Kaiser Wilhelm Institut für Physik donde se conoció una carta en la que impartió órdenes de limpieza étnica de los no arios. En 1938, con pasaporte holandés viajó a los Estados Unidos donde dictó cursos de Química en la Universidad de Cornell. En 1946, consiguió la ciudadanía norteamericana y cambió su nombre a Peter William Debye. En 1912, modificó la ecuación de Einstein del calor específico a bajas temperaturas. En 1913, colaboró con Sommerfeld en el establecimiento de órbitas electrónicas elípticas en el modelo de Bohr, con su asistente E. Hückel mejoró la teoría de la conductividad de Arrhenius, y desarrolló la teoría del efecto Compton. Obtuvo el Premio Nobel de Química 1936.

² Erich Armand Arthur Joseph Hückel (1896 – 1980). Doctorado en Göttingen en 1921, fue luego asistente de Debye, con quien desarrolló su teoría del comportamiento de las soluciones electrolíticas. Fue colaborador de Niels Bohr y profesor en varias universidades.

³ Lars Onsager (1903 – 1976). Fisicoquímico noruego, se graduó como ingeniero químico en 1925. Luego viajó a Estados Unidos donde se doctoró en 1935. Fue docente en varias universidades. En 1925 propuso una corrección a la Teoría de Debye-Hückel y al año siguiente se la explicó personalmente a Debye, quien quedó tan impresionado que lo invitó a trabajar con él. Realizó investigaciones en Mecánica Estadística y en Termodinámica con aplicaciones a procesos irreversibles por los que obtuvo el Premio Nobel de Química 1968.

bien no hay un ordenamiento fijo en la solución, puede considerarse que término medio cada ión tendrá en sus proximidades iones de carga opuesta, denominados *contraiones*.

En la teoría de Debye - Hückel - Onsager se supone que rodeando a cada ión hay un halo de contraiones. Este halo de contraiones tiene una simetría esférica encerrando en su centro al ión considerado que se llama *ión central*. Ese halo de contraiones recibe el nombre de *atmósfera iónica*.

Como es más difícil extraer un ión del interior de su atmósfera iónica que de la masa del disolvente neutro, su tendencia a interactuar se reduce, con lo que disminuye su actividad. Al disminuir la actividad a una temperatura dada, disminuye también el potencial químico.

La teoría postula que si toda la desviación de la idealidad se debe a la interacción iónica, se puede suponer que la diferencia en la energía libre que tiene esta solución respecto de una de igual concentración pero sin cargas eléctricas viene medida por el trabajo eléctrico reversible cambiado de signo requerida para cargar dichas partículas en la solución. Es decir, se imagina que se tienen los mismos iones, con la misma distribución pero sin carga eléctrica y que se realiza un trabajo eléctrico reversible para cargarlos.

Por lo tanto, la determinación del coeficiente de actividad de un electrolito en solución se reduce a encontrar la variación de la energía libre molar parcial cuando cada ion recupera su verdadera carga manteniendo constante su distribución promedio.

El desarrollo matemático del modelo de Debye y Hückel, escapa por completo de los contenidos de un curso de Química General. Se estudia en cursos de Química Física. De modo que nos limitaremos a dar los resultados de ese trabajo⁴.

Para una solución acuosa diluida de electrolito a 25°C, los resultados que obtuvieron estos científicos se conocen como *ley límite de Debye - Hückel*, cuya expresión, para soluciones acuosas a 25°C es

$$\log \gamma_{\pm} = 0,5092 z_{+} z_{-} I^{\frac{1}{2}} \quad (15 - 9)$$

Esta ley predice que el logaritmo del coeficiente de actividad iónica media de un electrolito es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica de la solución. La pendiente de la recta es negativa debido a que el factor de proporcionalidad, el producto de los valores numéricos de las cargas de los iones, **es negativo** ya que $z_{+} z_{-}$ es negativo.

Las predicciones de la ley límite de Debye - Hückel se ajustan muy bien para soluciones diluidas de electrolitos fuertes. Precisamente, el término “ley límite” se aplica por las mismas razones que en el caso de la ecuación del gas ideal.

⁴ Un estudio más particularizado de la ley límite de Debye - Hückel, sus ampliaciones y sus aplicaciones para el estudio de la conductividad eléctrica, solubilidad, coeficiente osmótico de las soluciones de electrolitos puede consultarse en Katz, M., (2017): *Temas de Química Física*. Asociación Química Argentina.

Con posterioridad a los trabajos de Debye y Hückel se realizaron varios intentos por mejorar la teoría del comportamiento de las soluciones de electrolitos. En ellos se tomaron en cuenta factores que la teoría original había aproximado, por ejemplo el tamaño relativo de los iones, la linealización de las expresiones exponenciales, las interacciones ión - dipolo entre los iones y las moléculas de solvente, y se reemplazó la permitividad relativa del solvente por la de la solución. Entre las ecuaciones que se propusieron — que reciben el nombre de *ecuaciones ampliadas*— se encuentran las propuestas por Onsager, el mismo Hückel y la de Brønsted. En esas ecuaciones se introducen factores adicionales para corregir defectos parciales de la teoría. Así por ejemplo, la ecuación de Hückel es

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+z_-\sqrt{I}}{1+\hat{a}B\sqrt{I}} + C'I$$

en la cual \hat{a} es la distancia media de aproximación máxima de los iones en solución B y C' son constantes.

La ecuación de Brønsted es del tipo

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I} + CI$$

en ella, C es una constante del electrolito considerado.

El problema de todas estas ecuaciones es que no pueden cuantificar las interacciones eléctricas entre los iones que forman la atmósfera iónica.

15.6.- Fuerza iónica y coeficientes de actividad.

La importancia de la utilización de la fuerza iónica ha sido demostrada por Lewis y Randall quienes han encontrado que, para soluciones diluidas de electrolitos fuertes, aquellos que liberan iones de las mismas cargas – por ejemplo, KCl, NaCl, LiBr, HCl – tienen los mismos coeficientes de actividad en soluciones de la misma fuerza iónica. Algunos de esos coeficientes de actividad iónica media en solución acuosa se muestran en la tabla 15.1.

Los electrolitos que al disociarse liberan iones con cargas múltiples tienen efectos más pronunciados sobre los coeficientes de actividad de esos iones que los electrolitos que liberan iones con una sola carga.

Molalidad estequimétrica	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
HNO ₃	0,965	0,927	0,902	0,871	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720	0,783	0,876
HBr	0,966	0,929	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,790	0,871	1,170	1,670
HCl	0,966	0,928	0,905	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	1,316
H ₂ SO ₄	0,820	0,643	0,545	0,455	0,341	0,266	0,210	0,155	0,131	0,125	0,142
NaOH	0,966	0,931	0,899	0,860	0,818	0,766	0,720	0,693	0,679	0,700	0,771
KOH	0,967	0,920	0,900	0,860	0,824	0,798	0,765	0,728	0,756	0,888	1,081
NaCl	0,966	0,929	0,904	0,875	0,825	0,778	0,732	0,679	0,656	0,670	0,719
KCl	0,965	0,927	0,901	0,872	0,815	0,769	0,717	0,650	0,605	0,575	0,573
KI	0,965	0,927	0,905	0,880	0,841	0,776	0,731	0,675	0,646	0,641	0,657
KBr	0,965	0,927	0,903	0,872	0,822	0,771	0,721	0,657	0,617	0,596	0,600
NaBr	0,966	0,934	0,914	0,887	0,844	0,800	0,740	0,695	0,686	0,734	0,826
NaNO ₃	0,966	0,929	0,901	0,871	0,819	0,758	0,702	0,615	0,548	0,481	0,438
ZnCl ₂	0,881	0,789	0,731	0,667	0,628	0,575	0,459	0,394	0,337	0,282	-
CaCl ₂	0,885	0,789	0,732	0,669	0,584	0,531	0,482	0,457	0,509	0,807	1,550
Na ₂ SO ₄	0,887	0,778	0,714	0,641	0,531	0,450	0,360	0,270	0,200	-	-
ZnSO ₄	0,734	0,477	0,387	0,298	0,202	0,148	0,104	0,063	0,044	0,035	0,041
MgSO ₄	0,734	0,478	0,399	0,319	0,220	0,180	0,129	0,088	0,064	0,055	0,064
AlCl ₃	0,853	0,716	0,632	0,541	0,429	0,389	0,353	0,384	0,621	-	-
LaCl ₃	0,853	0,716	0,637	0,552	0,417	0,356	0,298	0,303	0,387	0,954	-
In ₂ (SO ₄) ₃	0,422	0,160	0,111	0,080	0,035	0,025	0,021	0,014	-	-	-
Ce ₂ (SO ₄) ₃	0,421	0,159	0,171	0,112	0,063	0,041	-	-	-	-	-
Ca(NO ₃) ₂	0,880	0,770	0,709	0,637	0,540	0,479	0,380	0,350	-	-	-

Figura 15.2. Coeficientes de actividad iónica media de soluciones acuosas a 25 °C

Bibliografía:

Alberty, R.A., Daniels, F., (1980): *Físicoquímica Versión S.I.* C.E.C.S.A. México.

Atkins, P, de Paula, J., Keeler, J., (2018): *Physical Chemistry*, 11th. Edition. Oxford University Press. Oxford.

Castellan, G. W., (1987): *Físicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana, México.

Katz, M., (2017): *Temas de Física Química*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.

Laidler, K. J., (1995): *Físicoquímica*, C.E.C.S.A. México.

CUESTIONARIO

- 15.1. ¿Qué entiende por propiedades constitutivas, aditivas y coligativas?
- 15.2. Indique si la presión parcial que ejerce un gas en una mezcla gaseosa ideal es una propiedad constitutiva o coligativa. Justifique su respuesta.
- 15.3. ¿A qué se llaman electrolitos?
- 15.4. ¿Cómo se puede medir la actividad de una especie iónica?
- 15.5. ¿Cómo se define la molalidad iónica media de un electrolito?
- 15.6. ¿Qué determina la longitud de Debye?
- 15.7. ¿Cómo se define la fuerza iónica de un electrolito?
- 15.8. ¿Cuál es la expresión de la ley límite de Debye - Hückel ?
- 15.9. Se tiene una solución gaseosa formada por los dos isótopos del helio ^3He y ^4He . Calcular la composición de la mezcla sabiendo que la masa atómica relativa promedio es 4,00261 mientras que las de los constituyentes son 3,01711 y 4,00389.
- 15.10. Calcular la molalidad iónica media de una solución de Na_3PO_4 0.01 *m*.
- 15.11. Calcular la molalidad iónica media y la fuerza iónica de una solución 0.05*m* de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
- 15.12. Suponiendo aplicable la ley límite de Debye - Hückel calcular el valor de γ_{\pm} en soluciones acuosas 10^{-4} *m* de HCl, CaCl_2 y ZnSO_4 a 25 °C.

XVI. ELECTROQUÍMICA

16.1.- Las leyes de la electrólisis de Faraday.

La circulación de una corriente eléctrica a través de una solución de electrolito o de un electrolito fundido, suele provocar distintas transformaciones en ellos. En algunos casos se deposita sobre alguno o ambos electrodos una sustancia simple que se encontraba formando parte del compuesto electrolítico, en otros casos algún elemento presente en el electrolito se libera como sustancia simple gaseosa. Hay casos en que se disuelve el electrodo. También hay casos en que se descompone el solvente.

El conjunto de las transformaciones químicas originadas por la circulación de una corriente eléctrica a través de un electrolito fundido o una solución de electrolito se llama electrólisis.

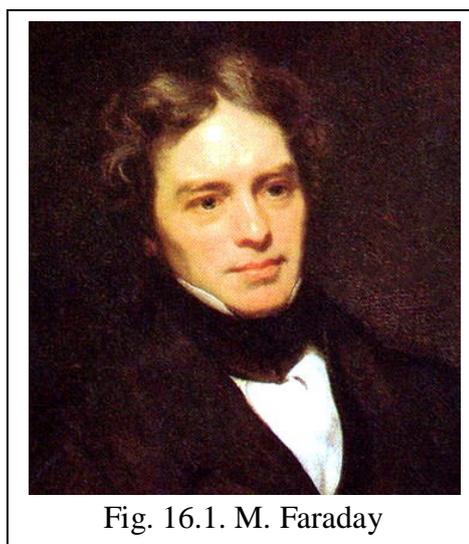


Fig. 16.1. M. Faraday

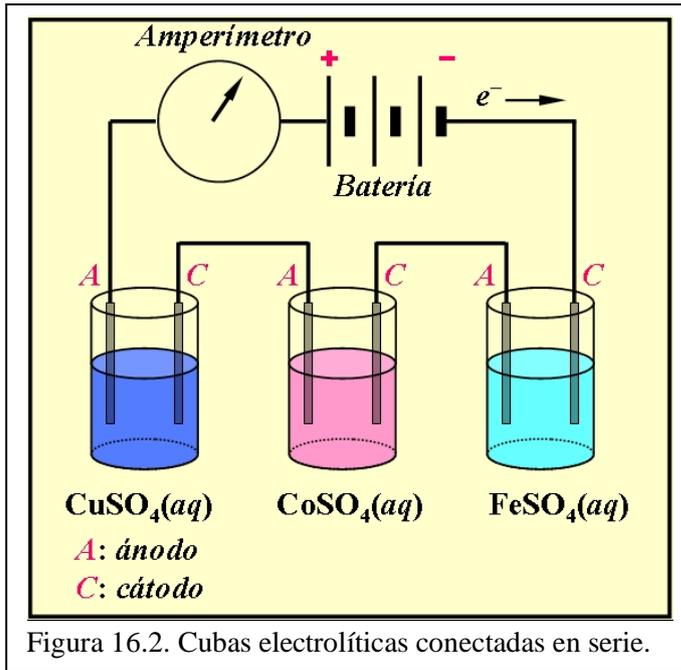
En 1833, Michael Faraday¹(1791 – 1867), al estudiar los fenómenos de electrólisis encontró una relación entre la cantidad de electricidad que circula a través de la solución de electrolito y la masa de sustancia que reacciona en los electrodos por efecto de la corriente. Sean w_1, w_2, \dots, w_n las masas que se depositan, liberan, disuelven, etc., por la acción de las respectivas cargas q_1, q_2, \dots, q_n . Experimentalmente, Faraday encontró que

$$\frac{w_1}{q_1} = \frac{w_2}{q_2} = \dots = \frac{w_n}{q_n} = E_{EQ} \quad (16 - 1)$$

La (16 - 1) constituye la expresión matemática de la llamada “Primera Ley de Faraday” cuyo enunciado es

La masa de sustancia que sufre una transformación química por el paso de una corriente eléctrica a través de un electrolito es proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado.

¹ Autodidacta, fue ayudante de Davy en la investigación química. Entre otros logros estableció la estructura del benceno. Cuando Davy lo acusó de robarle ideas, se dedicó a la investigación física descubriendo el principio de la inducción electromagnética, las características del diamagnetismo y las leyes de la electrólisis. Habilísimo experimentador, diseñó sus propios aparatos, muchos de los cuales se siguen usando en la actualidad.



EQ recibe el nombre de *equivalente electroquímico* del elemento que se transforma en el electrodo. Resulta evidente que el equivalente electroquímico de un elemento en un compuesto viene medido por la masa de dicho elemento que se transforma (en el electrodo) por la acción de la unidad de carga. Si bien en el Sistema Internacional se lo expresa en $kg\ C^{-1}$ usualmente se lo expresa en $g\ C^{-1}$.

Posteriormente, Faraday hizo circular una corriente eléctrica a través de varias cubas conectadas en serie, conteniendo cada cuba un electrolito distinto (ver Figura 16.2.) y encontró que las masas de las distintas sustancias simples que reaccionaban en los

electrodos por el paso de esa corriente eran proporcionales a sus respectivas masas de combinación, — o equivalentes $gramo^2$. Es decir, si por el paso de una corriente de q coulombs en la cuba 1 reacciona una masa w_1 de sustancia simple cuyo equivalente gramo en el electrolito es Eq_1 , y en la cuba 2 reacciona una masa w_2 de sustancia simple cuyo equivalente gramo en el electrolito es Eq_2 , ..., y en la cuba n reacciona una masa de sustancia simple w_n cuyo equivalente en el electrolito es Eq_n se verifica

$$\frac{w_1}{Eq_1} = \frac{w_2}{Eq_2} = \dots = \frac{w_n}{Eq_n} = cte. \quad (16-2)$$

La (16 – 2) constituye la expresión matemática de la llamada “Segunda Ley de Faraday” cuyo enunciado es:

Las cantidades de sustancias distintas que se depositan, disuelven o liberan por el paso de la misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus respectivos pesos equivalentes químicos.

En rigor, las dos leyes de Faraday se pueden compendiar en una sola. En efecto, si aplicamos la primera ley sucesivamente a dos elementos distintos cuando son producidos por dos cargas distintas q' y q'' tendremos

$$w_1 = E_{EQ1} \times q' \quad \text{y} \quad w_2 = E_{EQ2} \times q''$$

² En la Sección 5.2.- del Capítulo V, hemos definido masa de combinación o equivalente gramo de un elemento en un compuesto como la masa de ese elemento que se combina o que sustituye a 8,0g de oxígeno o a 1,0g de hidrógeno en esa sustancia. También se suele llamar “equivalente químico”.

y cuando en ambas electrólisis la cantidad de electricidad es la misma $q' = q'' = q$, la segunda ley nos autoriza a escribir

$$w_1 = E_{q1} \times q \quad \text{y} \quad w_2 = E_{q2} \times q$$

de donde

$$\frac{E_{q1}}{E_{EQ1}} = \frac{E_{q2}}{E_{EQ2}} = cte. \quad (16 - 3)$$

El equivalente gramo de un elemento en un compuesto es una constante característica del elemento en ese compuesto. El equivalente electroquímico de un elemento, también lo es. Por lo tanto, el cociente entre ambos es una constante que tiene el mismo valor cualquiera sea el electrolito, es decir es una constante universal. Esa constante universal se ha determinado con bastante precisión³, recibe el nombre de constante de Faraday y se la indica con la letra \mathcal{F} . Su valor es:

$$\mathcal{F} = 9,6485332 \, 89 \times 10^4 \, C/Eq \quad (16 - 4)$$

Las unidades surgen del hecho que el equivalente gramo se expresa en gramos/equivalente gramo y el equivalente electroquímico se expresa en gramos/coulomb.

Para los cálculos comunes, se suele aproximar el valor de \mathcal{F} a 96500 C/Eq. En electricidad a 96500 coulomb se lo llama *faraday*.

Además de su valor práctico, las leyes de Faraday tienen un significado teórico de gran importancia. Por acción del campo eléctrico los cationes (iones con carga positiva) migran hacia el cátodo donde captan los electrones de la corriente eléctrica, mientras que los aniones (iones con carga negativa) se descargan en el ánodo. Si el proceso catódico o anódico de un equivalente gramo requiere el paso de un faraday de electricidad es razonable suponer que esta cantidad de electricidad representa la carga que lleva un equivalente gramo de cualquier ión. Si el ión tiene valencia z , en un mol de iones habrá z equivalentes gramo y, por lo tanto, su carga total será $z \mathcal{F}$ coulomb. Como en un mol de iones hay el número de Avogadro (N_A) iones, la carga que transporta cada ión será $z \mathcal{F}/N_A$.

La valencia z es un número entero: 1 para un ión monovalente, 2 para un ión divalente, 3 para un ión trivalente, etc. Esto implica que la carga que transporta cualquier ión es un múltiplo de una unidad de carga eléctrica fundamental cuyo valor es \mathcal{F}/N_A . Mediante un gran número de experimentos independientes se logró identificar esta unidad de carga eléctrica con el valor absoluto de la carga del electrón.

La determinación más precisa del número de Avogadro (en la escala de masas atómicas relativas que establece un valor 12,00000 para el ^{12}C) arroja un valor

³ NIST, CODATA 2014. La incertidumbre afecta la octava cifra decimal.

$$N_A = 6,02214085 (33) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (16 - 5)$$

Por lo tanto, el valor absoluto de la carga del electrón es $9,6485332 \times 10^4 / 6,02214085 (33) \times 10^{23} = 1.60217662 \times 10^{-19} \text{ C}$.

16.2.- Migración de iones. Número de transporte.

Si bien los cationes y aniones se neutralizan en cantidades equivalentes en ambos electrodos, estos iones no se mueven con la misma velocidad bajo la acción de la *F.E.M.* aplicada. Esto se debe a que en muchos casos la carga que transporta cada ión es diferente a la que transporta el ión de carga opuesta — como en el caso de ciertas sales fundidas — la corriente es transportada por un sólo tipo de iones.

Consideremos el caso en que el electrolito está disuelto en agua y la carga de los cationes es diferente a los aniones — supongamos que la relación de cargas es 1 a 3. Dado que se deben cumplir las leyes de Faraday, los cationes se deben mover más rápido por acción del campo eléctrico ya que por cada anión que se descarga en el ánodo se deben cargar 3 cationes en el cátodo, de manera de mantener una circulación uniforme de corriente. A partir de este caso — y de cualquier otro que se considere — encontraremos que el número total de iones descargados o cargados en cada electrodo en un intervalo de tiempo, depende de la velocidad que tenga cada especie iónica. O, en forma más general, el número de equivalentes electroquímicos que reaccionan en cada electrodo por la circulación de la corriente eléctrica en la unidad de tiempo es proporcional a la velocidad de la especie iónica que interactúa con cada electrodo. Si llamamos n_- al número de equivalentes electroquímicos del anión que interactúa en el ánodo y n_+ al número de equivalentes electroquímicos del catión que interactúa en el cátodo

$$n_- = k u_- \quad (16 - 6)$$

y

$$n_+ = k u_+ \quad (16 - 7)$$

donde u_- es la velocidad del anión y u_+ es la velocidad del catión. Por lo tanto el número total de equivalente electroquímicos n_{total} será

$$n_{total} = k (u_- + u_+) \quad (16 - 8)$$

De las expresiones anteriores se deduce que la fracción de carga eléctrica que transportan los aniones en la unidad de tiempo será n_-/n_{total} y la fracción de carga eléctrica que transportan los cationes en el mismo intervalo será n_+/n_{total} . Cada fracción de la corriente total que transporta cada es-

⁴ NIST, CODATA. 2014. La incertidumbre afecta la octava cifra decimal.

pecie iónica se llama *número de transporte* y se los representa mediante los símbolos t_- y t_+ . Por lo tanto, el número de transporte del anión será

$$t_- = \frac{u_-}{u_- + u_+} \quad (16-9)$$

y

$$t_+ = \frac{u_+}{u_- + u_+} \quad (16-10)$$

de modo que

$$t_- + t_+ = 1 \quad (16-11)$$

16.3.- Medición del número de transporte. Método de Hittorf.

En 1853, Johann Wilhelm Hittorf⁵ (1824 – 1914) desarrolló un método experimental para medir los números de transporte. El aparato se esquematiza en la Figura 16.4. y consta de dos compartimientos, anódico y catódico, separados por un “compartimiento intermedio” que posee dos llaves de paso que permiten, en cualquier momento, detener la migración de los iones y dosar las concentraciones en los 3 compartimientos. En el circuito se intercala un coulombímetro conectado en serie de manera que a través de él circule la misma corriente que a través de la solución de la que se quiere determinar los números de transporte. En el coulombímetro se verifica la reacción



de manera que midiendo la masa de cobre depositada se puede determinar el número total de equivalentes electroquímicos n_{total} . Los números de equivalentes de anión o catión se obtienen midiendo la variación de concentración de la solución en el respectivo compartimiento. Como la suma de ambos números de transporte debe ser la unidad, sólo debería estimarse uno de ellos. Sin embargo, la determinación de los dos se hace a fines de comprobación. El aparato se diseña de manera tal de reducir al mínimo la convección y la difusión de manera que los cambios en la concentración en los compartimientos puedan ser atribuidos al transporte iónico y no a factores extraños. También debe evitarse que en el proceso de electrólisis se desprendan gases que puedan agitar la solución.

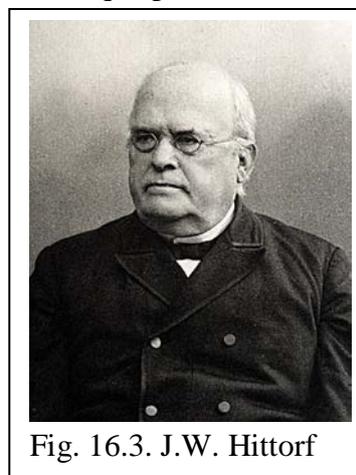


Fig. 16.3. J.W. Hittorf

⁵ Desde 1856, Profesor en la Universidad de Münster, efectuó una gran cantidad de investigaciones electroquímicas, inventó el tubo de Hittorf, precursor del tubo de Crookes, realizó investigaciones sobre los rayos catódicos, la electrólisis de sales complejas y los espectros de absorción de distintos gases.

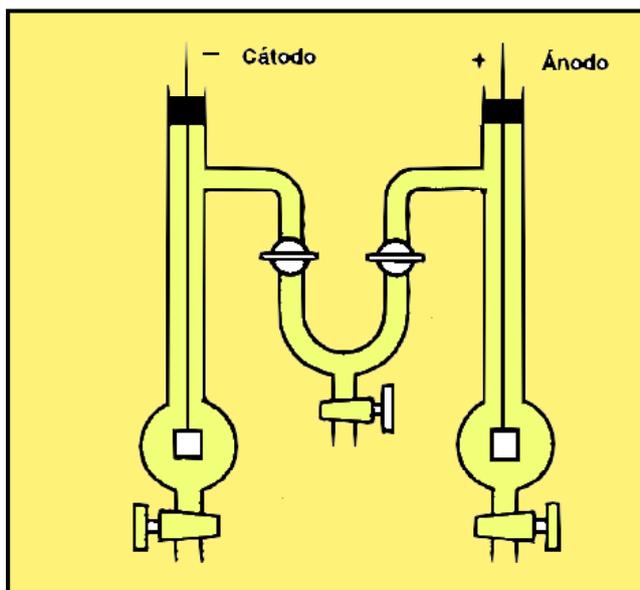


Figura 16.4. Aparato de Hittorf para calcular el número de transporte.

El aparato se llena con la solución de electrolito en estudio de la cual debe conocerse la concentración en peso. Se introducen los electrodos adecuados y el aparato se conecta en serie con el coulombímetro a una fuente. Se hace circular corriente eléctrica de 0,01 a 0,02 A durante un par de horas, de modo que se produzcan cambios apreciables aunque no demasiado grandes. Entonces se cierran las llaves de paso al tiempo que se interrumpe la corriente y se determina la masa y la concentración de electrolito en cada uno de los compartimientos. Conociendo la concentración inicial se pueden calcular los cambios en el número de moles de electrolito en cada compartimiento. La concentración del “compartimiento intermedio” debe permanecer inalterada después de la electrólisis.

Como prueba de que no se ha producido algún efecto de interferencia ya que en régimen estacionario la concentración de electrolito en esa zona debe ser constante.

16.4.- El método de la frontera móvil.

En la práctica, el método de Hittorf presenta muchas dificultades. El desarrollo de un gradiente de concentración por el flujo de corriente provoca una difusión del electrolito de la zona de mayor concentración a la de menor concentración lo que tiene el efecto contrario al que se quiere medir. Debe regularse el lapso de tiempo en que circula la corriente para que los resultados sean apreciables así como también la intensidad de corriente para evitar que se genere una convección en la solución que la vuelva a mezclar. Además, los iones en solución suelen solvatare con lo que en su movimiento transportan moléculas de solvente de un compartimiento a otro.

Debido a los inconvenientes mencionados se emplea el llamado *método de la frontera móvil*. Este método se basa en un estudio de velocidad de movimiento del límite de separación entre dos soluciones iónicas. Si se desea determinar el número de transporte en un electrolito MA — por ejemplo cloruro de potasio — se usa como “indicador” otro electrolito M'A que tenga un ión común —

por ejemplo, cloruro de litio. Además, el ión indicador M' debe tener menor velocidad de migración que M por acción de la misma $F.E.M.$

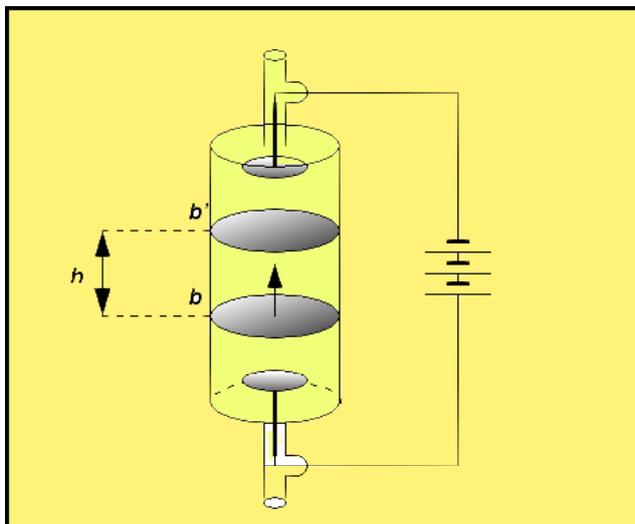


Figura 16.5. Aparato para determinar el número de transporte por el método del límite móvil.

El aparato se esquematiza en la Figura 16.53. Consta de un tubo con dos electrodos fijos en los extremos. La solución más densa se ubica debajo y la menos densa arriba. El sistema está dispuesto de manera de garantizar una frontera nítida entre las dos soluciones, la posición de la misma se detecta gracias a la diferencia en el índice de refracción de las soluciones o, en algunos casos, a la diferencia de color. Supongamos que el límite entre ambas soluciones se encuentra inicialmente en b , y que pasan q coulomb. Al cabo de un cierto tiempo, el límite está en b' , habiendo ascendido una altura h . La cantidad de electricidad transportada por el catión será $t_+ q$ y, el número de equivalentes gramo que migran hacia el cátodo n_{Eq_+} será

$$n_{Eq_+} = t_+ q / \mathcal{F}$$

Sea C a la concentración del electrolito MA (en equivalentes gramo por cm^3) en las vecindades del límite y a al área del tubo a lo largo del cual se mueve el electrolito. El volumen que debe atravesar el electrolito cuando el límite pasa de b a b' , es decir cuando recorre una altura h es $V = ha$ (cm^3).

Por lo tanto

$$C = \frac{n_{Eq_+}}{V}$$

o

$$C = \frac{t_+ q}{\mathcal{F} ah}$$

de donde

$$t_+ = \frac{C\mathcal{F}ah}{q} \quad (16 - 12)$$

Tanto el método de Hittorf como el del límite móvil, determinan el número de transporte de los llamados constituyentes iónicos antes que los de los iones mismos. El constituyente iónico fue definido por Arthur Amos Noyes y Kaufman George Falk como la porción de electrolito formadora de iones, independientemente de la cantidad del mismo existente en forma libre. En el caso de los electrolitos fuertes, los constituyentes iónicos tienen el mismo valor que los iones, ya que en solución están completamente disociados formando iones libres pero existen casos como los electrolitos débiles o sales de algunos elementos de los sub-grupos B de la Clasificación Periódica en los que el constituyente iónico puede incluir tanto iones simples como complejos de coordinación así como moléculas no ionizadas. Así, por ejemplo, en el yoduro de cadmio el constituyente iónico existe como iones CdI^+ , CdI_3^- , CdI_4^{2-} , CdI_2 y Cd^{2+} . El número de transporte que se obtiene experimentalmente resulta de la contribución de todas estas especies y no solamente como del ión Cd^{2+} .

En la Tabla de la Figura 16.6, se dan algunos valores de números de transporte de cationes presentes en varios electrolitos a distintas concentraciones y a 25° C. El número de transporte del anión correspondiente puede obtenerse restando de la unidad el número de transporte del catión.

Notemos que los números de transporte varían ligeramente con la concentración del electrolito, lo que es revelador que la las velocidades de los iones no son constantes sino que varían con la concentración.

Conc. (N)	HCl	LiCl	NaCl	KCl	KNO ₃	BaCl ₂	K ₂ SO ₄
0,01	0,825	0,329	0,392	0,490	0,508	0,446	0,483
0,02	0,827	0,326	0,390	0,490	0,509	0,437	0,485
0,05	0,829	0,321	0,388	0,490	0,509	0,432	0,487
0,10	0,831	0,317	0,385	0,490	0,510	0,425	0,489
0,20	0,834	0,311	0,382	0,489	0,512	0,416	0,491
0,50	0,838	0,303	0,379	0,488	0,513	0,399	0,492

Tabla 16.6. Números de transporte de algunos cationes a 25° C.

Se encuentra experimentalmente que los números de transporte aumentan con la temperatura tendiendo todos al valor 0,5 cuando la temperatura es lo suficientemente elevada.

16.5.- Conductancia equivalente.

La ley de Ohm es válida tanto para conductores metálicos como para electrolitos. Esta ley establece que el flujo de corriente, que viene medido por la cantidad de carga eléctrica que circula normalmente por unidad de área de superficie y por unidad de tiempo a través de un conductor, es directamente proporcional al gradiente de potencial.

$$\frac{1}{dA} \frac{dq}{d\tau} = \kappa \frac{\partial V}{\partial x} \quad (16 - 13)$$

κ recibe el nombre de *conductancia específica* del medio a través del cual se propaga la corriente eléctrica. Su valor depende de la naturaleza del medio y de la temperatura.

De la ecuación (16 - 3) se encuentra que la intensidad de corriente, i , viene dada por

$$i = \frac{dq}{d\tau} = \kappa \frac{\partial V}{\partial x} dA \quad (16 - 14)$$

En el caso particular de un conductor tenga una *sección uniforme* A , la (16 - 14) se podrá escribir

$$i = \frac{dq}{d\tau} = \kappa A \frac{\partial V}{\partial x}$$

Si, además, no hay variación de temperatura por el paso de la corriente eléctrica, para una longitud dada L , la expresión anterior toma la forma

$$i = \kappa \frac{A}{L} \Delta V$$

o

$$\Delta V = i \times \frac{1}{\kappa} \frac{L}{A}$$

Sólo en el caso de que κA y L sean constantes, la intensidad de corriente es proporcional a la diferencia de potencial. El coeficiente de proporcionalidad se suele escribir

$$\frac{1}{\kappa} \frac{L}{A} = R$$

R se llama resistencia del conductor. La unidad de resistencia es el *ohm* (Ω). 1Ω puede considerarse como la resistencia que ofrece un conductor de 1cm de longitud y una sección uniforme de 1cm^2 al paso de una corriente eléctrica de 1 ampere cuando la diferencia de potencial entre sus extremos es de 1 volt .

$$\Delta V = iR \quad (16 - 15)$$

La recíproca de la conductancia específica se llama *resistividad o resistencia específica* y se la representa mediante la letra ρ . Al igual que la conductancia, ρ depende de la naturaleza del conductor y de la temperatura. Esta se suele expresar en *ohm. cm*.

La recíproca de la unidad de resistencia eléctrica, el ohm, se llama *mho*. Por lo tanto, la unidad de conductancia específica es el *mho. cm⁻¹*.

Para las soluciones de electrolitos, Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch propuso definir la llamada *conductancia equivalente*, que se representa mediante la letra griega lambda mayúscula (Λ)

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c} \quad (16 - 16)$$

en la cual c es la concentración de la solución expresada en equivalentes - gramo por litro. Si llamamos v al volumen de solución que contiene 1 equivalente-gramo de electrolito, v se expresa en *mho. cm⁻¹ Eq⁻¹*. Haciendo 1 litro = 1000 *cm³* resulta que $v = 1000/c$ y

$$\Lambda = v\kappa \quad (16 - 17)$$

La importancia de la conductancia equivalente radica en que es una medida de la capacidad de conducción de todos los iones producidos por un equivalente gramo a una concentración dada.

La conductancia equivalente se mide utilizando un puente de Wheatstone en el que el generador produce corriente alterna de 1000 *Hz* en lugar de corriente continua. Este se hace para evitar las polarizaciones y el desprendimiento de gases a nivel de los electrodos.

En la Tabla de la Figura 16.7, se dan algunos valores de conductancia equivalente para varios electrolitos a 25° C, donde las concentraciones se expresan en equivalentes gramo por litro. De los datos de la tabla se observa que la conductancia equivalente, — que es el poder conductor de los iones contenidos en un equivalente gramo de cualquier electrolito — aumenta invariablemente cuando la concentración disminuye pero tiende a un valor límite cuando la solución se vuelve muy diluida.

Conc.	NaCl	KCl	HCl	AgNO ₃	½ NiSO ₄	½ BaCl ₂
0,0005	124,5	147,8	422,7	131,4	118,7	136,0
0,001	123,7	146,9	421,4	130,5	113,1	134,3
0,005	120,6	143,5	415,8	127,2	93,2	128,0
0,01	118,5	141,3	412,0	124,8	82,7	123,9
0,02	115,8	138,3	407,2	121,4	72,3	119,1
0,05	111,1	133,4	399,1	115,2	59,2	111,5
0,10 N	106,7	129,0	391,3	109,1	50,8	105,2

Tabla 16.7. Conductancias equivalentes a 25° C en *mho cm²*

El valor al cual tiende la conductancia de un electrolito cuando la solución es extremadamente diluida fue llamado por Kohlrausch *conductancia equivalente a dilución infinita*⁶ y se representa

⁶ El nombre no es correcto pues a dilución infinita se tiene solvente puro, es decir, no se puede detectar electrolito.

mediante el símbolo Λ_0 . Se la obtiene extrapolando las medidas de conductancias equivalentes en función de la raíz cuadrada de la concentración.

En el gráfico de la Figura 16.8. se representan las conductividades equivalentes de varios electrolitos en función de la raíz cuadrada de la concentración. Los electrolitos fuertes como el cloruro de sodio o el nitrato de plata muestran pendientes muy suaves, Los electrolitos débiles como el ácido acético muestran pendientes suaves para soluciones concentradas. En cambio, si la solución es muy diluida, la pendiente de la curva es muy pronunciada. Ciertos electrolitos como el NiSO_4 , y, en general sales de elementos de transición, se comportan en forma intermedia. De allí que se los llame electrolitos intermedios.

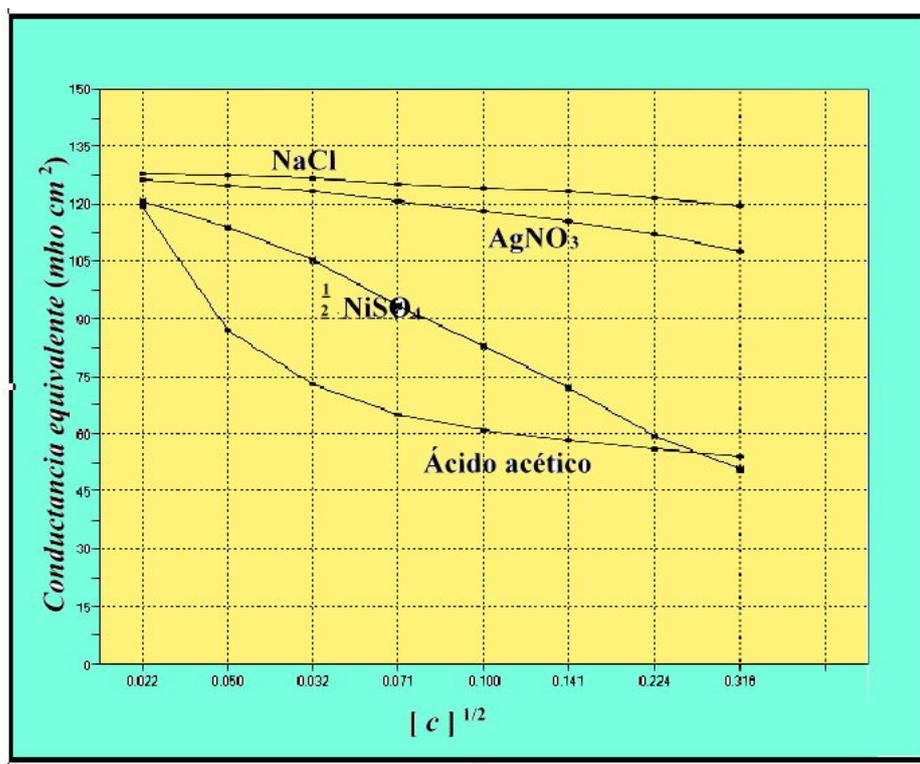


Figura 16.8. Conductancias equivalentes de electrolitos fuertes y débiles.

16.6.- Teoría de la atracción interiónica.

En la época de Arrhenius se supuso que la variación de la conductancia equivalente de un electrolito con la concentración se debía a que el grado de disociación del electrolito varía con la concentración. Sin embargo, hoy en día las evidencias muestran que los electrolitos fuertes, — como los haluros o nitratos de metales alcalinos o alcalinotérreos, — están completamente ionizados en solución acuosa aún a concentraciones moderadas. Por lo tanto, la variación de la conductancia equivalente con la concentración no puede atribuirse a la variación del número de iones que se obtiene a partir de un equivalente gramo de electrolito ya que este es constante o, dicho de otra manera, el grado de disociación es igual a 1.

Hoy en día se supone que la disminución de la conductancia equivalente debe adjudicarse a una disminución de la velocidad de los iones a medida que la concentración se incrementa. La llamada *teoría de la atracción interiónica de la conductancia electrolítica* se apoya en esto último y se aplica a todo tipo de electrolito pero, especialmente, explica el comportamiento de las soluciones de electrolitos fuertes.

La teoría de la atracción interiónica parte de la base de que en solución diluida los iones se encuentran relativamente separados entre sí, de modo que su interacción mutua es prácticamente nula. Pero a medida que la concentración aumenta los iones están estadísticamente más cerca unos de otros y esa aproximación es la que determina la disminución de sus velocidades y, consecuentemente, de la conductancia equivalente de la solución.

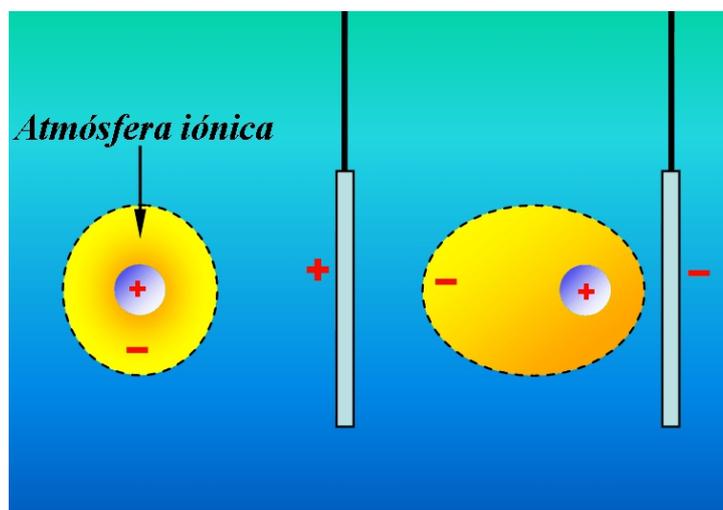


Figura 16.9. Catión y su atmósfera iónica. Efecto del campo eléctrico sobre la atmósfera iónica.

Cada ión está rodeado por una atmósfera iónica cuya carga neta es de signo opuesto al del ión central. Al establecerse un campo eléctrico por efecto de una *F.E.M.* tanto el ión central como la atmósfera iónica comienzan a moverse en el campo eléctrico pero en sentido opuesto (Figura 16.9.). Como consecuencia hay una atracción electrostática que retarda el movimiento del ión central.

El efecto de la mayor interacción eléctrica entre un ión central y su atmósfera iónica por efecto de la aplicación de un campo eléctrico se conoce como efecto de asimetría o de relajación.

Petrus Debye y Hans Falkenhagen predijeron en 1928 que el efecto de asimetría llevaría a una variación de la conductancia de una solución que estaría vinculada a la frecuencia de la corriente alterna que provoca el campo eléctrico. A frecuencias del orden de 10^3 Hz o menores, las oscilaciones del campo eléctrico son lo suficientemente lentas para permitir que la asimetría o distorsión de la atmósfera iónica oscile con las variaciones del campo aplicado. Si se aumenta la frecuencia del alternador, se llega a un valor para el cual la alternancia es demasiado rápida como para producir efecto de asimetría. A partir de esta frecuencia, desaparece el efecto retardador debido a la asimetría de la atmósfera iónica. En consecuencia, la conductancia de la solución será mayor que la que se determina a frecuencias bajas. Este fenómeno se llama *dispersión de la conductancia*. Experimentalmente se comprueba que hasta frecuencias de 10^6 Hz la conductancia es independiente de la fre-

cuencia, pero a frecuencias mayores la conductancia de la solución comienza a aumentar con ella hasta alcanzar un valor límite que indica una completa ausencia del efecto de asimetría. Cuanto mayor es la concentración de la solución tanto mayor es la frecuencia a la cual comienza a producirse un aumento de la conductancia.

Otro factor que provoca el retardo del movimiento iónico en un campo eléctrico es la tendencia de la *F.E.M.* aplicada a mover la atmósfera iónica con las moléculas de agua asociadas por solvatación en sentido contrario al movimiento del ión central. Esto causa un retardo adicional sobre el movimiento del ión central ya que la atmósfera tiende a arrastrar al ión con ella. Este fenómeno se conoce como *efecto electroforético* por su semejanza con el movimiento de una partícula coloidal en un campo eléctrico.

Lars Onsager, utilizando la teoría de Debye y Hückel y agregando los efectos que acabamos de describir pudo encontrar una expresión que cuantifica las magnitudes de esos efectos en función de las propiedades de los iones y del solvente. Para el caso de un electrolito fuerte mono - monovalente, como el cloruro de potasio, que se disocia completamente en solución dando dos iones monovalentes, la ecuación de Onsager es

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82,4}{\eta\sqrt{DT}} + \frac{8,2 \times 10^5}{\sqrt[3]{DT}} \Lambda_0 \right] \sqrt{c} \quad (16 - 18)$$

En esta ecuación D es la constante dieléctrica del solvente η su viscosidad y T la temperatura absoluta. c es la concentración en equivalentes gramo por litro o, en este caso, moles por litro.

El primer término del corchete en la ecuación de Onsager se debe al efecto electroforético mientras que el segundo se debe al efecto de asimetría. Siendo ambos términos del corchete constantes para una solución determinada y a una temperatura dada, la ecuación toma forma simple

$$\Lambda = \Lambda_0 - [A + B\Lambda_0] \sqrt{c} \quad (16 - 19)$$

Para el agua a 25° C, $A = 60,20$ y $B = 0,229$. Esto significa que para electrolitos fuertes mono - monovalentes la ecuación (16 - 19) toma la forma

$$\Lambda = \Lambda_0 - [60,2 + 0,229\Lambda_0] \sqrt{c} \quad (16 - 20)$$

De modo que, si se representa gráficamente la conductancia equivalente Λ en función de la raíz cuadrada de la concentración, debe obtenerse una recta de pendiente $60,2 + 0,229 \Lambda_0$ y así se obtiene para soluciones diluidas de muchos electrolitos fuertes mono - monovalentes. Para soluciones concentradas aparecen desviaciones debidas a las simplificaciones que utilizó Onsager para la deducción de su ecuación.

16.7.- Grado de disociación.

Para algunos electrolitos, la representación gráfica de Λ en función de la raíz cuadrada de la concentración es aproximadamente lineal pero la pendiente es bastante mayor que la que resulta de la ecuación de Onsager. Dado que la conductancia es menor que el valor teórico parecería que no todos los iones están disponibles para el transporte eléctrico. Es por ello que se introduce el concepto de *grado de disociación* que se indica con la letra α .

El grado de disociación (α) de un electrolito viene dado por la fracción del mismo que está disociada en iones libres capaces de transportar la corriente eléctrica.

Se puede demostrar que la ecuación (16 - 19) toma la forma

$$\Lambda = \alpha [\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)]\sqrt{\alpha c} \quad (16 - 21)$$

Esta ecuación es particularmente aplicable a electrolitos intermedios y a soluciones con constantes dieléctricas bajas. Siendo A , B y Λ_0 conocidos, la (16 - 21) permite calcular el grado de disociación. Para electrolitos débiles, el término de corrección $(A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}$ es despreciable frente a Λ_0 y por lo tanto se suele aproximar la (16 - 21) a

$$\Lambda = \alpha\Lambda_0$$

de donde el grado de disociación para electrolitos débiles estará dado por

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (16 - 22)$$

El cociente Λ/Λ_0 se suele llamar también relación de conductancia.

16.8.- Conductancia independiente de los iones.

Cuando la solución es lo suficientemente diluida como para que cesen todas las fuerzas de interacción entre los iones se la llama *solución infinitamente diluida*. En ese estado tanto la ionización como la disociación son completas y todos los iones que forman el electrolito están en condiciones de transportar corriente eléctrica. Ya en 1875 Kohlrausch demostró que a dilución infinita cada ión contribuye en forma definida a la conductancia equivalente de la solución de electrolito cualquiera sea la naturaleza del otro ión con el que se encuentre asociado en la misma. Por lo tanto

El valor de la conductancia equivalente de cualquier electrolito a dilución infinita viene dado por la suma de dos factores independientes cada uno de los cuales es característico de la especie iónica

En símbolos

$$\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (16 - 23)$$

λ_+ y λ_- son las conductancias iónicas a dilución infinita del catión y del anión y solo dependen de su naturaleza y de la temperatura.

Si la conductancia equivalente a dilución infinita es igual a la suma de las conductancias iónicas a dilución infinita, la conductancia iónica debe ser proporcional a la velocidad iónica y

$$\lambda_+ = k u_+ \quad \text{y} \quad \lambda_- = k u_-$$

y

$$\Lambda_0 = k (u_+ + u_-)$$

De aquí resulta que

$$\frac{\lambda_+}{\Lambda_0} = \frac{u_+}{u_- + u_+} = t_+ \quad \text{y} \quad \frac{\lambda_-}{\Lambda_0} = \frac{u_-}{u_- + u_+} = t_- \quad (16 - 24)$$

En la Tabla de la Figura 16.10. se dan algunos valores de conductancias iónicas a dilución infinita a 25° C.

Los valores de conductancias iónicas a dilución infinitas encuentran un gran número de aplicaciones. Así, por ejemplo, ya en 1894 Kohlrausch obtuvo el valor numérico del producto iónico del agua a partir de medidas de conductividades encontrando que a 25° C, $K_w = 1,01 \times 10^{-15}$. El valor aceptado hoy en día es $1,008 \times 10^{-14}$.

Catión	λ_+ (mho cm ²)	Anión	λ_- (mho cm ²)
H ⁺	349,81	HO ⁻	198,6
Rb ⁺	77,81	F ⁻	55,40
K ⁺	73,50	Br ⁻	78,14
NH ₄ ⁺	73,55	I ⁻	76,84
Ag ⁺	61,90	Cl ⁻	76,35
Na ⁺	50,10	NO ₃ ⁻	71,46
Li ⁺	38,68	ClO ₄ ⁻	67,36
½ Ba ²⁺	63,63	HCO ₃ ⁻	44,50
½ Mg ²⁺	53,05	½ SO ₄ ²⁻	80,02

Figura 16.10. Conductancias iónicas a dilución infinita a 25 °C .

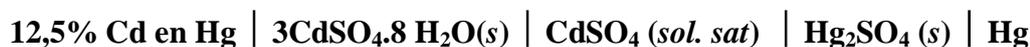
También se utilizan medidas de conductancia para determinar la solubilidad de sales poco solubles y en Química Analítica para la valoración de la concentración de soluciones.

16.9.- *F.E.M.* y su medición.

En las mediciones de *F.E.M.* suele utilizarse una pila de referencia llamada pila patrón. La pila patrón que se utiliza con mayor frecuencia es una variante de la pila de Weston cuyas principales ventajas son que su *F.E.M.* permanece constante durante mucho tiempo y que su coeficiente térmico es muy bajo.

El electrodo “negativo” de una pila de Weston consiste en una solución saturada de sulfato de cadmio $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ que contiene un 12,5 % de amalgama de cadmio mientras que el electrodo “positivo” es mercurio, cubierto con sulfato mercurioso sólido (Hg_2SO_4) en la misma solución.

Convencionalmente las características de una pila galvánica se expresan de la siguiente manera: las fases o soluciones de diferentes composiciones concentraciones en contacto se separan mediante líneas verticales. Deben indicarse las concentraciones de las soluciones pues estas afectan la *F.E.M.* En nuestro caso, la pila de Weston se representa



La Figura 16.11. esquematiza una pila de Weston. Las conexiones a la amalgama de cadmio y al electrodo de mercurio son de platino. Su *F.E.M.* es de 1,018636 *volt* absolutos a 0°C y varía unos 4×10^{-8} por cada grado de aumento de temperatura.

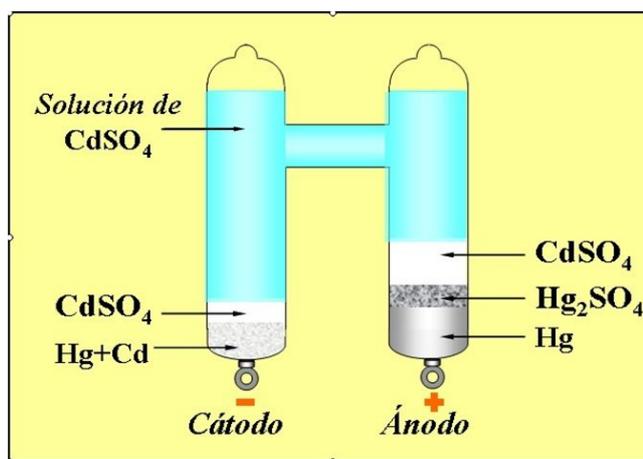


Figura 16.11. Esquema de la pila Weston

16.10.- Pilas químicas y de concentración.

Cuando una pila galvánica funciona genera energía. En muchos casos, la energía proviene de transformaciones químicas que se producen en los electrodos. Las pilas que suministran energía debido a transformaciones químicas en sus electrodos se llaman pilas químicas. En otros casos, la energía suministrada se debe a una variación en la concentración de una solución. Tales pilas se llaman pilas de concentración.

16.11.- Pilas reversibles.

Si el proceso que ocurre en una pila es reversible, la energía involucrada puede interpretarse en función de sus propiedades termodinámicas.

Las pilas en las cuales el proceso de generación de energía es reversible se llaman *pilas reversibles*. Para que una pila reversible tenga ese carácter se requiere que al ser conectada a una fuente externa de la misma *F.E.M.* no experimente cambio físico o químico alguno. Al disminuir la *F.E.M.* externa en un infinitésimo debe producirse en la pila un cambio proporcional a la carga que circuló y al aumentar la *F.E.M.* en un infinitésimo debe producirse el cambio inverso.

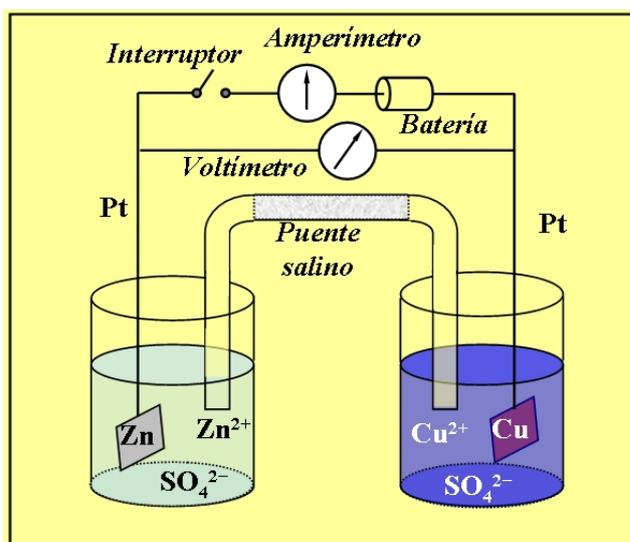


Figura 16.12. Esquema de la pila Daniell

Entre las llamadas pilas reversibles se encuentra la pila de Daniell. Esta consiste en un electrodo de cinc sumergido en una solución acuosa de sulfato de cinc y un electrodo de cobre sumergido en una solución acuosa de sulfato de cobre. Ambas soluciones están vinculadas por un puente salino que permite el pasaje de corriente pero no de los iones Zn^{2+} o Cu^{2+} y las conexiones a los electrodos son de platino. La pila se esquematiza en la Figura 16.12.

Los contactos en la pila de Daniell se representan



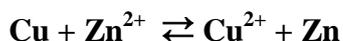
donde la doble barra vertical representa el puente salino.

Si se cierra el circuito por una *F.E.M.* apenas menor que la de la pila, la reacción química que se produce en ella es



es decir, el cinc del electrodo de cinc se disuelve para formar iones Zn^{2+} mientras que los iones Cu^{2+} se descargan y depositan en forma de Cu metálico sobre el otro electrodo.

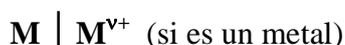
Si, en cambio, se cierra el circuito por una F.E.M. ligeramente mayor que la de la pila, se produce el proceso inverso. El electrodo de cobre se disuelve mientras que se deposita cinc metálico en el electrodo de cinc.



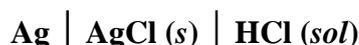
Los electrodos de una pila reversible son electrodos reversibles. Se conocen tres tipos de electrodos reversibles:

a) *Metal o no metal en contacto una solución de sus propios iones.* Por ejemplo, cinc en solución de sulfato de cinc, cobre en solución de sulfato de cobre, cloro en solución de cloruro de sodio, etc.

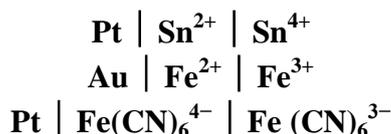
Estos electrodos se representan por



b) *Metal y una sal poco soluble de su catión en contacto con una sal soluble del mismo anión,* como por ejemplo:



c) *Metal inatacable sumergido en una solución que contiene tanto la forma oxidada como la forma reducida de un sistema redox.* Por ejemplo:



El metal inatacable actúa como conductor para hacer contacto con la solución. Los estados oxidados y reducidos pueden inclusive no ser iónicos, por ejemplo, el electrodo de quinona | hidroquinona.

Los electrodos de esta clase se suelen llamar electrodos de óxido - reducción y la reacción que en ellos ocurre depende del sentido de la corriente.

Debemos remarcar que:

Dos electrodos reversibles de cualquier clase constituyen una pila reversible.

⁷ Dado que los no metales, excepto el grafito no son conductores de la electricidad se usa como complemento del electrodo un metal inerte, generalmente platino.

En todo electrodo reversible se incluye un estado oxidado y un estado reducido en su sentido más amplio.



Como una pila reversible está formada por dos electrodos reversibles sólo se establecerá una circulación de corriente si a través del circuito externo se produce una oxidación en un electrodo y una reducción en el otro.

Es común el uso de la siguiente convención:

La *F.E.M.* de una pila es positiva cuando la oxidación se produce en el electrodo que se representa a la izquierda de su esquema y negativo cuando la oxidación se produce en el electrodo que se representa a la derecha de su esquema.

Así, por ejemplo, la pila de Daniell



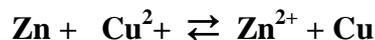
tiene una *F.E.M.* de 1,10 volt y, por la convención anterior, su signo es positivo. Esto significa que cuando la pila funciona, se produce una oxidación en el electrodo de la izquierda



y una reducción en el electrodo de la derecha



Los electrones liberados en el proceso de oxidación se desplazan a través del circuito externo de conexión y son los que se utilizan para la reducción de los cationes Cu^{2+} . De modo que el proceso completo es



16.12.- Variaciones de energía libre en pilas reversibles.

Cuando una pila reversible opera isotérmica e isobáricamente, el trabajo eléctrico — que es trabajo útil — mide la variación de la energía libre del sistema (cambiada de signo). El trabajo eléctrico, a su vez, viene dado por el producto la *F.E.M.* por la carga eléctrica que circula.

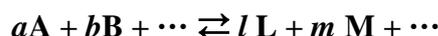
Si la *F.E.M.* de una pila es *E* volt y la transformación que se produce corresponde al pasaje de *n* faraday es decir $n\mathcal{F}$ coulomb, el trabajo eléctrico es $n\mathcal{F}E$ y, por lo tanto, la variación de energía libre que acompaña al proceso es

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E \quad (16-24)$$

Para que la reacción ocurra sin consumir trabajo del medio exterior, la variación de energía libre tiene que ser negativa. Observando la ecuación (16-24) se nota que para que ello ocurra, la F.E.M. de la pila debe ser positiva.

La variación de energía libre que acompaña a una reacción depende de las concentraciones, — en rigor de las actividades — de las sustancias actuantes. Por lo tanto, la F.E.M. de una pila reversible también varía con las concentraciones de las sustancias actuantes.

Si en la pila se produce una reacción general del tipo



la variación de energía libre, a presión y temperatura constante, que le acompaña viene dada por

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} \quad (16-25)$$

donde $a_A, a_B, \dots, a_L, a_M, \dots$, son las actividades de A, B, ..., L, M, ..., tal como se presentan en la pila reversible. Si el operador de las actividades se representa mediante J_a , la (16-25) se puede escribir

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT \ln J_a \quad (16-26)$$

ΔG^0 es la variación de la energía libre que acompaña a la reacción que se produce en la pila cuando todas las sustancias actuantes están en sus estados estándar. En ese estado estándar, la F.E.M. de la pila es E^0 y el trabajo útil se representa mediante $n\mathcal{F}E^0$. Por lo tanto

$$-n\mathcal{F}E = -n\mathcal{F}E^0 + RT \ln J_a \quad (16-27)$$

de donde

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln J_a \quad (16-28)$$

Esta expresión relaciona la F.E.M. de una pila con las actividades de las sustancias actuantes. E^0 es una constante para la reacción dada variando sólo con la temperatura a 1 atm de presión.

16.13.- Potenciales de electrodos reversibles.

A la fecha no ha podido diseñarse un experimento que permita determinar el potencial de un sólo electrodo. Sólo se pueden determinar diferencias de potenciales. Sin embargo, adjudicándole arbitrariamente un valor cero a un electrodo en determinadas condiciones, se le asigna un valor a cada electrodo individual. Por convención

E recibe el nombre de potencial de oxidación del electrodo en cuestión y E^0 es el correspondiente *potencial de oxidación normal*, esto es, el potencial del electrodo cuando todas las sustancias actuantes están en sus estados normales de actividad unitaria. La palabra “oxidación” se emplea porque describe el proceso que ocurre en el electrodo.

De manera similar a la deducida para el potencial de oxidación, se puede deducir una expresión para el potencial de reducción.

Si la *F.E.M.* de una pila constituida combinando un electrodo dado con uno normal de hidrógeno es positiva, entonces la reacción en el interior de la pila ocurre espontáneamente. Pero puede ocurrir que la *F.E.M.* sea negativa, en ese caso la reacción que ocurre espontáneamente es la inversa y el hidrógeno gaseoso es el que se oxida dando iones H^+ . En la Tabla de la Figura 16.11. se dan algunos valores de los potenciales normales de oxidación de distintos electrodos en la escala del hidrógeno.

Electrodo	Reacción	E^0 (volt)
K K^+	$K \rightarrow K^+ + e^-$	+ 2,925
Na Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	+ 2,714
Pt H^- H_2	$2H^- \rightarrow H_2 + 2 e^-$	+ 2,25
Al Al^{3+}	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^-$	+ 1,66
Zn Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$	+0,77
Fe Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$	+0,440
Ni Ni^{2+}	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2 e^-$	+0,250
Sn Sn^{2+}	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2 e^-$	+0,136
Pb Pb^{2+}	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2 e^-$	+0,126
Pt H_2 $2H^+$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2 e^-$	0,000
Sn^{2+} Sn^{4+}	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$	-0,150
Cu Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$	-0,337
Fe^{2+} Fe^{3+}	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$	-0,771
Ag Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	- 0,799
Pt Hg_2^{2+} Hg^{2+}	$Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+} + 2 e^-$	-0,789
Pt Br^- $\frac{1}{2} Br_2$	$Br^- \rightarrow \frac{1}{2} Br_2 + e^-$	-1,0052
Pt Cl^- $\frac{1}{2} Cl_2$	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$	-1,3595

Figura 16.13. Potenciales normales de oxidación a 25° C en la escala del hidrógeno.

Los respectivos potenciales de reducción se obtienen simplemente cambiando el signo del potencial de oxidación. De esta manera, teniendo tabulados los potenciales de oxidación de los electrodos puede calcularse la *F.E.M.* de cualquier pila que se forme con esos electrodos. Recordemos que la pila funcionará espontáneamente si su *F.E.M.* es mayor que cero.

16.14.- Pilas de concentración.

Hemos visto que el potencial químico de cualquier constituyente en una solución, a una temperatura dada, depende de su actividad en la misma. Por lo tanto, dos soluciones de un mismo electrolito, a la misma temperatura, pero a distintas concentraciones tienen una diferencia de energía libre que permite construir con ellas una pila. Supongamos que a cada solución de un electrolito M^{v+} la ponemos en contacto con M . Sean $(a_+)_1$ y $(a_+)_2$ las actividades de ambas soluciones. Si ponemos en contacto ambas soluciones mediante un puente salino que permita el pasaje de la corriente pero no del electrolito M^{v+} y que las conectamos externamente mediante un conductor inatacable. Habremos formado una pila del tipo



Este tipo de pilas se llaman pilas de concentración ya que sus *F.E.M.* dependen de la diferencia de concentraciones (actividades) de dos soluciones de un mismo electrolito.

El potencial de oxidación del electrodo de la izquierda será

$$E_1 = E_M^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(a_+)_1$$

y el potencial de reducción en el electrodo de la derecha será

$$E_2 = -E_M^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(a_+)_2$$

La *F.E.M.* de la pila será

$$E = E_1 + E_2 = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \quad (16 - 35)$$

Se observa que la *F.E.M.* de la pila depende de la relación de las actividades iónicas en las dos soluciones. En la práctica se toman las actividades medias de los iones en las respectivas soluciones. La pila de concentración funcionará en el sentido que resulte una *F.E.M.* positiva, esto es cuando la actividad $(a_+)_2$ es mayor que $(a_+)_1$. Dicho de otra manera, en las pilas de concentración funciona como electrodo de oxidación el que tiene mayor actividad iónica.

Debemos notar que, si en lugar de puente salino se utiliza algún dispositivo que permita el contacto directo de ambas soluciones al variar continuamente las concentraciones variarán las actividades en cada solución y consecuentemente la *F.E.M.* de la pila tendrá un valor distinto al que tiene con puente salino.

16.15.- La pila Leclanché.

La pila seca más común se llama pila Leclanché. El ánodo es la cubierta exterior de cinc que está en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrolito. El electrolito contiene cloruro de amonio (NH_4Cl) y cloruro de cinc (ZnCl_2) disueltos en agua a la cual se le agrega almidón para que la solución adquiera consistencia pastosa y no se escurra. El cátodo es una barra de grafito que está inmersa en la solución de electrolito en el centro de la pila.

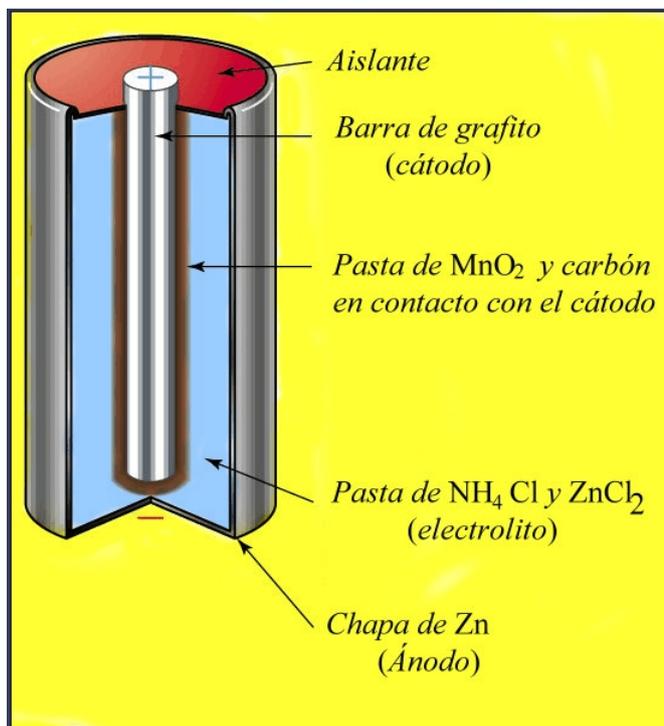
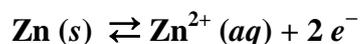


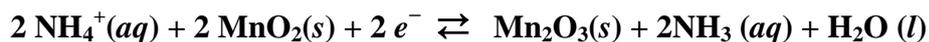
Figura 16.14. Esquema de la pila Leclanché

Las reacciones que ocurren en la pila Leclanché son:

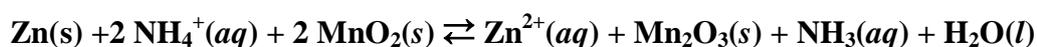
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



El voltaje producido por una pila Leclanché es aproximadamente 1.5 V.

16.16.- La batería de mercurio.

Hasta hace unos años estuvo muy extendido el uso de la batería de mercurio, pero su uso fue muy cuestionado debido a los efectos contaminantes del mercurio sobre el medio ambiente. Actualmente su comercialización está prohibida en muchos países.

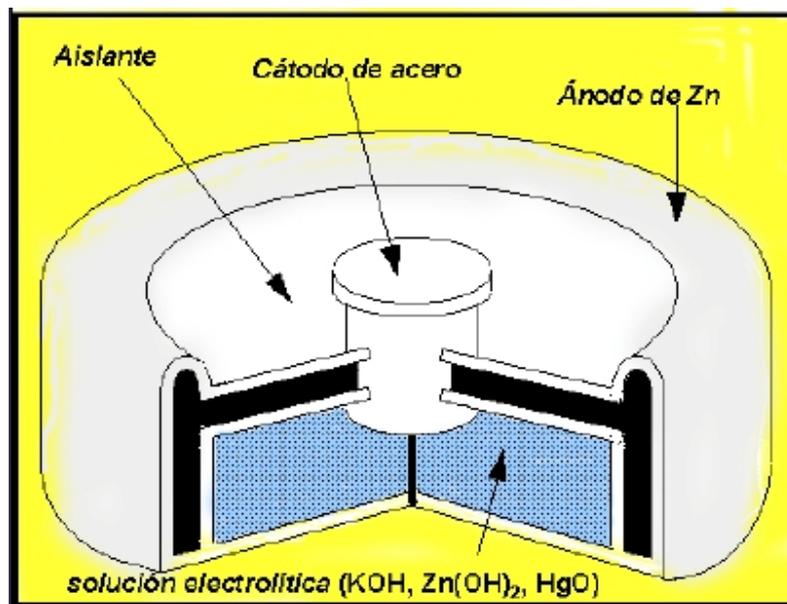
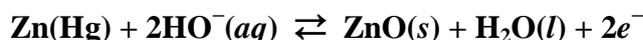


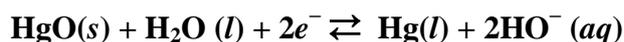
Figura 16.15. Esquema de la batería de mercurio

El ánodo de esta batería es una amalgama de cinc depositada en el fondo de un cilindro de acero inoxidable. La amalgama está en contacto con una solución fuertemente alcalina (KOH) que contiene disueltos hidróxido de cinc (Zn(OH)_2) y óxido de mercurio (II) (HgO). El cátodo es de acero inoxidable. Las reacciones que ocurren son:

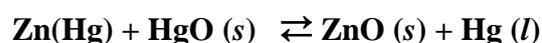
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



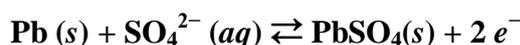
Si bien esta batería tenía un costo mayor que una pila Leclanché, la superaba ampliamente en rendimiento ya que al no haber cambios en la composición del electrolito suministraba un voltaje

más constante (1.35 V) a la vez que tenía mayor duración. Pero tenía el gran inconveniente de que su desperdicio contamina enormes masas de agua.

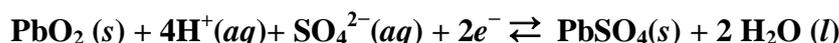
16.17.- El acumulador de plomo.

Es la batería más frecuentemente usada para el suministro de corriente eléctrica en los automóviles. Consta de seis celdas idénticas conectadas en serie. Cada celda tiene un ánodo de plomo y un cátodo de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una placa de metal. Tanto el ánodo como el cátodo están inmersos en una solución acuosa de ácido sulfúrico que actúa como electrolito. Las reacciones que ocurren son:

En el ánodo:



En el cátodo:



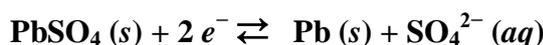
de donde



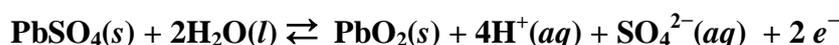
Cuando opera normalmente, cada celda suministra 2V, de modo que el acumulador entrega una diferencia de potencial de 12V que se utiliza para el circuito del encendido del motor del vehículo además de los otros circuitos eléctricos. Este acumulador puede suministrar una alta intensidad de corriente, como la necesaria para el arranque.

A diferencia de las pilas Leclanché o las baterías de mercurio, este acumulador es recargable. El proceso de recarga consiste en invertir la reacción electroquímica que se produce cuando funciona. Para la recarga, se conecta el acumulador a un circuito externo que produce las siguientes reacciones:

En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



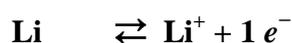
Obsérvese que los procesos anódicos y catódicos de la recarga, así como la reacción global, son exactamente las reacciones recíprocas a las que ocurren cuando el acumulador de plomo funciona normalmente.

Una de las ventajas que presenta el acumulador de plomo es que su coeficiente térmico es muy bajo, aproximadamente $1,5 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C}$. Esto es particularmente importante en las zonas frías. Por ejemplo, si el acumulador tiene una *F.E.M.* de 12 V a 25°C , su valor a -15°C será sólo $6 \times 10^{-3} \text{ V}$ menor, lo que implica una caída en el potencial del orden del 0,05 %. El hecho de que un vehículo no arranque a temperaturas muy bajas se debe al incremento de la viscosidad del electrolito. Con el descenso de la temperatura, la viscosidad del electrolito puede alcanzar un valor tan alto que impida la circulación de los iones. En las zonas frías se suele agregar un aditivo especial que corrige este inconveniente.

16.18.- Batería de litio.

A diferencia de las baterías que hemos comentado anteriormente, la batería de litio tiene un conductor sólido en lugar de una solución de electrolito como conexión entre los electrodos. El ánodo es de litio metálico y el cátodo es de sulfuro de titanio (TiS_2). El electrolito sólido es un polímero orgánico que permite el paso de los iones pero no de los electrones. Las reacciones que ocurren son

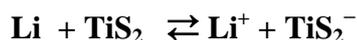
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



Cuando la batería funciona, los iones Li^+ migran del ánodo al cátodo a través del electrolito sólido, mientras que los electrones circulan externamente del ánodo hacia el cátodo para completar el circuito. El voltaje que puede alcanzar esta batería es de hasta 3V y se puede recargar lo mismo que el acumulador de plomo.

16.19.- Determinación del producto iónico del agua.

Aún en el agua más pura que se puede obtener en el laboratorio, hay una pequeñísima fracción de moléculas que se ionizan según:



proceso para el cual se puede escribir la expresión de la constante de equilibrio

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K,$$

se suele tomar la actividad del agua pura como igual a 1 y la expresión anterior se transforma en

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-} = K_w$$

La constante K_w recibe el nombre de *constante de ionización del agua* o también *producto iónico del agua*. Entre los métodos utilizados para determinar su valor se encuentran aquellos que se basan sobre la determinación de la conductancia y los que se basan sobre la medición de la *F.E.M.* de pilas galvánicas.

Dado que, aún en el estado más puro, el agua siempre contiene iones hidronio e hidróxido, tendrá una determinada conductancia a una temperatura dada. Se han hecho innumerables experimentos para medir la conductancia específica del agua - es decir, la conductancia de un cubo de agua de 1 cm de arista - El valor aceptado hoy en día es $5,572 \times 10^{-8} \text{ mho. cm}^{-1}$ a 25° C. Como la concentración de ambos iones es bajísima, las conductancias equivalentes de los mismos se pueden equiparar a los valores de sus conductancias iónicas a dilución infinita. Estas son 349,8 y 198,6 *mho cm*², respectivamente. Por consiguiente, la conductancia total de un equivalente - gramo de iones H_3O^+ y HO^- en una solución tan diluida sería la suma de estos valores, o sea, 548,4 *mho cm*². De aquí se desprende que un cubo de 1 cm de arista de agua contiene $5,5728 / 548,4 = 1,016 \times 10^{-10}$ equivalentes. Ambos iones son monovalentes, lo que hace que el equivalente - gramo y el ion - gramo para cada especie sean idénticos. Si en 1 *cm*³ hay $1,016 \times 10^{-10}$ iones H_3O^+ y HO^- , en 1 litro habrá $1,016 \times 10^{-7}$ iones de ambas clases. Esto es

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 1,016 \times 10^{-7} \text{ ión - gramo/L}$$

y

$$K'_c = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,008 \times 10^{-14}$$

Como las concentraciones son tan bajas los coeficientes de actividad pueden considerarse unitarios lo que hace a $K'_c \cong K_w$.

Otros métodos para determinar el producto iónico del agua utilizan una pila del tipo



con un puente salino que lleve a un mínimo el potencial de contacto líquido. La *F.E.M.* de esta pila vendrá dada por

$$E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_2}{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_1} \quad (16 - 36)$$

donde los subíndices 1 y 2 distinguen a las actividades de los iones hidronio a la izquierda y a la derecha. La actividad del ión hidronio en el electrodo de la izquierda, se puede expresar en función del producto iónico del agua

$$(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_1 = \frac{K_w}{a_{\text{HO}^-}}$$

y, reemplazando en la ecuación anterior

$$E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_2 a_{\text{HO}^-}}{K_w}$$

siendo $n = 1$ y $T = 298 \text{ K}$

$$E = 0,05912 \log \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_2 a_{\text{HO}^-}}{K_w}$$

El valor de E se obtiene experimentalmente y es, a esa temperatura, 0,5874 volt. A partir de este dato se calcula K_w recurriendo a los valores tabulados para los coeficientes de actividad de soluciones 0,01 N de HCl y 0,01 N de KOH se encuentra que, para esas concentraciones, los coeficientes de actividad son 0,905 y 0,900 respectivamente, de modo que la actividad del ión hidronio es $0,01 \times 0,905$ y la del ión hidróxido es $0,01 \times 0,900$. Resolviendo se encuentra

$$K_w = 0,955 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

Este valor es similar al obtenido a partir de conductancias. Se obtienen mayores coincidencias empleando pilas galvánicas libres de contactos líquidos. Los valores aceptados a distintas temperaturas se dan en la Tabla de la Figura 16.16.

t ($^\circ \text{C}$)	$K_w (\times 10^{-14})$	t ($^\circ \text{C}$)	$K_w (\times 10^{-14})$
0	0,113	30	1,408
10	0,292	40	2,917
20	0,682	50	5,474
25	1,008	60	12,35

Figura 16.16. Producto iónico del agua a distintas temperaturas.

Se observa que K_w aumenta rápidamente con la temperatura.

Bibliografía

Atkins, P. W., (1999): *Physical Chemistry*. 7th. Ed. O.U.P. Oxford.

Atkins, P., Jones, L., (2009): *Chemical Principles*, Fifth Edition, W. H. Freeman, Nnew York.

Conway, B. E.,(1964): *Theory and Principles of Electrode Processes*; Ronald Press, New York.

Damaskin, B.B., Petri, O.A., (1981): *Fundamentos de electroquímica teórica*; Ed. Mir, Moscú.

Glasstone, S., (1969): *Tratado de Química Física*. Ed. Aguilar. Madrid.

Katz, M., (2017); *Temas de Química Física*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.

CUESTIONARIO

- 16.1. Enuncie las leyes de la electrólisis de Faraday.
- 16.2. ¿A qué se llama equivalente electroquímico de un elemento en una sustancia?
- 16.3. ¿Cómo define número de transporte?
- 16.4. ¿Cómo define conductancia equivalente? ¿En qué unidades se expresa?
- 16.5. ¿A qué se debe que la conductancia de una solución de electrolito sea mayor ante una corriente alterna de frecuencia alta que ante una corriente alterna de frecuencia baja?
- 16.6. ¿En qué consiste el “efecto electroforético” que se presenta cuando las soluciones de electrolitos son sometidas al paso de una corriente eléctrica? ¿Cómo se cuantifica dicho efecto para un electrolito fuerte mono - monovalente en solución acuosa?
- 16.7. ¿A qué se llama grado de disociación de un electrolito?
- 16.8. ¿A qué se llama pila reversible?
- 16.9. ¿Cómo se representan los contactos en la pila Daniell?
- 16.10. ¿Qué tipos de electrodos reversibles conoce? ¿Cómo se representan?
- 16.11. ¿Cuándo se dice que la *F.E.M* de una pila es positiva? ¿Por qué?
- 16.12. ¿Qué relación existe entre la *F.E.M*. de una pila reversible y el operador de las actividades de las especies actuantes?
- 16.13. ¿A qué electrodo reversible se le asigna, convencionalmente, potencial de electrodo cero?
- 16.14. ¿A qué se llama potencial de oxidación? ¿Por qué se emplea la palabra “oxidación”?
- 16.15. ¿Puede existir una pila reversible en la cual en los dos electrodos son de la misma especie? Justifique su respuesta.
- 16.16. ¿Qué procesos ocurren en una pila Leclanché? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?

- 16.17. ¿Qué procesos ocurren en una pila de mercurio? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?
- 16.18. ¿Qué procesos ocurren en un acumulador de plomo? ¿Qué voltaje máximo por celda puede suministrar?
- 16.19. ¿Qué procesos ocurren en una pila de litio? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?
- 16.20. ¿Cómo puede calcularse el producto iónico del agua a partir de medidas de conductancia específica?
- 16.21. ¿Cómo puede calcularse el producto iónico del agua a partir de medidas de F.E.M. de una pila reversible?
- 16.22. En una cuba electrolítica con electrodos de platino se coloca agua ligeramente acidulada con H_2SO_4 . Al cabo de una hora de circulación de corriente se liberan en el cátodo 240 mL de hidrógeno y en el ánodo 120 mL de oxígeno (ambos gases medidos a 27°C y 1 atm) Calcular la intensidad de corriente involucrada en este proceso suponiendo 100 % de eficiencia y comportamiento ideal de los gases.
- 16.23. Se hacen circular exactamente 0,2 faraday a través de 3 celdas electrolíticas conectadas en serie. Una contiene solución acuosa de Ag^+ , la otra, solución acuosa de Zn^{2+} y la tercera, solución acuosa de Fe^{3+} . Suponiendo que las únicas reacciones catódicas son las reducciones de estos iones y que la eficiencia de la corriente es del 95 % ¿Cuántos gramos de cada metal se depositarán?
- 16.24. El NiSO_4 se utiliza en galvanotecnia para niquelar superficies metálicas. Se hace circular una corriente de 15,0 A a través de una solución de NiSO_4 . El cátodo es una lámina cuadrada de cobre de 4 cm de lado y espesor despreciable sobre la que se deposita Ni y se libera H_2 . El rendimiento de la corriente respecto del Ni es 85 %. Calcular cuántos gramos de Ni se depositarán en una hora y cual será el espesor de la capa depositada sabiendo que la densidad de este metal es $8,9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. ¿Qué volumen de H_2 (medido a 300 K y 1 atm) se forma por hora?
- 16.25. En un experimento de límite móvil con KCl 0,100 N en el cual se utilizó LiCl 0,065 N como indicador se hizo circular una corriente de 0,005893 A durante 2130 segundos, observándose un desplazamiento del límite de 5,60 cm en un tubo de sección uniforme de $0,1142\text{ cm}^2$. Calcular los números de transporte de los iones K^+ y Cl^- .
- 16.26. La conductancia equivalente de una solución de KCl 0,05 N es $133,4\text{ cm}^2\text{ ohm}^{-1}$. Calcular su resistividad.
- 16.27. La conductancia equivalente del NaCl es $126\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ Eq}^{-1}$, a 25°C . El agua de mar contiene 3,2g de NaCl por cada 100 mL. ¿Cuál será la resistencia de una celda con electrodos de 1 cm^2 colocados con una separación de 2cm llena de agua de mar?

- 16.28.** A 25° C la conductancia equivalente a dilución infinita de una solución acuosa de KCl es $149,8 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2$. Calcular a) la conductancia de una solución 0,04 N de ese electrolito a esa temperatura b) la conductancia iónica a dilución infinita del K^+ sabiendo que la del Cl^- es $76,35 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2$.
- 16.29.** Determinar la *F.E.M.* a 25° C de una pila de concentración formada por dos soluciones 0,1 y 0,01 M de nitrato de talio (I) sabiendo que los coeficientes de actividad de ese electrolito en ambas soluciones son 0,92 y 0,98, respectivamente, y que el número de transporte del ión nitrato es 0,483.

XVII. EL ESTADO COLOIDAL

17.1.- Dispersiones coloidales.

En una solución verdadera las partículas disueltas consisten esencialmente en moléculas o iones que se distribuyen más o menos uniformemente en todo su volumen. Las soluciones son sistemas homogéneos, es, decir, dada una propiedad intensiva, ésta presenta el mismo valor en todos los puntos del sistema. En cambio, las suspensiones — como el lodo o la leche — contienen partículas dispersas en un medio fluido, que son lo suficientemente grandes como para permitir su observación a simple vista o mediante un microscopio. Entre estos dos extremos de distribución de partículas en un medio, hay un conjunto de sistemas heterogéneos llamados *dispersiones coloidales*. La característica más relevante de estas dispersiones es la presencia de partículas cuyos tamaños son bastante mayores que los de las moléculas o los iones que forman las soluciones verdaderas pero no son lo suficientemente grandes como para ser observadas con un microscopio. Siendo el límite inferior de la visibilidad de los microscopios del orden de $10^{-7} m$, este se considera, precisamente, el límite superior del tamaño de las partículas que forman las dispersiones coloidales. Para establecer el límite inferior del tamaño de esas partículas, se utiliza una propiedad óptica de estos medios que resulta de observar la dispersión lateral de la luz que pasa a través de ellos.

Si se hace pasar un haz de luz intenso a través de un medio transparente y la trayectoria del haz se puede observar a simple vista se dice que el medio presenta *efecto Tyndall*. Esta característica no se evidencia si el haz luminoso atraviesa una *solución*, en la que las partículas que la componen no exceden de $5 \times 10^{-9} m$.

Cuando el tamaño de las partículas supera este valor, se hace visible la reflexión de la luz en las partículas que forman la dispersión. Si bien la reflexión de la luz ocurre en todas las direcciones, la que ocurre en la dirección perpendicular a la trayectoria del haz es la más notoria.

De esta manera, el efecto Tyndall suministra un criterio operativo práctico para distinguir soluciones verdaderas de las que no lo son: A las dispersiones que parecen homogéneas cuando se las observa con un microscopio pero que presentan efecto Tyndall se las llama *dispersiones coloidales* mientras que las que no presentan este efecto se llaman *soluciones verdaderas*. Las dispersiones acuosas de almidón, gelatina, caseína, proteínas en general, ácidos nucleicos, etc., son coloidales debido a que las masas molares de las sustancias dispersas son tan elevadas que los tamaños de sus partículas caen dentro del rango en el cual presentan efecto Tyndall. A este tipo de dispersiones coloidales se las llaman *coloides forzosos*. Sin embargo, mediante procedimientos adecuados, se pueden preparar dispersiones coloidales de sustancias de bajo peso molecular, por ejemplo, de platino, de plata, de sílice, etc.

Las dispersiones coloidales son *sistemas bifásicos*. La fase formada por las partículas que provocan el efecto Tyndall se llama *fase dispersa* y el medio en el cual éstas se encuentran presentes se

llama *fase dispersante*. La característica más importante es que la relación entre la superficie de la sustancia que forma la fase dispersa y su masa, esto es, su superficie específica, es muy elevada. En la interfase entre las partículas de la fase dispersa y el medio de la fase dispersante se manifiestan algunos fenómenos superficiales característicos de tales sistemas, como la *adsorción* y el *potencial electrocinético*, comentados en el Capítulo VIII.

Cuando la fase dispersante es un líquido el sistema coloidal se llama *sol*. En otros casos la fase dispersante puede ser un gas o un sólido y a su vez la fase dispersa puede ser sólida, líquida o gaseosa, lo que da lugar a diversos tipos de dispersiones coloidales (*geles*, *nieblas*, etc.) En la Tabla 17.1. se dan los diversos tipos de dispersiones coloidales

Fase dispersante	Fase dispersa	Nombre	Ejemplos
Gas	Líquida	Aerogel	Niebla, neblina, nubes
Gas	Sólida	Aerosol	Humo
Líquida	Gas	Espuma	Crema batida
Líquida	Líquida	Emulsión	Leche
Líquida	Sólida	Sol	Azufre en agua
Sólida	Líquida	Gel	Jalea
Sólida	Sólida	Gel	Arcilla, rubí
Sólida	Gas	Espuma sólida	Poliestireno expandido

Tabla 17.1. Diversos tipos de dispersiones coloidales.

Los soles se clasifican en dos grandes categorías: *soles liófilos* – del griego: aversión al líquido – y *soles liófilos* (o *liofílicos*) – del griego: afición al líquido. Si la fase dispersante es agua, se habla de soles *hidrófobos* o *hidrófilos* respectivamente.

Los soles liófilos son bastante inestables. Basta agregar una pequeña cantidad de electrolito para que las partículas dispersas coagulen y precipiten. En cambio, los soles liófilos requieren concentraciones elevadas de electrolitos para que la fase dispersa precipite. Como ejemplos de soles liófilos podemos citar los soles de metales (Pt, Ag, Fe, etc.) de azufre, de sulfuros, de haluros de plata, etc. En cambio, las dispersiones coloidales de almidón, de gomas, de proteínas, son sistemas liófilos.

17.2.- Preparación de dispersiones coloidales.

Los coloides forzosos, como la gelatina o el almidón, forman dispersiones coloidales con facilidad por simple agitación en la fase dispersante. Otras sustancias, como los jabones, que son sales de ácidos orgánicos de alto peso molecular, al ser dispersadas en un medio, — por ejemplo agua, — se agrupan espontáneamente formando “*micelas*” de tamaño coloidal.

Cuando las partículas que forman la fase dispersa son de bajo peso molecular y no pueden agregarse espontáneamente, la dispersión debe prepararse por métodos especiales. Estos coloides se llaman *coloides extrínsecos* y, generalmente, forman soles liófilos.

Los procedimientos para preparar dispersiones coloidales de coloides extrínsecos se clasifican en *métodos de condensación* y *métodos de dispersión*.

Todos los métodos de condensación requieren que las sustancias que van a formar la dispersión coloidal estén inicialmente como soluciones verdaderas, ya sea de iones o de moléculas. Mediante reacciones químicas apropiadas se puede lograr que en esa solución se formen partículas insolubles de tamaño coloidal. Para ello deben controlarse estrictamente las condiciones experimentales, fundamentalmente en lo concerniente a las concentraciones de las sustancias actuantes para evitar que el tamaño de las partículas insolubles aumente demasiado y precipiten de la solución como sólido insoluble.

Entre las reacciones que se llevan a cabo para formar soles por condensación, se encuentra la reducción de sales solubles de metales mediante reductores no electrolíticos como el hidrógeno gaseoso, el formaldehído, la hidroxilamina, etc. Se pueden obtener así soles liófilos de plata, platino, oro, iridio, rodio, etc. Generalmente se le agrega una pequeña cantidad de goma arábiga que actúa como estabilizador de la dispersión. También se forman soles por hidrólisis de sales de elementos de carácter metálico muy débil como el aluminio, cromo, estaño, etc. Regulando convenientemente las condiciones, puede lograrse que el óxido hidratado no precipite sino que forme la dispersión coloidal. En otros casos se recurre a la doble descomposición (*metátesis*). Ejemplo típico de esta reacción es la obtención del ácido silícico coloidal mediante la reacción de soluciones diluidas de silicato de sodio y ácido clorhídrico.

En la aplicación de los métodos de dispersión se recurre a molinos especiales, llamados *molinos coloidales*, que desintegran las partículas de una sustancia pura hasta que ellas adquieren dimensiones coloidales. De acuerdo con la tecnología utilizada, el agregado de determinados solventes, llamados *agentes peptizantes*, y el rango de temperaturas en el que se las mantiene, las partículas pueden permanecer durante cierto tiempo en estado disperso. Los métodos de dispersión son de gran aplicación en farmacología y alimentación. Así, muchas sustancias que son insolubles en un medio son molidas en molinos especiales hasta que las partículas adquieren el tamaño coloidal y se mezclan con otras sustancias que tienen un ión común lo que favorece la dispersión en un medio líquido. Este proceso se llama *liofilización*.

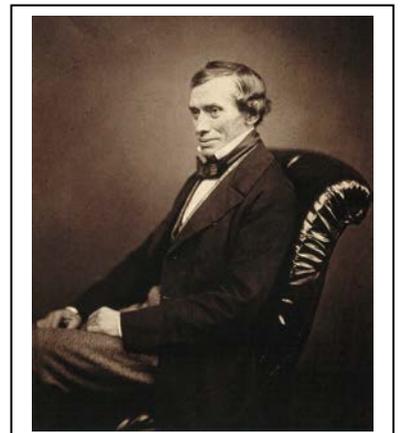


Fig. 17.2. T. Graham

17.3.- Purificación de las dispersiones coloidales.

Generalmente, en los soles se encuentran presentes sustancias que forman soluciones verdaderas. Para separarlas se recurre a dos tipos de métodos. Uno de los procedimientos es la *diálisis*, desarrollado, en 1861, por Thomas Graham¹, (1805 – 1869) que se basa en que la mayoría de las sus-

¹ Profesor en la Universidad de Glasgow y en el University College de London y desde 1855, Master of the Mint de Gran Bretaña. Demostró que la velocidad de difusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su densidad (Ley de Graham), distinguió entre coloides y cristaloides y perfeccionó el método de diálisis.

tancias que están en solución verdadera pueden pasar a través de membranas especiales (animales, vegetales o sintéticas como el celofán, el acetato de celulosa, etc.) con una velocidad muchísimo mayor que las partículas coloidales que, por su tamaño, tienen escasa movilidad. Si se establece un campo eléctrico entre ambas caras de la membrana de diálisis se facilita y acelera la separación de los electrolitos. Este proceso se llama *electrodiálisis*.

Otro proceso de purificación de soles es el llamado *ultrafiltración* desarrollado, en 1907, por Heinrich Bechhold², (1866 – 1937), consistente en filtrar la dispersión coloidal a través de colodión o celulosa regenerada cuyos poros tienen un diámetro tal que retienen las partículas coloidales dejando pasar a las demás.

17.4.- Propiedades ópticas de los soles.

Como hemos dicho, las dispersiones coloidales producen el efecto Tyndall. En 1903, Richard Adolf Zsigmondy³ (1865 – 1929), desarrolló un instrumento conocido como ultramicroscopio. En el ultramicroscopio de ranuras, un haz de luz delgado y potente formado por rayos ligeramente convergentes producido por una lámpara de arco se hace pasar horizontalmente a través de una cuba

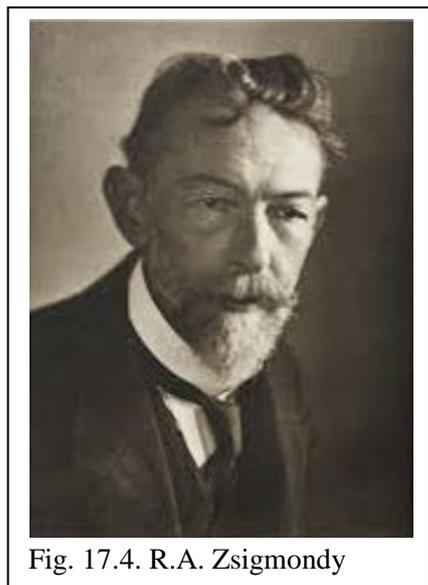


Fig. 17.4. R.A. Zsigmondy

situada en la platina de un microscopio. Si la solución contenida en la cuba es una solución verdadera (en la jerga física se dice “*ópticamente clara*”), el campo del microscopio aparecerá pletamente oscuro. El cambio, si contiene una dispersión dal, las partículas dispersan la luz y una parte de esta puede servarse mediante un microscopio que enfoca verticalmente la platina. Cada partícula aparece como un punto de luz sobre el fondo oscuro que si bien no tienen relación con el tamaño de las partículas coloidales, han servido de base para “estimar” sus mensionen. Si se conoce la masa total de material disperso en un volumen dado de sol y se supone que la densidad de las las y se supone que la densidad de las partículas es igual a su densidad al estado sólido, se puede calcular el volumen total de la fase dispersa. Para determinar el volumen o el tamaño de cada partícula se requiere encontrar el número de partículas en una cantidad dada sol. Para ello, se diluye



Fig. 17.3. H. Bechhold

² Doctor en Química fue profesor en el Instituto Paul Ehrlich de Terapia Experimental e investigación sobre virus, desinfección y patología. En 1935, fue expulsado por ser judío y su obra completamente silenciada. Su viuda pudo escapar a Suiza y su casa fue confiscada por el régimen nazi. En 1911, publicó "Die Kolloide in Biologie und Medizin" libro que se convirtió en un clásico sobre ese tema.

³ En 1889, se doctoró en la Universidad de Munich y, en 1893, completó su habilitación en la Universidad de Graz. Allí comenzó a investigar sobre los coloides, a obtener vidrios coloreados y a desarrollar su idea del ultramicroscopio. En 1908, tomó una cátedra en la Universidad de Göttingen. En esa Universidad mejoró notablemente su equipo para poder observar las más finas nanopartículas suspendidas en una solución líquida. Como resultado, en 1912 logró crear el ultramicroscopio de inmersión. Por su contribución a la Óptica recibió el Premio Nobel de Química 1925.

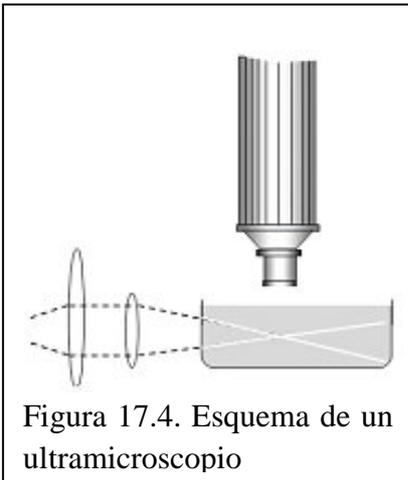


Figura 17.4. Esquema de un ultramicroscopio

el sol y se cuenta el número de partículas visibles en el ultramicroscopio, tomando el promedio de varias determinaciones. Conociendo el volumen de sol en el campo del ultramicroscopio se puede calcular el número de partículas en un determinado volumen. Se tienen así, los datos necesarios para estimar las dimensiones de las partículas suponiéndolas esféricas.

17.5.- Movimiento browniano.

La difusión de las partículas coloidales se produce en virtud de un movimiento de éstas llamado movimiento browniano, analizado, en 1827, por el botánico escocés Robert Brown (1773 – 1858), que no es otra cosa que el movimiento de traslación, zigzagueante, debido a los choques entre las partículas coloidales y las moléculas del medio en el que se hallan dispersas. Con el auxilio del ultramicroscopio el movimiento browniano pudo estudiarse en detalle. Al igual que las moléculas gaseosas el movimiento de las partículas coloidales es caótico, regido sólo por las leyes de la probabilidad.

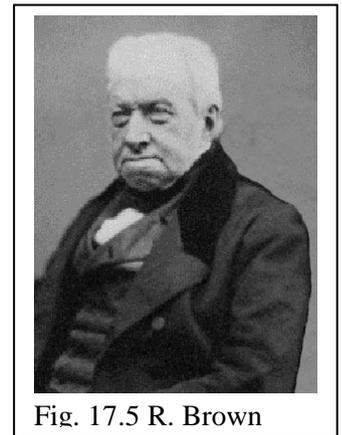


Fig. 17.5 R. Brown

El movimiento browniano en las dispersiones coloidales ha sido estudiado en profundidad por investigadores de la talla de Albert Einstein⁴ (1879 – 1955) y Jean Baptiste Perrin (1870 – 1942). Del movimiento browniano de las partículas coloidales puede derivarse una ley que establece lo siguiente:

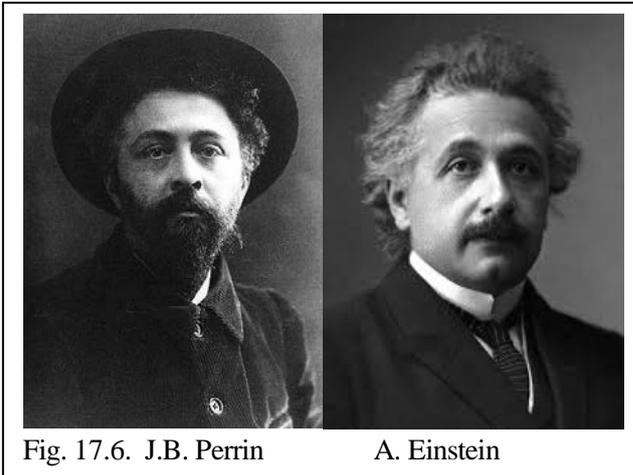


Fig. 17.6. J.B. Perrin

A. Einstein

si se determina, por un método quiera (por ejemplo, fotográfico) la posición de una partícula coloidal a intervalos de tiempo regulares (por ejemplo, cada segundo o cada 0,1 segundo) y se determinan luego las proyecciones de los desplazamientos sobre una recta cualquiera y se calcula el desplazamiento cuadrático medio se verifica que

$$\Delta \bar{x}^2 = \frac{RT}{3N_A} \frac{\tau}{\pi \eta r} \quad (17 - 1)$$

⁴ Einstein publicó *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, *Annalen der Physik*. Band 322, Nr. 8, 1905, S. 549–560, donde desarrolló el modelo matemático que rige el movimiento browniano.

donde N_A es el número de Avogadro, η , el coeficiente de viscosidad del medio, τ el intervalo de tiempo entre dos determinaciones sucesivas de la posición de la partícula y r el radio de la misma, supuesta esférica.

Jean Perrin⁵ recibió el Premio Nobel por determinar el Número de Avogadro contando el número de partículas de gutagamba⁶ en la platina de un ultramicroscopio, calculando su radio y registrando sus desplazamientos, obteniendo un valor del $6,0 \times 10^{23}$. Con posterioridad el Número de Avogadro fue determinado con más precisión mediante otros métodos. En la escala IUPAC es

$$N_A = 6,02214085 (33) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad 7$$

A partir del valor del Número de Avogadro, se pueden calcular radios de partículas coloidales con bastante exactitud.

17.6.- Propiedades eléctricas de los soles hidrófobos.

En el estudio de las propiedades eléctricas de los soles se suele hacer una distinción según los soles sean liófilos o liófilos.

Cuando en un sol hidrófobo se establece un campo eléctrico, las partículas se mueven en direcciones definidas hacia los electrodos. Esto significa que las partículas coloidales están eléctricamente cargadas con respecto al medio dispersante.

El fenómeno de la migración de las partículas coloidales en un campo eléctrico se llama *electroforesis*. El movimiento de las partículas por acción de un potencial eléctrico, si bien se puede observar en un ultramicroscopio, se establece mucho mejor mediante un aparato desarrollado por Arne Wilhelm Kaurin Tiselius⁸ (1902 - 1971). Este es un tubo en U, (Figura 17.8.) en el que se coloca la dispersión coloidal y en cuyas ramas se vierte agua destilada y se sumergen los electrodos. Estos se conectan a un generador de corriente continua estableciendo diferencias de potencial de 100 – 200 *volt*. Si el límite entre el sol y el agua pura es nítido y visible, se mide directamente la velocidad con que se mueve el límite entre las superficies líquidas que es equivalente a la velocidad de electrofo-

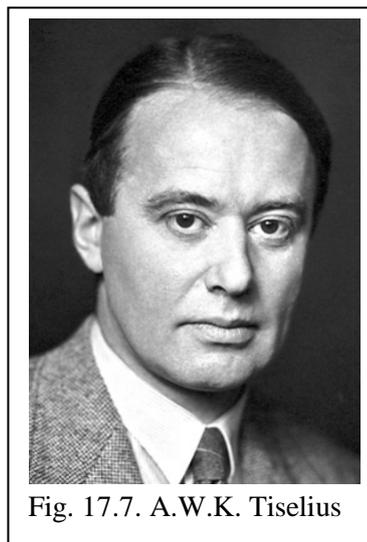


Fig. 17.7. A.W.K. Tiselius

⁵ Profesor en la École Normale Supérieure y luego en la Universidad de París, modificó el modelo atómico de Thomson y fue el primero en sugerir que los electrones son externos al núcleo. En 1908 calculó el Número de Avogadro. También realizó los estudios experimentales para comprobar la exactitud del modelo que propuso Einstein para el movimiento browniano, con lo que quedó definitivamente aceptada la teoría atómica de la materia. En 1926, recibió el Premio Nobel de Física por sus trabajos relativos a la discontinuidad de la materia y por el descubrimiento del equilibrio de sedimentación.

⁶ También llamada *goma guta*, una gomorresina que se extrae de árboles del tipo *garcinia morella* o *garcinia hamburyi*.

⁷ Valor recomendado desde 2014 por el National Institute of Standards and Technology.

⁸ Se doctoró en la Universidad de Upsala con un trabajo sobre electroforesis en un "tubo de Tiselius". Estudió los procesos de difusión y adsorción y consiguió desarrollar plasma sanguíneo sintético. Su interés por el análisis y la purificación de proteínas lo llevaron a optimizar los aparatos de electroforesis.

resis de las partículas dispersas. El gradiente de potencial (en *volt/cm*) se deduce a partir de la FEM aplicada y de las dimensiones del aparato. Esto permite calcular la llamada *movilidad electroforética* que viene dada por velocidad que adquieren las partículas por efecto de la caída de potencial de 1 *volt/cm*. En general, cuando la caída de potencial es de 1 *volt/cm* las partículas coloidales se mueven con velocidades comprendidas entre 0,5 y 4×10^{-4} *cm/s*. El signo de la carga transportada por las partículas puede determinarse observando el sentido de movimiento de la banda límite. Los soles de colorantes básicos y de óxidos metálicos hidratados contienen generalmente partículas con carga eléctrica positiva. Los soles de metales, azufre, sulfuros metálicos, hidróxidos ácidos y colorantes ácidos las partículas coloidales tienen cargas eléctricas negativas.

Dado que los iones ordinarios — con la excepción de HO^- y H_3O^+ — tienen movilidades electroforéticas comprendidas entre 4 y 8×10^{-4} *cm/s* bajo el gradiente de potencial de 1 *volt/cm*, se nota que las partículas coloidales migran con velocidades del mismo orden que los iones electrolíticos. Sin embargo, no tienen conductancia eléctrica apreciable. Esto se debe a que el número de partículas coloidales en una dispersión es muchísimo menor que el número de iones de una solución de electrolito que tenga la misma concentración en peso.

Las dispersiones coloidales suelen contener pequeñas cantidades de electrolitos. Si mediante un proceso reiterado de diálisis se eliminan los electrolitos presentes en una dispersión coloidal, las

partículas de la fase dispersa comienzan a aumentar de tamaño hasta precipitar. Esto permite establecer que son los vestigios de estos iones los responsables de la carga y la estabilidad de los soles.

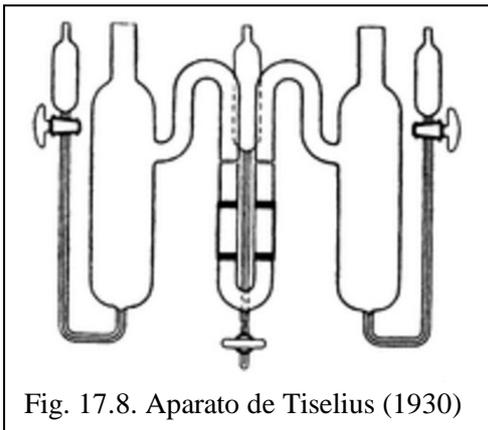


Fig. 17.8. Aparato de Tiselius (1930)

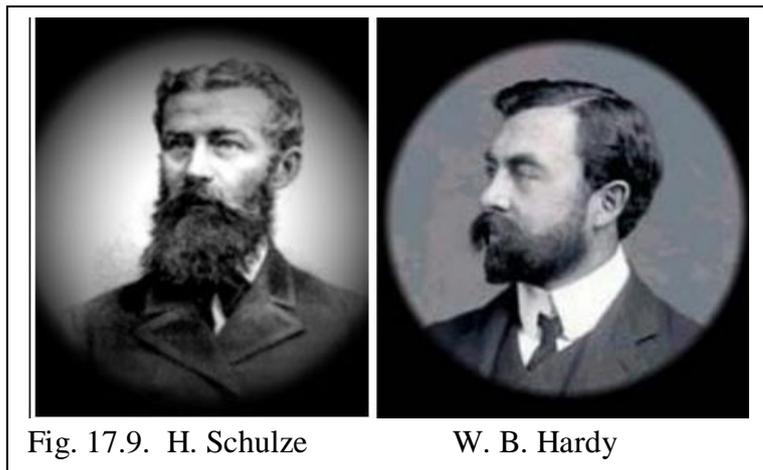
Las cargas que adquieren las partículas dispersas pueden ser positivas o negativas. Eso depende del método de preparación. Así, por ejemplo, si se prepara un sol de óxido férrico hidratado con exceso de iones Fe^{3+} se obtienen partículas dispersas con carga positiva $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{Fe}^{3+}$, mientras que si se prepara el sol con exceso de iones HO^- se obtienen partículas dispersas con cargas negativas $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{OH}^-$. En cada caso quedarán en las proximidades de la partícula coloidal iones de carga opuesta, por ejemplo, Cl^- y Na^+ .

El resultado de múltiples experimentos permite entonces afirmar que

La carga eléctrica de las partículas coloidales liófilas en un sol acuoso es el resultado de la adsorción preferencial de un ión particular.

17.7.- Precipitación de coloides liófilos por electrolitos.

Si bien la presencia de vestigios de electrolitos parece ser esencial para la estabilidad de coloides liófilos, la existencia de cantidades algo mayores provoca la agregación de las partículas. Este



fenómeno se conoce como *coagulación* y es lo que provoca la precipitación de las partículas. Como resultado de múltiples experimentos se encuentra que

Los iones que provocan la coagulación de los soles liófilos son los que tienen carga opuesta a la de las partículas coloidales.

El efecto es tanto mayor cuanto mayor sea la carga del ión.

Estos enunciados se conocen como *regla de Hardy – Schultze de salado*, enunciados independientemente, en 1882, por Hans Schultze (1853 – 1892) y en 1900, por William Bate Hardy (1864 – 1934).

Ejemplos:

Para cuantificar el efecto de la regla de Hardy – Schultze bastan los siguientes ejemplos:

Una dispersión coloidal de sulfuro de arsénico tiene partículas con carga eléctrica negativa. Las concentraciones molares de AlCl_3 , BaCl_2 y KCl que se requieren para producir igual coagulación de una dispersión de As_2S_3 en las mismas condiciones (acidez, temperatura, etc.) son 1; 7,4 y 532.

Una dispersión coloidal de óxido férrico hidratado contiene partículas de $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{Fe}^{3+}$. Las concentraciones molares requeridas para coagular una dispersión de ese coloide son independientes de la naturaleza de los cationes y están en una relación 1: 45.

Cuando se agrega una sustancia liófila, como la gelatina, la albúmina de huevo, la goma arábiga, el almidón de papa, etc., a un sol liófilo, este se vuelve menos sensible al efecto coagulante de los electrolitos. Esta característica se llama acción protectora y la sustancia liófila se llama coloide protector

17.8.- Propiedades eléctricas de los soles liófilos, viscosidad y electroforesis.

Las principales sustancias liófilas, almidón, proteínas, etc., se encuentran en la naturaleza y sus propiedades coloidales son de suma importancia biológica. A diferencia de los soles liófilos, presentan viscosidades elevadas que se atribuyen a la gran hidratación de sus partículas. Como ejemplo de la capacidad de solvatación de estos soles, podemos mencionar que durante la década de 1980 se

puso de moda la ingesta de algas deshidratadas y liofilizadas para quitar el apetito y bajar de peso. Las algas contienen un porcentaje elevado de celulosa, que es un coloide forzoso, y que al llegar al estómago se hidratan, ocupando un gran volumen y dando una sensación de saciedad. Sin embargo, la hidratación de este material es tan grande que en muchos casos produjeron síndrome de deshidratación y, en varios de ellos, descompensaciones cardíacas que provocaron varias muertes, lo que hizo que estas “pastillas adelgazantes” dejaran de usarse.

Las partículas constituyentes de los soles liófilos experimentan también migración electroforética. El sentido de migración, hacia uno u otro electrodo, depende en gran medida de la acidez del medio, más concretamente, del pH de la dispersión. Esta sensibilidad a la concentración de iones H_3O^+ es particularmente importante en el caso de que el coloide sea una proteína. Las proteínas son sustancias de masa molar mayor de 10000 u^9 que, al ser hidrolizadas, liberan un número elevado de aminoácidos. Los aminoácidos son anfólitos¹⁰ debido a la presencia de grupos carboxilato $-\text{CO.O}^-$ y de grupos amonio $-\text{NH}_2^+$. En las proteínas hay varios de estos grupos libres. Si el medio ácido, se neutralizan los grupos carboxilato — con lo que la proteína adquiere una carga neta positiva — y si el medio es básico se neutralizan los grupos amonio — con lo que la proteína adquiere carga neta negativa. Para cada proteína en particular existe un valor de pH del medio que equilibra sus cargas positivas con sus cargas negativas y, por lo tanto, el sol no mostrará efecto electroforético.

El pH para el cual una proteína determinada no migra electroforéticamente se llama *punto isoeléctrico* de la misma. El punto isoeléctrico varía con la naturaleza de la sustancia: para la lecitina es 2,6; para la gelatina es 4,7; para la hemoglobina es 7,0, etc.

La carga eléctrica de un coloide es uno de los principales factores que contribuyen a su estabilidad. Como en el punto isoeléctrico la carga neta de una partícula coloidal es cero, a ese pH la estabilidad de los coloides es mínima y muchos coloides precipitan del medio en que se encuentran.

El hecho de que diferentes proteínas tengan diferentes movilidades electroforéticas a un mismo pH fue utilizado por Tiselius para desarrollar un aparato que permite identificar, y aún separar, proteínas de una mezcla y que se usa habitualmente para el análisis de las proteínas del plasma sanguíneo. Para ello se selecciona un pH que cumpla con dos requisitos principales: que a ese pH ninguna de las proteínas a separar se desnaturalice y que todas migren hacia el mismo electrodo. La determinación se lleva a cabo a una temperatura fija, generalmente baja, en una solución buffer¹¹ que reduce a un mínimo los efectos de convección en los límites debido al calentamiento por el pasaje de la corriente. De acuerdo con sus respectivas movilidades las proteínas se separan formando bandas. Si las bandas de las proteínas se colorean y se someten a la acción de un fotocolorímetro la intensidad del color en cada banda es proporcional a la concentración de proteína. En los aparatos

⁹ u es la unidad de masa atómica en la escala unificada. Es la doceava parte de la masa de un átomo del isótopo 12 del carbono y equivale a $1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

¹⁰ Se llaman anfólitos a las moléculas que tienen cargas eléctricas positivas y negativas en distintos puntos de su estructura.

¹¹ Se llama buffer a toda solución que mantiene constante el pH de un medio aún cuando se le agregan pequeñas cantidades de ácidos o bases. Se las conoce también como soluciones amortiguadoras o tampones.

modernos se revela como curvas características (proteinograma) y el área bajo cada curva es proporcional a la concentración.

17.9.- Estabilidad de los soles liófilos.

Las pequeñas concentraciones de electrolitos no tiene efecto coagulante sobre soles liófilos y algunos de estos soles son estables en su punto isoeléctrico. Entre los factores que contribuyen a la estabilidad de estos soles se encuentran, además de la carga, la elevada solvatación de los mismos y su alta viscosidad.

El agregado de grandes cantidades de electrolitos provoca la coagulación de los soles liófilos. El efecto coagulante del electrolito depende de la naturaleza de sus iones. En 1891 F. Hoffmeister ordenó en forma decreciente la capacidad de coagulación de sustancias liofílicas que se conoce como *serie de Hoffmeister* o *serie liotrópica*. Para un dado catión el orden de aniones es



mientras que para los cationes, cuya influencia es menor que la de los aniones, el orden es



17.10.- Propiedades eléctricas de los soles hidrófobos.

Cuando sobre un sol hidrófobo actúa un campo eléctrico, sus partículas se mueven en sentido definido. Esto es una indicación que esas partículas tienen carga eléctrica de un determinado signo respecto del medio dispersante. Así, la mayoría de los soles de óxidos metálicos tienen carga eléctrica positiva, mientras que otros soles, como los de sulfuros metálicos, tienen carga eléctrica negativa. Esa carga eléctrica es la que contribuye a la estabilidad de los soles hidrófobos. Siendo las sustancias puras que formarán los coloides, sustancias puras y eléctricamente neutras, se ha investigado cual es el origen de la carga de esos soles. Se ha encontrado que esos sistemas coloidales contienen pequeñas concentraciones de electrolitos que son responsables de su estabilidad ya que si se eliminan, — por ejemplo, por diálisis reiterada — los soles hidrófobos se vuelven inestables, sus partículas se aglutinan y, eventualmente, precipitan.

Téngase presente lo mencionado más arriba. Así como pequeñas concentraciones de electrolitos contribuyen a la estabilidad de los soles hidrófobos, un aumento de las concentraciones de electrolitos tiende a coagularlos siguiendo las reglas de Schultze y Hardy.

17.11.- Geles.

Bajo ciertas condiciones es posible coagular un sol —especialmente un sol liofílico— de manera tal que se obtiene una masa semirrígida gelatinosa que contiene todo el líquido que estaba presen-

te en el sol. Tal producto se llama *gel*. De acuerdo con sus propiedades los geles se clasifican en *elásticos* y *no elásticos*. En muchos casos los geles se forman dispersando un coloide liófilo en agua caliente y dejando enfriar. Son ejemplos de geles elásticos los de pectina, agar, almidón y los muy comunes alimentos como la gelatina o las jaleas. Como ejemplo típico de gel inelástico podemos mencionar el gel de sílice, que es el material absorbente de humedad que se usa para los placards, roperos, etc. Este gel se obtiene mezclando soluciones de silicato de sodio y ácido clorhídrico en proporciones adecuadas.

La deshidratación parcial de un gel elástico, como la gelatina, da un sólido elástico del cual es fácil regenerar el sol original por adición de agua seguida, si fuera necesario, de calentamiento. En cambio, un gel no elástico, como la sílice, se hace vítreo por secado.

Cuando un gel elástico que ha absorbido vapor de agua hasta su saturación se coloca en una solución acuosa puede aún absorber cantidades considerables de agua, lo que va acompañado por un aumento considerable de sus dimensiones. Este fenómeno se conoce como imbibición o hinchamiento. En cambio los geles no elásticos pueden captar cantidades muy grandes de líquido sin variar su volumen en forma apreciable.

17.12.- Viscosidad de los fluidos.

Cuando un fluido se halla en contacto con un sólido, presenta siempre una capa que permanece como adherida a la superficie del sólido. Esta capa se suele llamar *capa límite*. El espesor de esta capa depende de las naturalezas del fluido y del sólido, de las temperaturas de ambos en la superficie de contacto, de la presión que ejerce el fluido y, si este último está en movimiento, del tipo de régimen – laminar o turbulento – con el que se desplace.

La existencia de esta capa se debe a que todo fluido tiene una cierta “viscosidad”. Esta viscosidad provoca rozamiento entre las distintas capas del fluido (y en la superficie de contacto entre el fluido y un sólido). La fuerza debida al rozamiento viscoso es tangencial a la dirección en que se desplaza el fluido pero tiene sentido contrario.

La fuerza de rozamiento viscoso tiende a deformar al fluido en movimiento. La relación entre la fuerza deformante y la superficie sobre la que actúa tangencialmente se denomina “*esfuerzo cortante*” o “*fuerza de cizalladura*”.

Si observamos el movimiento de un fluido viscoso — por ejemplo aceite — a través de un tubo transparente de sección uniforme, notaremos que el frente del fluido tiene forma curva que parece parabólica. Esto es, en cada sección el fluido que se desplaza por el centro del tubo tiene una velocidad máxima y esta velocidad va disminuyendo hacia las paredes. Cuando el fluido “moja” la pared queda como adherido a la misma. De esta manera, la velocidad de la capa fluida en contacto con la pared interior del tubo es nula.

Ya Newton había propuesto una fórmula matemática para calcular la fuerza de rozamiento viscoso f_r entre dos capas de fluido que se desplazan en forma paralela siendo la superficie de contacto una superficie elemental dA . Esa fuerza de rozamiento depende del área de esa superficie y del gradiente de velocidad del fluido en la dirección normal al desplazamiento. Llamando x a la dirección perpendicular a que cual se desplaza el fluido y v a la velocidad de desplazamiento, el gradiente de velocidad estará dado por $\partial v/\partial x$. De aquí que la fuerza de rozamiento viscoso se escriba

$$f_r = \eta dA \frac{\partial v}{\partial x} \quad (17 - 2)$$

η recibe el nombre de *coeficiente de viscosidad absoluta* (o, simplemente, *coeficiente de viscosidad*) del fluido considerado. Depende fundamentalmente de la naturaleza del mismo, de la temperatura y, en mucha menor medida, de la presión. De la expresión anterior resulta

$$\eta = \frac{f_r}{dA \frac{\partial v}{\partial x}} \quad (17 - 3)$$

Por lo tanto,

El coeficiente de viscosidad viene medido por la fuerza de rozamiento viscoso entre dos capas paralelas de superficie de contacto unitaria, cuando el gradiente de velocidad en la dirección normal al desplazamiento de las capas es unitario.

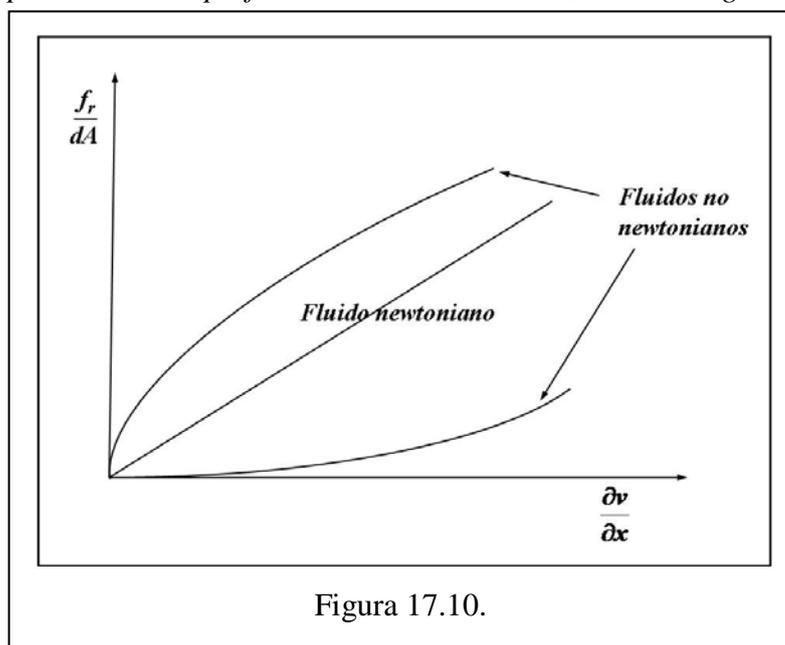


Figura 17.10.

En el S.I. el coeficiente de viscosidad se expresa en $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$. Sin embargo, es de práctica expresarlo en $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$.¹²

Un fluido que cumpla con la ecuación (17 - 3) se llama *fluido newtoniano*.

El gradiente de velocidad en la dirección del desplazamiento del fluido se corresponde con el grado con que varía la deformación a lo

largo de esa dirección. Teniendo en cuenta el concepto de esfuerzo cortante dado más arriba, la ley de Newton se suele expresar: *El esfuerzo cortante que actúa sobre un fluido es proporcional a la velocidad de deformación*

El gradiente de velocidad en la dirección del desplazamiento del fluido se corresponde con el grado con que varía la deformación a lo largo de esa dirección. Teniendo en cuenta el concepto de esfuerzo cortante dado más arriba, la ley de Newton se suele expresar: *El esfuerzo cortante que actúa sobre un fluido es proporcional a la velocidad de deformación*

¹² Esta unidad se llama *poise* en homenaje al médico francés Jean Louis Marie Poiseuille (1799 - 1869), quien en 1844 publicó un trabajo describiendo el flujo viscoso de la sangre a través de los capilares sanguíneos.

Los gases, las sustancias puras al estado líquido y las soluciones verdaderas son fluidos newtonianos. En cambio, los soles y los geles no cumplen con la (17 – 3) y son *fluidos no newtonianos*.

Si se representa gráficamente esfuerzo cortante en función de velocidad de deformación, un fluido newtoniano daría una línea recta que tiende a interceptar el origen de coordenadas (Figura 17. 10.). En cambio, los fluidos no newtonianos se apartan bastante de ese comportamiento

Generalmente, los geles poseen consistencia intermedia entre los líquidos y los sólidos pero su consistencia es muy variable, inclusive hay geles con bastante rigidez como la “cola de carpintero”.

Algunos geles pueden obtenerse por enfriamiento de dispersiones coloidales de coloides liófilos, en otros casos se obtienen por calentamiento de las mismas. Cuando se obtienen por enfriamiento, el proceso de gelificación puede revertirse. También se obtienen geles por el agregado de electrolitos a coloides liófilicos, proceso que se denomina “floculación”.

Los geles presentan algunos fenómenos muy particulares. Además de la ya comentada imbibición, algunos pueden perder espontáneamente parte del medio dispersante que encierran, con una contracción simultánea de volumen. El proceso se llama sinéresis. Un ejemplo lo constituye el gel de sílice. Otro proceso curioso que se produce en algunos geles es el denominado tixotropía que significa etimológicamente "cambio por contacto". Geles de cierta consistencia como, por ejemplo, de algunos óxidos metálicos hidratados y de bentonitas (silicatos de aluminio, similares a las arcillas, que poseen propiedades de dispersión particularmente notables), al ser agitados eliminan parte de su medio dispersante, en el que quedan en forma de suspensión fluida; Cesada la agitación reincorporan el medio y readquieren la rigidez anterior. Esta propiedad de la tixotropía tiene utilización práctica, por ejemplo, en la aplicación de ciertos tipos de pintura. Las llamadas "arenas movedizas" son enormes geles que presentan el fenómeno de la tixotropía.

17.13.- Emulsiones.

Una emulsión es una dispersión de un líquido en otro en la que las gotas o glóbulos del líquido dispersado tienen diámetros de 0,1 a 1 μ . Estos diámetros son bastante mayores que los de las partículas dispersas en los soles y, por lo tanto, pueden ser apreciadas con el microscopio. Son ejemplos típicos de emulsiones la leche y la mayonesa.

En el caso en que uno de los líquidos que forme las emulsiones sea el agua, se suele distinguir entre emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite. En estos casos se utiliza el término “aceite” para distinguir a la sustancia orgánica, aunque no necesariamente sea un glicérido de alto peso molecular.

Las emulsiones suelen ser bastante inestables y, para mantenerlas en ese estado, se le agregan sustancias llamadas agentes emulsionantes o estabilizantes que posibilitan la preparación de emulsiones que contienen proporciones grandes de fase dispersa.

Los agentes emulsionantes que se usan con mayor frecuencia se agrupan en tres categorías:

a) detergentes. Son sustancias orgánicas de cadena hidrocarbonada larga que tienen un grupo polar ($-\text{CO.O}^-$; $-\text{SO}_3^-$; $-\text{SO}_4^-$; $-\text{NR}_3^+$; etc.)

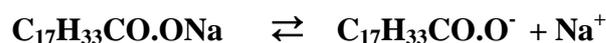
b) sustancias liófilas. Se emplean proteínas, goma arábica, goma tragacanto, agar – agar. En la leche, el agente emulsificante es la proteína caseína y en la mayonesa es la albúmina de huevo.

c) materiales insolubles en polvo. Por ejemplo sulfatos de hierro, de cobre, de plomo, o de níquel, arcilla, carbonato de calcio, o vidrio, finamente divididos, estabilizan las emulsiones de aceite en agua. El negro de humo, estabiliza las emulsiones de agua en aceite.

La función de los agentes emulsionantes es la de reducir la tensión de la interfase aceite – agua. Esto es precisamente lo que hace que jabones y detergentes “laven”.

La suciedad se adhiere a los tejidos y otras superficies, principalmente mediante películas de materiales de estructura orgánica, grasas, proteínas, etc. El agregado de un jabón, por ejemplo el estearato de sodio ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO.ONa}$) cumple dos funciones. Por un lado el jabón se adsorbe sobre la superficie a lavar más fuertemente que el agua. Se provee de esta manera, una nueva superficie que adsorbe fuertemente al agua permitiendo que el agua “moje” la superficie. Este proceso se llama humectación.

El aceite y el agua no se mezclan debido a que hay mayor afinidad por las moléculas de aceite entre sí y de las de agua entre sí. Pero el agregado de un agente emulsionante favorece la formación de una emulsión. Las partículas de materia orgánica de la superficie pueden ser removidas de la misma por efecto del “mojado” provocado por el jabón y la agitación del proceso de lavado (manual o mecánico) y es el mismo jabón el que permite la formación de la emulsión. La molécula de jabón, en nuestro caso estearato de sodio, se disocia en agua según



El anión posee una parte no polar — la cadena hidrocarbonada de 17 átomos — y una parte polar — el grupo carboxilato, $-\text{CO.O}^-$ —. Dada la estructura polar del agua, los aniones se agrupan formando micelas.

La estructura de las micelas es aproximadamente esférica pudiendo contener entre 50 y 100 iones estearato. La parte no polar de cada molécula de jabón se orienta hacia el centro de la micela (Figura 17.11) mientras que la parte polar se orienta hacia la periferia ya que tiene afinidad por el solvente polar (H_2O). Esta afinidad es la que estabiliza a la micela en el medio acuoso. La micela tiene el tamaño de un ión coloidal y el hecho de estar formada por un número de aniones le confiere una carga eléctrica. De modo que la micela es un ión coloidal, aunque buena parte de su carga es neutralizada en su superficie por un cierto número de cationes Na^+ .

Todos los aniones que forman la micela se comportan como si fuera un solo ión con carga múltiple. La reducción del número de iones respecto del que habría si el jabón se disociara totalmente sin formar micelas reduce la conductividad de la solución y todas las propiedades coligativas

que dependen del número de partículas disueltas o dispersas como, por ejemplo, la presión osmótica¹³.

Las partículas de materia orgánica insoluble en agua que son removidas de la superficie por el proceso de humectación son capturadas por las micelas mediante la agitación. Estas partículas orgánicas se ubican en la parte central de la micela donde tienen afinidad por la parte no polar del jabón. De esta manera, la dispersión jabonosa actúa como “disolvente” de la materia orgánica insoluble en agua.

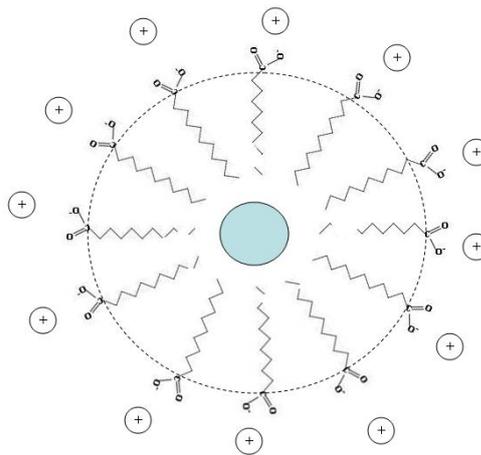


Figura 17.11. Diagrama de una micela de jabón atrapando a una partícula de grasa.

Si el jabón hace espuma, la materia orgánica insoluble se emulsiona con mayor facilidad por agitación debido a que se divide en partículas finas en la superficie de las burbujas. Debemos hacer notar que la acción detergente de un jabón no depende de la formación de espuma. Hay numerosos detergentes de “baja espuma” que presentan ventajas importantes en aparatos y equipos tales como lavarropas automáticos y máquinas lavaplatos.

Los detergentes sintéticos suelen ser alquilsulfonatos de sodio $R-SO_3Na$, donde R es una cadena hidrocarbonada que tiene entre 12 y 18 átomos de carbono, o alquilarilsulfonatos de sodio $R-C_6H_4SO_3Na$ donde C_6H_4 es un núcleo bencénico y R una cadena hidrocarbonada de 17 – 18 átomos de carbono. Si las cadenas hidrocarbonadas de los detergentes son de cadena lineal el material puede ser degradado por las bacterias del suelo o de los sumideros (detergentes biodegradables), pero si la cadena es ramificada no pueden ser degradadas biológicamente y se acumulan en los desagües y sumideros formando espumas.

Una variedad de detergentes son los llamados detergentes catiónicos o jabones invertidos. Generalmente son sales de amonio cuaternarias que tienen una cadena ramificada larga. En estos detergentes los grupos que forman las micelas son cationes. Se utilizan luego de un lavado con detergen-

¹³ Precisamente, la determinación de la presión osmótica de tales dispersiones permite calcular el número promedio de aniones que forman la micela.

tes aniónicos para neutralizar los aniones que suelen quedar adheridos electrostáticamente a las fibras de las prendas o el cabello y que provocan la “electrización” de los mismos. Al eliminar estos aniones actúan como “suavizantes” de la ropa o “acondicionadores” del cabello.

Un exceso de de electrolito puede producir la precipitación del agente emulsionante, proceso que se llama “salificación”.

Mediante diversos procedimientos se pueden “romper” las emulsiones, esto es, transformarlas en dos capas líquidas separadas. Este proceso que se conoce como desemulsificación. Uno de los métodos más comunes es la transformación química del agente emulsionante, por ejemplo, el agregado de un ácido mineral transforma al jabón en ácido orgánico que no es emulsionante. En otros casos se utilizan métodos físicos, como calentamiento, solidificación o centrifugación. Ejemplos típicos de empleo de métodos físicos lo constituye la desemulsificación de la leche mediante enfriamiento y centrifugación y la conversión de la crema de leche en manteca por batido.

Bibliografía

Glasstone, S, Lerwis, D., (1972): *Elementos de Química-Física*, 2a. Edición, Editorial Médico Quirúrgica, Buenos Aires.

Katz, M., (2017): *Temas de Química Física*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.

Perrin, J., "Mouvement Brownien et Réalité moleculaire", *Annales de Chimie et de Physique*, **19** (8° serie) (1909) 5 – 104.

CUESTIONARIO

- 17.1. Describa brevemente en qué consiste el efecto Tyndall.
- 17.2. Justifique el hecho de que las dispersiones de proteínas sean coloides intrínsecos.
- 17.3. Indique cómo podría determinarse el Número de Avogadro mediante la observación con un ultramicroscopio de una dispersión coloidal.
- 17.4. ¿A qué se debe la carga eléctrica de las partículas coloidales lióforas en un sol acuoso?
- 17.5. Explique por qué se “corta” la leche cuando se le agrega un exceso de sal?
- 17.6. ¿Cómo será la solubilidad de una proteína en su punto isoelectrico? Justifique su respuesta.
- 17.7. Enuncie una definición operativa de emulsión e indique qué tipos de emulsiones existen.
- 17.8. Explique por qué lava un jabón.
- 17.9. ¿Qué es un jabón invertido?
- 17.10. Los sólidos oro y plata tienen densidades mucho mayores que la del agua. Sin embargo, sus dispersiones coloidales, en condiciones ambientales, son estables. Suministre una explicación al respecto.
- 17.11. Describa brevemente algún procedimiento que le permita diferenciar un gel elástico de uno no elástico.
- 17.12. Calcular el radio de una partícula coloidal (supuesta esférica) en medio acuoso, sabiendo que a 20 °C su desplazamiento cuadrático medio por segundo es $4,255 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La viscosidad del agua en esas condiciones es $1,0087 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- 17.13. Jean Perrin aprovechó los procesos de sedimentación y difusión de las partículas coloidales para calcular el Número de Avogadro contando las partículas de gutapercha dispersas en agua que se detectaban con el ultramicroscopio a distintas alturas de un tubo de sección uniforme que las contenía. Para una diferencia de alturas $\Delta h = 1,1 \times 10^{-4} \text{ m}$ encontró que la relación entre el número de partículas a esas alturas (\bar{N}_2 / \bar{N}_1) era de 100/12. El experimento se realizó a 20 °C. Sabiendo que la densidad de la gutapercha usada era $\delta_{\text{resina}} = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ y estimando un radio de partícula $r = 2,1 \times 10^{-7} \text{ m}$ calculó el Número de Avogadro, N_A , mediante la expresión

$$\ln \frac{\bar{N}_2}{\bar{N}_1} = \frac{N_A v (\delta_R - \delta_{agua}) \Delta h}{RT}$$

En esta expresión v es el volumen de la partícula, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. A partir de estos datos, calcular el Número de Avogadro .

17.14. Sabiendo que cuando se utiliza una proteína de masa molar $1,0 \times 10^6$ uma y densidad $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ la relación $\bar{N}_2 / \bar{N}_1 = 2$ se da cuando la diferencia de alturas es de 70 cm , calcular la masa molar de la gutapercha usada por Perrin.

17.15. Se prepara una dispersión coloidal haciendo burbujear H_2S en un 500 cm^3 de solución $0,01 \text{ M}$ de As_2O_3 . Calcular la presión osmótica de la dispersión a 25°C .

17.16. Dadas las siguientes sales sódicas: citrato tartrato y sulfato. Establezca el orden creciente de concentraciones necesarias para precipitar la misma dispersión coloidal y explique brevemente los fundamentos de esa ordenación.

XVIII. FÍSICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

18.1.- Introducción.

En el Capítulo I, al referirnos a las propiedades de los sistemas materiales, dijimos que además de las propiedades extensivas e intensivas, existen algunas que dependen de la naturaleza y extensión de la superficie, como la tensión superficial, el coeficiente de adsorción, etc. Tales propiedades se llaman propiedades superficiales y son objeto de estudio de la llamada Físicoquímica de las superficies.

De hecho, salvo que la fase se encuentre en el vacío, cualquier fase de un sistema está en contacto real con otra. En la frontera que las separa, ocurren ciertos fenómenos debidos a la naturaleza desigual de ambas, fenómenos que no se verifican de manera similar en el interior de cada una. Si la superficie de contacto entre las distintas fases es despreciable frente a la masa del sistema, la magnitud de las propiedades superficiales es tan pequeña respecto a la magnitud de las propiedades extensivas de las fases que puede despreciarse. No ocurre lo mismo cuando las superficies de las fases en contacto son grandes en relación a la masa del sistema – como sería el caso de los sólidos pulverizados o de nieblas –. En este caso, las propiedades superficiales, especialmente las extensivas, se vuelven importantes y hasta pueden condicionar el comportamiento global del sistema.

18.2.- Superficie, interfaz e interfase.

Es bastante común en la literatura fisicoquímica que se usen indistintamente los términos superficie, interfaz e interfase, para representar el límite entre dos fases macroscópicas de un sistema heterogéneo. Sin embargo, hay algunas diferencias sutiles entre estos términos que trataremos de explicitar a través de varios ejemplos.

Supongamos que nuestro sistema es un recipiente cerrado que contiene cierta cantidad de agua, tal como ilustra la Figura 18.1. A. Ese sistema está constituido por dos fases, el agua en estado líquido y el agua en estado gaseoso (vapor). Como el recipiente se encuentra cerrado, si las condiciones exteriores permanecen constantes, con el transcurso del tiempo el sistema evolucionará hacia un equilibrio dinámico entre la fase líquida y la fase vapor. Durante ese lapso, habrá moléculas en el vapor que se condensarán pasando a la fase líquida y moléculas del líquido que se evaporarán pasando a la fase vapor. Las velocidades con que ocurran ambos procesos irán variando gradualmente hasta que en un determinado instante el número de moléculas que pasan por unidad de

tiempo a través de la superficie es el mismo en ambas direcciones. Si las condiciones exteriores se mantienen constantes, se alcanzará un estado en el que, macroscópicamente, no se observan cambios. La frontera entre las dos fases, en el ejemplo que estamos viendo, la llamamos la superficie del agua. En otras palabras, el líquido y el vapor se encuentran separados por una superficie. Podemos generalizar este concepto diciendo que *una superficie es una frontera entre dos fases*. A esta superficie se la llama *interfaz*. O sea

Una interfaz es una superficie que separa dos fases.

Tanto la superficie como la interfaz son conceptos bidimensionales y aparentes. Aparentes ya que, al nivel microscópico, entre las dos fases en contacto no existe separación nítida y brusca. Existe si, una región donde ocurre una transición continua de las propiedades de una fase a las propiedades de la otra. Esto es, entre las dos fases existe una región *tridimensional* intermedia. A esta región tridimensional la llamamos *interfase*.

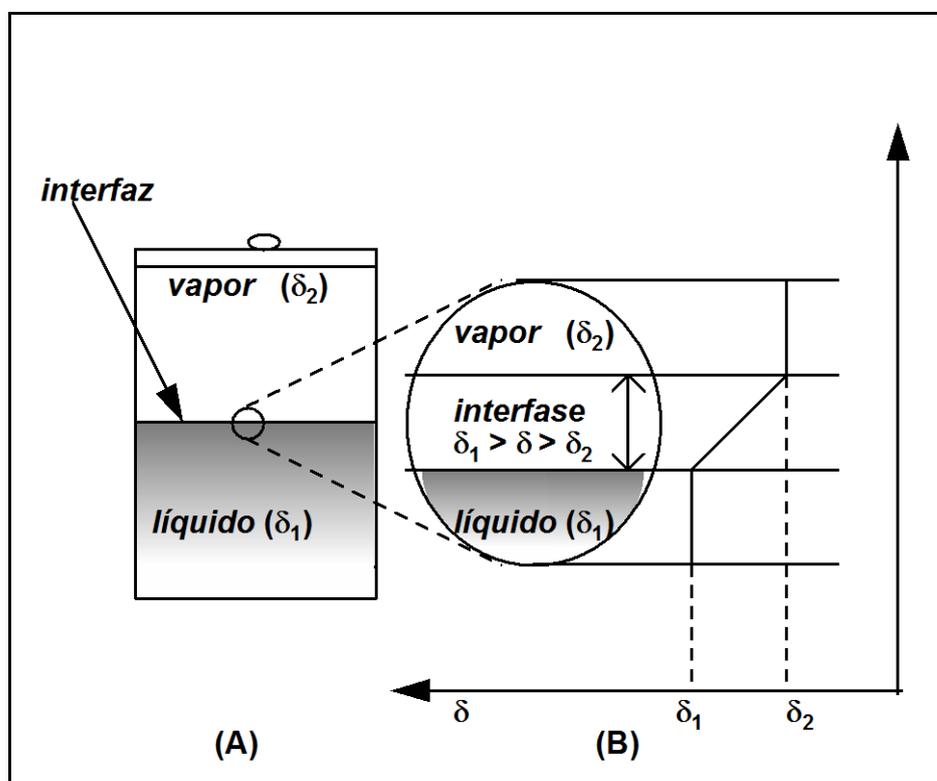


Figura 18.1. (A) Interfaz bidimensional como concepto geométrico. (B) Interfase como región tridimensional donde ocurre una transición continúa de las propiedades extensivas.

En la Figura 18.1. (B) se esquematiza una visión ampliada de la interfase. En ella se distinguen dos fases homogéneas, líquido y vapor. Cada una de esas fases está caracterizada por un conjunto de propiedades. Por ejemplo, la densidad de la fase líquida es δ_1 y la del vapor es δ_2 . Despreciando el efecto de la gravedad se puede considerar que δ_1 y δ_2 son constantes en sus respectivas fases. En la región intermedia, la densidad varía continuamente de δ_1 a δ_2 . Esa región intermedia caracterizada por una densidad variable δ tal que $\delta_1 > \delta > \delta_2$ es la interfase.

Si se aplica el razonamiento más simple, esto es, si se admite que las dos fases líquido y vapor – o genéricamente A y B, – están separadas por una superficie de espesor cero, cualquier propiedad aditiva del sistema, por ejemplo el volumen V , estará dada por

$$V = V_A + V_B$$

Donde V_A y V_B son los volúmenes de cada una de las fases respectivamente. Pero si se toma en consideración la interfase, el volumen total V estará dado por

$$V = V_A + V_B + V_{int}$$

Donde V_{int} es el volumen de la interfase. Consideraciones similares pueden ser desarrolladas para las otras propiedades extensivas, como la energía, la entropía, y así sucesivamente.

En este capítulo utilizaremos el término interfase cada vez que hagamos referencia a sistemas físicos reales.

Las interfases pueden ser clasificadas en función de los estados de agregación de las fases participantes. Tenemos entonces las interfases

Líquido - Vapor

Líquido - Líquido

Líquido - Sólido

Sólido - Gas

Sólido - Sólido

18.3.- Importancia de las interfases.

Las propiedades de la materia que se describen normalmente (por ejemplo mediante las tablas que aparecen en los manuales) se refieren a cantidades que se distinguen de modo apreciable en las tres dimensiones del espacio. Esas propiedades, no describen adecuadamente las propiedades de la materia en estados en los cuales una de las tres dimensiones es despreciable frente a las otras dos.

Tomemos como ejemplo el sistema bifásico ilustrado en la Figura 18.1. (B). En ella se muestra que la propiedad densidad presenta en la interfase valores que difieren de las densidades de la fase vapor o líquida.

Para un sistema determinado, los fenómenos observados en superficies van adquiriendo cada vez mayor importancia a medida que aumenta la relación entre la extensión de la superficie y la

cantidad de materia que ella encierra. Imaginemos una sustancia de densidad igual a 1 g/cm^3 en forma de un cubo de 1 cm de arista. Tendremos entonces $6 \times 1 \text{ cm}^2$ de superficie para un gramo de sustancia. Dividamos ese cubo en cubos menores e iguales seccionando cada una de las aristas por el medio. Obtendremos 8 cubos de masa $1/8 \text{ g}$ cuyas caras tienen una área de $0,5 \times 0,5 = 0,25 \text{ cm}^2$. La superficie total para un gramo de sustancia será $8 \times 6 \times 0,25 = 12 \text{ cm}^2$. Si seguimos con esta división de los cubos hasta que las dimensiones de las aristas sean del orden de 10^{-6} cm , dimensión de las partículas coloidales, encontraremos que el área por gramo de sustancia será igual a $6 \times 10^5 \text{ cm}^2$. Así, como consecuencia de las subdivisiones el área por unidad de masa crece unas 10^5 veces. Resulta pues evidente que las propiedades de la superficie van adquiriendo importancia cada vez mayor a medida que el sistema en estudio tiene dimensiones más reducidas.

Actualmente el estudio de los fenómenos que ocurren en las interfases está pasando por una expansión considerable. La comprensión de esos fenómenos reviste importancia, no solo teórica, sino también práctica en amplias áreas como la Física, la Química y la Biología. Las aplicaciones de la fisicoquímica de superficie se extienden, entre otros procesos, a la adsorción, la catálisis heterogénea, la detergencia, formación y estabilidad de emulsiones, flotación, lubricación, adhesión y problemas generales de Química Coloidal.

18.4.- Interfase líquido - gas.

Si observamos un espejo de agua o un lago en un día sin viento, constataremos que la superficie del líquido es plana. Pero, cuando el agua se encuentra en pequeñas gotas, presenta superficies curvas convexas. Si introducimos un tubo capilar en un recipiente con agua, observaremos que el nivel del líquido dentro del tubo capilar sube y que la superficie adquiere la forma cóncava. Denominaremos ese fenómeno *ascenso capilar*. Por el contrario si sumergimos el mismo tubo capilar en mercurio observaremos que el nivel del mercurio dentro del tubo desciende y que la superficie se vuelve convexa. A este fenómeno lo llamaremos *depresión capilar*. La ascensión y la depresión capilar pueden ser explicadas en función de las fuerzas de atracción de corto alcance (van der Waals) que ocurren entre las moléculas. Para ello recurriremos a un esquema como el que ilustra la Figura 18.2., en el que se representa la frontera entre una fase líquida y una fase vapor. Las partículas que se encuentran en el interior de la fase líquida son atraídas por fuerzas generadas por sus vecinas y, en el estado de equilibrio, tienen una resultante nula. En cambio, las partículas que se encuentran bordeando la superficie están sometidas a la acción de un número mayor de partículas en el interior de la fase líquida que de moléculas en la fase vapor. Como consecuencia, las fuerzas que actúan sobre las moléculas de la superficie tienen una resultante en sentido del interior de la fase líquida. En virtud de esa resultante las moléculas superficiales tienden a penetrar en el interior del líquido lo que hace que la superficie tienda a contraerse espontáneamente para adquirir un área mínima posible. Esta es la razón por la cual las pequeñas gotas de líquido o las burbujas de gas tienen forma esférica. Las gotas de mayor tamaño sufren deformaciones debido a la fuerza del campo gravitatorio.

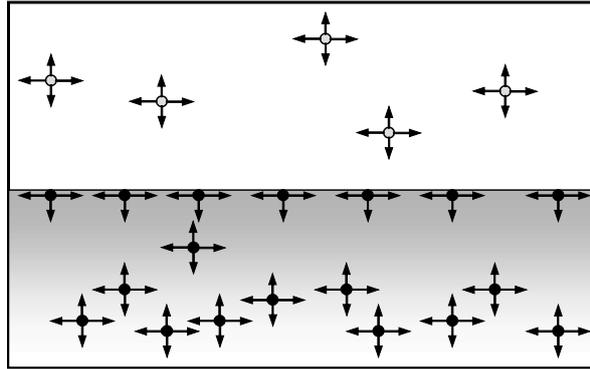


Figura 18.2. Fuerzas de interacción entre las moléculas en el interior de una fase líquida y las que se encuentran sobre la frontera con la fase vapor.

Thomas Young demostró que las propiedades mecánicas de una superficie podrían asimilarse a las de una membrana hipotética estirada sobre la superficie. Según el modelo de Young se supone que esa membrana se encuentra en estado de tensión. Esa tensión, denominada *tensión superficial* por estar actuando en dirección paralela a la superficie, se opone a cualquier proceso cuyo resultado sea la variación del área de esa superficie. Al estudiar las propiedades de una interfase, podemos

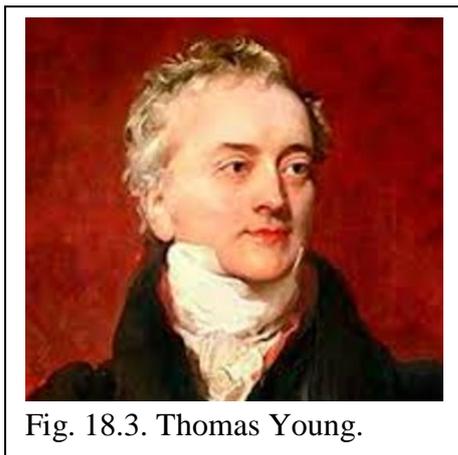


Fig. 18.3. Thomas Young.

hacer una simplificación y razonar en términos de esa membrana contráctil sometida a tensión en vez de considerar su carácter tridimensional. Obviamente, esa membrana contráctil es seudo hipotética, es decir, empleamos el concepto de membrana superficial como un mero recurso apropiado para explicar los fenómenos observados en superficies.

El ejemplo más común para encontrar la expresión que de la energía involucrada en el proceso de tensión de esa membrana contráctil es la de la película de jabón. Consideremos una película de jabón sustentada por un dispositivo formado por tres alambres fijos y un móvil. Como se muestra en

la Figura 18.4., para que la superficie de la película presente un área determinada, es necesario aplicar una fuerza f al alambre móvil.

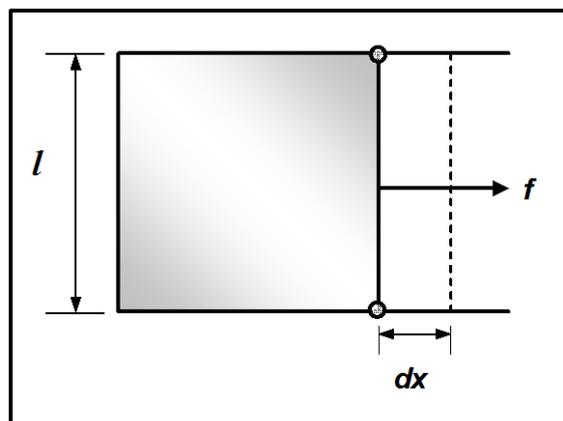


Figura 18. 4. Tensión superficial de una película líquida

El trabajo realizado sobre la película para un deslizamiento dx del alambre móvil está dado por

$$\tau = f dx = 2(\gamma\lambda)dx \quad (18 - 1)$$

Donde λ es la compresión del alambre y γ , la fuerza ejercida por la película por unidad de compresión, es la denominada tensión superficial. Se incluye el factor 2 debido a que la película posee dos caras (inferior y superior) y la tensión superficial actúa en cada una de ellas. Las unidades de tensión superficial son entonces las de fuerza por unidad de compresión, o sea dina.cm^{-1} en el sistema cgs o N.m^{-1} en el sistema SI. Teniendo en cuenta que $2\lambda dx = dA$ es el aumento total del área de película, podemos reescribir la ecuación (18 - 1) de la forma

$$\tau = \gamma dA \quad (18 - 2)$$

La ecuación (18 - 2) nos muestra que γ puede expresarse en unidades de energía por unidades de área. En ese caso se expresa en erg.cm^{-2} en el sistema cgs y J.m^{-2} en el sistema SI.

Sobre esta base,

Se suele definir tensión superficial (o interfacial) como una propiedad de la superficie de los cuerpos que viene medida por el trabajo necesario para aumentar el área de superficie (interfaz) de los mismos en una unidad en un proceso isotérmico y reversible.

En la Tabla 18.5, se dan las tensiones superficiales de algunos líquidos a 20 °C.

Sustancia	$\gamma \cdot 10^{-3} \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$	Sustancia	$\gamma \cdot 10^{-3} \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$
CH ₃ CO.OH	27,6	Cl ₃ CH	27,14
CH ₃ CO.CH ₃	23,70	Cl ₄ C	28,95
CH ₃ CO.OCH ₂ CH ₃	23,9	C ₆ H ₅ CH ₃	28,43
C ₆ H ₆	28,86	n-C ₆ H ₁₄	18,43
CH ₃ OH	22,62	NO ₂ CH ₃	32,66
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	17,02	H ₂ O	72,75
CH ₃ CH ₂ OH	22,76	Hg	476

Tabla 18.5. Tensiones superficiales de algunas sustancias puras a 293 K. (Interfaz líquido - vapor)

18.5.- Energía libre interfacial.

En el ensayo esquematizado en la Figura 18. 4., si se disminuye levemente la fuerza f aplicada a la película de jabón, esta se contrae. Josiah Williard Gibbs, fue el primero en extender las funciones termodinámicas aplicables a cualquier fase, a la fase interfacial. Por otro lado, aumentando f en una cantidad infinitesimal la película se extiende. Se trata, por lo tanto, de un proceso termodinámicamente reversible y si se realiza a una temperatura T y a una presión p constantes, el trabajo τ corresponderá a la variación de energía libre, cambiada de signo, que haya experimentado dicha película.

La Termodinámica nos dice que, para un proceso reversible infinitesimal, la dependencia de la energía libre con la presión y la temperatura viene dada por

$$dG = Vdp - SdT$$

donde G y S son la energía libre y la entropía, respectivamente. Adicionando a esos términos la variación de energía libre correspondiente a un incremento del área de la interfaz, ecuación (18 – 2), obtenemos

$$dG = Vdp - SdT + \gamma dA \quad (18 - 4)$$

que es una expresión más general para la variación reversible infinitesimal de la energía libre ya que toma en cuenta la tensión superficial. En el caso de que dicha transformación ocurra a presión y temperatura constantes, $dp = 0$ y $dT = 0$, con lo que resulta

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} = G_I \quad (18 - 5)$$

G_I es la energía libre de superficie o *energía libre interfacial* por unidad de área.

Tratándose de un proceso reversible, el calor puesto en juego durante la variación del área de interfaz, puede expresarse en función de una propiedad termodinámica del sistema, la entropía, entonces

$$q_{rev} = TdS = T S_I dA \quad (18 - 6)$$

Donde S_I es la entropía interfacial por unidad de área. Además de la Termodinámica tenemos

$$\left(\frac{\partial G_I}{\partial T} \right)_p = -S_I \quad (18 - 7)$$

o, en virtud de la ecuación (18 – 5)

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = S_I \quad (18 - 8)$$

de manera análoga, la entalpía interfacial total por unidad de área está dada por

$$H_I = G_I + TS_I \quad (18 - 9)$$

La entalpía interfacial por unidad de área que, expresada en función de la energía interna toma la forma

$$H_I = E_I + pV_I$$

Ahora bien, el volumen de la unidad de área de la interfase, V_I , es lo suficientemente pequeño como para, en primera aproximación, ser despreciado. De esta manera, considerando $V_I = 0$, $H_I = E_I$ y la ecuación (18 - 9) se transforma en

$$E_I \cong G_I + TS_I \quad (18 - 10)$$

y combinando con las ecuaciones (18 - 7) y (18 - 8), obtenemos

$$E_I = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (18 - 11)$$

La ecuación (18 - 11) permite calcular E_I a partir de los valores experimentales de tensión superficial medida a varias temperaturas

El calor de formación de la interfase H_{fI} se define como la variación de energía térmica de un sistema cuando la superficie de este sufre una expansión igual a la unidad de área. Si la expansión de la superficie se lleva a cabo reversiblemente y a presión y temperatura constantes, se tiene que $H_{fI} = TS_I$. Teniendo en cuenta la ecuación (18 - 8)

$$H_{fI} = T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (18 - 12)$$

Comparando esta expresión con la (18 - 11) se tiene que el calor de formación de la interfase es igual a la diferencia entre la energía interna y la energía libre interfaciales por unidad de área.

18.6.- Variación de la tensión superficial con la temperatura y la presión.

Los resultados experimentales muestran que la tensión superficial disminuye con la temperatura siendo, para muchos líquidos, una función lineal de la misma. Existen varias relaciones empíricas que vinculan la tensión superficial con la temperatura. Entre ellas podemos mencionar la propuesta por Roland von Eötvös en 1886, según la cual

$$\gamma V^{M^{2/3}} = k(T_c - T) \quad (18 - 13)$$

Donde T_c es la temperatura crítica y k una constante de proporcionalidad. Se puede demostrar que el área A de cualquier cuerpo está vinculado a su volumen por una expresión del tipo

$$A = cte \times V^{2/3}$$

De modo que el volumen molar elevado a esa potencia en la ecuación (18 - 13) es proporcional al área superficial molar. El producto de esa área molar superficial por la tensión superficial da la energía superficial molar. La ecuación de Eötvös es coherente en el sentido de que el punto crítico no hay superficie de separación entre ambas fases. Siendo $T_c - T = 0$, y $V^M \neq 0$ resulta $\gamma = 0$.

En 1893, William Ramsay y John Shields encontraron que la ecuación de Eötvös se adapta mejor a los resultados experimentales si se la expresa

$$\gamma V^{M^{2/3}} = k(T_C - 6 - T) \quad (18 - 14)$$

Esto implica que la tensión superficial se anula 6 K por debajo de la temperatura crítica, lo que está de acuerdo con el hecho experimental de que cuando se tiene un líquido en un tubo estrecho, el menisco que separa el líquido de la fase vapor desaparece a unos 6 grados por debajo de la temperatura crítica.

La constante k de las ecuaciones de Eötvös y de Ramsay y Shields, viene dada por la pendiente de la recta que resulta de representar la energía superficial molar en función de la temperatura. Por ello k recibe el nombre de coeficiente de temperatura de la energía superficial molar. Para un gran número de sustancias al estado líquido el valor de k es 2,12. Los líquidos para los cuales k tiene este valor se llaman normales. Otros líquidos, como el agua, el alcohol etílico y, en general, todos aquellos que forman asociaciones moleculares por puente de hidrógeno o por otras causas, tienen valores que no sólo son menores que 2,12 sino que, además, varían con la temperatura. Se ha intentado calcular el grado de asociación de estos líquidos, estimando que valor debería tener la masa molar para que k fuese 2,12. Estudios modernos han probado que la asociación molecular no es la única causa que afecta el valor de k . Así, sustancias que aparentemente no presentan asociación molecular, como el nitrilo del ácido succínico, tienen valores muy bajos de k del orden de 0,56 y otras como el triestearato de glicerilo valores muy altos: 6,0.

En cuanto a la variación de la tensión superficial con la presión, de la ecuación (18 - 4) encontramos que

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{A,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{p,T} \quad (18 - 15)$$

Como para una forma dada, el área de superficie aumenta con el volumen, la tensión superficial en procesos reversibles, isotérmicos e isosuperficiales, siempre aumenta con el aumento de la presión.

18.7.- Ecuación de Young - Laplace.

Sea S una superficie cualquiera en la interfaz líquido - gas. Si la superficie es plana, la presión que se ejerce sobre ambas caras cuando está en equilibrio es la misma y, consecuentemente, la superficie no sufre modificaciones. Si se produce una variación de presión en forma reversible e isotérmica, como ilustra la Figura 18.6. A, alcanzado el nuevo equilibrio, el área de superficie de la interfaz no varía. Pero si la superficie es curva, su desplazamiento implicará un cambio en su área (Figura 18.6. B).

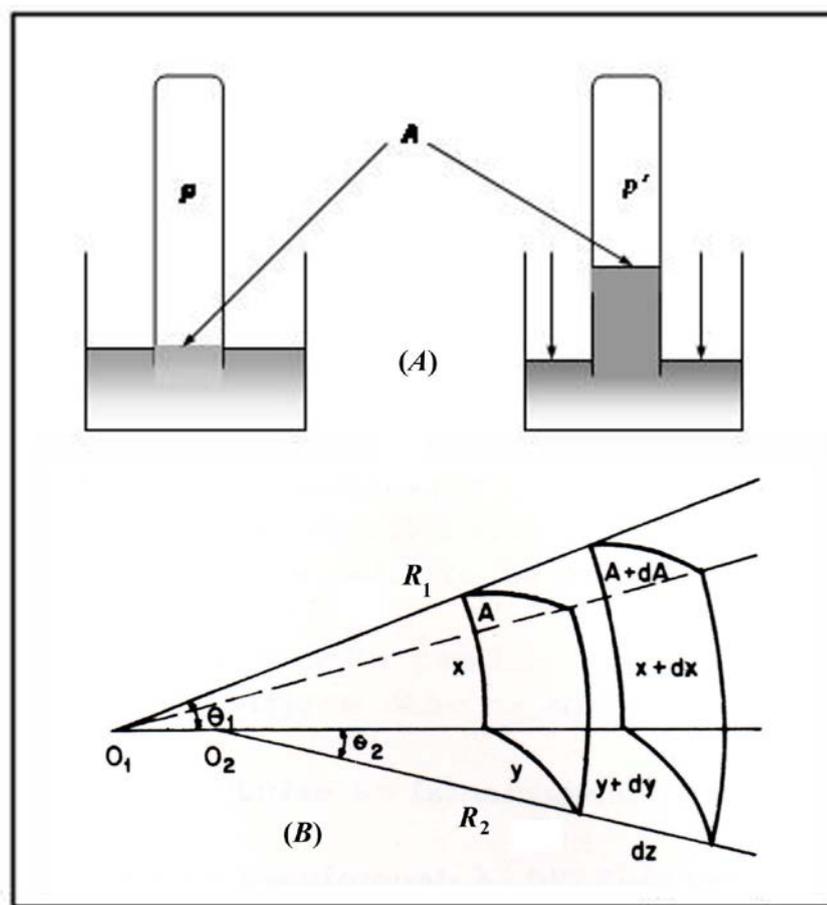


Figura 18.6. Un incremento de presión a ambos lados de una superficie plana no modifica el área de la misma. Si la superficie es curva, el incremento de presión modifica su área.

Imaginemos en esa superficie un área A lo suficientemente pequeña como para considerar a los radios de curvatura principales R_1 (de una circunferencia con centro en O_1) y R_2 (de una circunferencia con centro en O_2) constantes para toda la superficie. Supongamos que, en virtud de una diferencia de presión, reversible e isotérmica, Δp , la superficie sufre un desplazamiento paralelo a sí misma expandiéndose una distancia infinitesimal dz . De esta manera, Δp actúa sobre el área A a lo largo de dz . Siendo A muy pequeña, podemos admitir que $A = xy$. De esta manera, el trabajo realizado por la fuerza que provoca la variación de presión será

$$\tau = \Delta p x y dz \quad (18 - 16)$$

Luego de la expansión la superficie en cuestión tiene un área $A + dA$, que será

$$A + dA = (x + dx)(y + dy) = xy + xdy + ydx + dxdy$$

Despreciando los infinitésimos de segundo orden y recordando que $xy = A$, encontramos que

$$dA = xdy + ydx \quad (18 - 17)$$

Observando la Figura 18.5. B, vemos que el ángulo θ_1 dado en radianes es

$$\theta_1 = \frac{x}{R_1} = \frac{x + dx}{R_1 + dz}$$

de donde

$$dx = \frac{xdz}{R_1}$$

de la misma manera, encontramos que

$$\theta_2 = \frac{y}{R_2} = \frac{y + dy}{R_2 + dz}$$

y

$$dy = \frac{ydz}{R_2}$$

Reemplazando estas expresiones de dx y dy en la ecuación (18 – 17)

$$dA = xydz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Para lograr este aumento en el área de la superficie, se realiza un trabajo de tensión superficial. Este trabajo es

$$\tau = \gamma dA = \gamma xydz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (18 - 19)$$

Admitiendo que la superficie se encuentra en equilibrio mecánico, el trabajo realizado por la fuerza que provocó la diferencia de presiones debe ser igual al realizado por la tensión superficial. Por lo tanto, de las ecuaciones (18 – 16) y (18 – 19)

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (18 - 20)$$

Expresión que se conoce como ecuación de Young – Laplace. Para el caso de una superficie esférica, como es la de una pequeña gota de agua, $R_1 = R_2 = R$ y la (18 – 20) se reduce a

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (18 - 21)$$

De la (18 – 21) se concluye que la tensión superficial en una superficie esférica de radio de curvatura R , contrabalancea una diferencia de presiones Δp manteniendo el equilibrio mecánico. La

presión ejercida del lado cóncavo de la superficie es mayor que la del lado convexo. Cuanto menor es el tamaño de la gotita, o de la burbuja, esto es, cuanto menor es el radio de curvatura R , tanto mayor será la diferencia de presiones Δp .

18.8.- Capilaridad.

Al sumergir parcialmente un tubo capilar en un líquido que “moja”, tal como el agua o el alcohol etílico, se observa experimentalmente que el nivel del líquido en el capilar comienza a elevarse respecto del nivel del líquido en el exterior hasta que, al cabo de un cierto tiempo, se alcanza el equilibrio mecánico. Recíprocamente, si el líquido no moja las paredes, como el mercurio, el nivel del mismo en el interior del capilar desciende. Ambos fenómenos dependen de la intensidad de las fuerzas de cohesión entre las moléculas¹ del líquido entre sí y las fuerzas de adhesión entre las moléculas del líquido y las paredes del tubo. Cuando las fuerzas de adhesión son más intensas que las de cohesión, el líquido moja las paredes del capilar y la superficie tiende a mantenerse paralela a las paredes. El equilibrio se alcanza cuando la tendencia a mantenerse paralela a las paredes del tubo es contrarrestada por el peso de la columna emergente de líquido, en el caso de ascenso, o de la presión hidrostática en el caso de descenso capilar. Dado el carácter fluido del líquido, su superficie en el capilar, llamada menisco, tiende a curvarse hacia el centro y esa concavidad o convexidad tiene, en primera aproximación, simetría esférica.

En la Figura 18.7. se muestra un esquema de un capilar sumergido en un líquido que no moja. En ella se observa que en el interior del capilar, la superficie de la interfaz es convexa y está a un nivel menor que la superficie plana exterior. Las densidades de las dos fases son δ_1 y δ_2 . Sea p_1 la presión de la fase 1 sobre la superficie plana y p_2 la presión de la fase 2 sobre dicha superficie. Es condición de equilibrio para cualquier superficie plana que las presiones sobre las dos caras sea la misma, es decir, $p_1 = p_2$.

Consideremos el nivel de la superficie plana como origen del eje y que está dirigido hacia abajo (ya que las presiones se incrementan en ese sentido). Las presiones de ambas fases sobre la superficie convexa situada a una distancia h del nivel de origen son p'_1 y p'_2 . Siendo la superficie de la interfaz, aproximadamente esférica, p'_1 y p'_2 están relacionadas por la ecuación de Young - Laplace, lo que nos permite escribir

$$p'_2 - p'_1 = \frac{2\gamma}{R} \quad (18 - 22)$$

¹ Usamos en general el término moléculas, aunque pueden ser también iones, solvatados o no, o agregados moleculares.

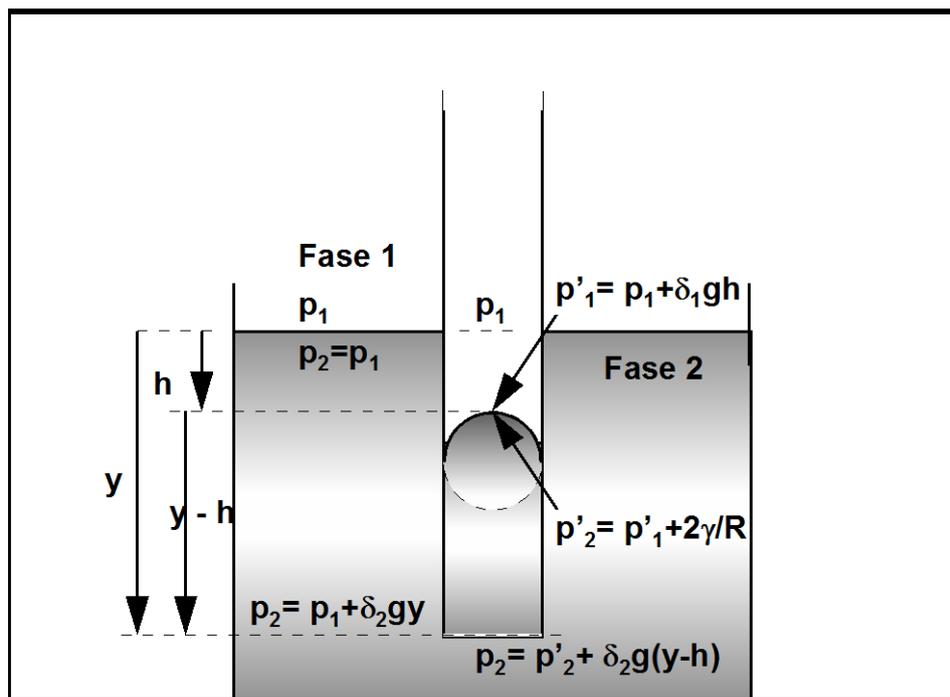


Figura 18.7. Capilar sumergido en un líquido que no moja

La condición de equilibrio del sistema es que a cualquier profundidad y , que esté por debajo del plano y de la superficie curva, la presión debe ser la misma. Esa igualdad de presiones a la profundidad y impone que

$$p_1 + \delta_2 g y = p'_2 + \delta_2 g (y - h) \quad (18 - 23)$$

y como

$$p'_1 = p_1 + \delta_1 g h \quad (18 - 24)$$

La (18 - 23) se transforma en

$$(\delta_2 - \delta_1) g h = \frac{2\gamma}{R} \quad (18 - 25)$$

La ecuación (18 - 25) relaciona la depresión capilar con las densidades de ambas fases, la tensión superficial y el radio de curvatura del capilar. Hemos supuesto que hay depresión capilar y que la superficie en el capilar es cóncava. Si la superficie fuese cóncava, el radio de curvatura R sería negativo, lo que hace que la depresión capilar sea negativa, o en otras palabras, que haya ascenso capilar.

Para poder utilizar la ecuación (18 - 25) en la determinación de la tensión superficial de un líquido, se requiere conocer la relación existente entre el radio de curvatura y el radio del tubo. Si llamamos r al radio del tubo y θ al ángulo que forman la pared del capilar y tangente a la superficie del líquido en la pared (ángulo de contacto), su relación con R se obtiene de la siguiente manera (Figura 18.8)

$$\frac{r}{R} = \text{sen } \omega = -\text{sen } (\theta - 90^\circ) = -\text{cos } \theta$$

de donde

$$R = -\frac{r}{\text{cos } \theta} \quad (18 - 26)$$

Si reemplazamos este valor de R en la (18 - 26) y reordenamos

$$\gamma \text{cos } \theta = -\frac{gr}{2}(\delta_2 - \delta_1)h$$

y reemplazando $-h$ por H que es el ascenso capilar se elimina el signo negativo, quedando

$$\gamma \text{cos } \theta = \frac{gr}{2}(\delta_2 - \delta_1)H \quad (18 - 27)$$

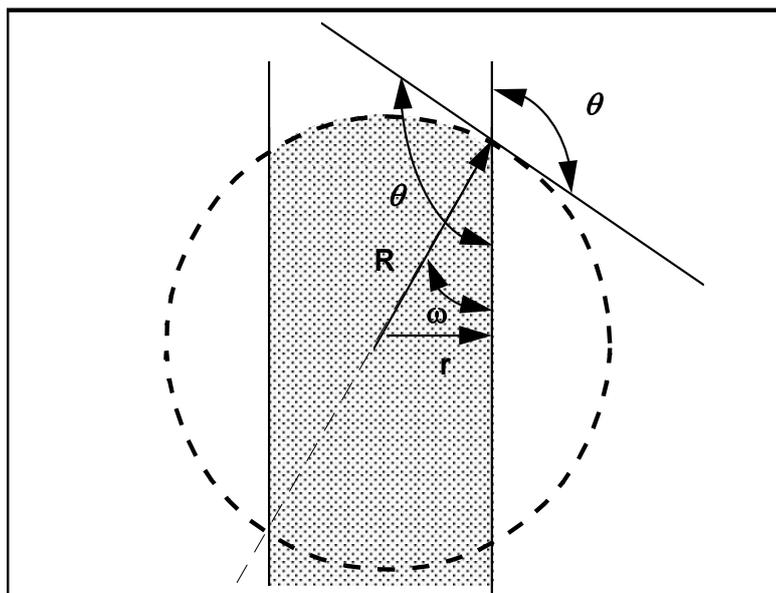


Figura 18. 8. Determinación del ángulo de contacto

Si el ángulo de contacto θ es menor de 90° , H es positivo, es decir, el menisco es cóncavo y hay un ascenso capilar. Si el ángulo de contacto es mayor de 90° , $H < 0$, y el menisco es convexo, esto es, hay descenso capilar.

La determinación experimental de los ángulos de contacto requiere de instrumental muy preciso. Si ello no se dispone, se emplea un capilar muy estrecho de radio conocido. En este caso, el ángulo de contacto puede considerarse cero, con lo que, para $\text{cos } \theta = 1$, la (18 - 27) se reduce a

$$\gamma = \frac{gr}{2} (\delta_2 - \delta_1) H$$

De este modo midiendo H se determina la tensión superficial del líquido.

18.9.- Ecuación de Kelvin.

Consideremos un sistema constituido por un líquido en equilibrio con su vapor. En este caso, la presión de la fase gaseosa es la presión de vapor. Como el sistema se encuentra en equilibrio, los potenciales químicos en ambas fases deben ser iguales, o sea

$$\mu_{LIQ} = \mu_{VAP} \quad (18 - 28)$$

Si se efectúa en forma reversible una variación infinitesimal dp de la presión manteniendo constante la temperatura y si la presión de vapor es lo suficientemente baja como para considerar comportamiento ideal

$$d\mu_{LIQ} = \bar{V}_{LIQ} dp_{LIQ}$$

$$d\mu_{VAP} = RT d \ln p$$

En esas condiciones, para una variación finita entre dos estados cualesquiera 1 y 2, la variación del potencial químico del líquido será

$$\mu_{(2)LIQ} - \mu_{(1)LIQ} = \bar{V}_{LIQ} (p_{(2)LIQ} - p_{(1)LIQ}) \quad (18 - 29)$$

Ya que a las presiones a las cuales el vapor se comporta como ideal los líquidos pueden considerarse incompresibles. La variación del potencial químico del vapor será

$$\mu_{(2)VAP} - \mu_{(1)VAP} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (18 - 30)$$

si el sistema continua en equilibrio, sigue siendo válida la (18 - 28) y

$$\bar{V}_{LIQ} (p_{(2)LIQ} - p_{(1)LIQ}) = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (18 - 31)$$

Si la superficie es plana $p_{(1)LIQ} = p_1$ y $p_{(2)LIQ} = p_2$. En cambio, si por efecto de la variación de la presión la superficie se curva, de acuerdo con la (18 - 20)

$$p_{(2)LIQ} - p_1 = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

En particular, si por efecto de la variación de la presión se forma una gota de radio r

$$p_{(2)LIQ} - p_1 = \frac{2\gamma}{r}$$

y

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{V}_{LIQ}}{RT} \frac{2\gamma}{r}$$

que se suele escribir en forma general

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\bar{V}_{LIQ}}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad (18 - 34)$$

Donde p es la presión de vapor correspondiente a la curvatura $1/r$ y p_0 es la presión de vapor normal cuando la superficie es plana (curvatura cero). La ecuación (18 - 34) fue deducida por Lord Kelvin y muestra que un líquido tendrá presión de vapor mayor cuando se presente en pequeñas gotas que cuando se encuentre formando una superficie plana. Ese aumento de la presión de vapor fue verificado experimentalmente para un gran número de líquidos.

Si M es la masa molar y δ la densidad el volumen molar es M/δ . Para el agua a 298 K, $M = 18,0 \text{ g/mol}$, $\delta = 1,0 \text{ g/ml}$ y $\gamma = 72,75 \text{ poise}$. Reemplazando estos valores en la ecuación (18 - 34)

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{1,08 \times 10^{-7} \text{ cm}}{r}$$

Los valores de p/p_0 como función de r se dan en la tabla de la Figura 18.9.

p / p_0	$R \text{ (m)}$
1,001	10^{-6}
1,011	10^{-7}
1,110	10^{-8}
2,84	10^{-9}

Tabla 18.9. Variación de la presión de vapor del agua con el radio de la gota a 298 K ($p_0 = 23,756 \text{ torr}$)

Las gotas de 10^{-9} m de radio incrementan 2,8 veces la presión de vapor. Una gota de ese tamaño contiene alrededor de 100 moléculas en su interior. Esto significa que si comprimimos vapor de agua en ausencia de líquido, podemos aumentar hasta 2,8 veces su presión de saturación antes que se encuentre en equilibrio con gotas que contienen alrededor de 100 moléculas en su interior. Por lo

tanto, en ausencia de cualquier partícula que actúa como iniciador de un proceso de nucleación que provoque la condensación, puede lograrse una considerable sobresaturación enfriando el vapor saturado por expansión adiabática. Este efecto se utiliza en las cámaras de niebla de Wilson para capturar destellos de partículas cargadas. Al pasar una partícula cargada, iones, o quarks con carga, a través de la cámara de niebla estas actúan como núcleos sobre los cuales condensan las gotas de agua, dejando un rastro que muestra la trayectoria de la partícula y que puede ser fotografiado.

Un fenómeno basado en el mismo principio ocurre con las nubes. En ellas el vapor de agua se encuentra en equilibrio metaestable con microgotas. Si se envía un cohete conteniendo AgI que desparrame esta sal sobre las nubes bajas, los cristales de actuarán como núcleos de condensación. Además, al hidratarse en forma endotérmica, disminuyen la temperatura de su entorno favoreciendo aún más la condensación, lo que provoca un aumento considerable de las gotas, que a su vez, bajan la presión de vapor y caen en forma de lluvia. Este proceso se conoce como “siembra de nubes”.

18.10.- Tensión superficial de soluciones.

Hasta ahora hemos considerado la tensión superficial en sustancias puras. Cuando en un líquido se disuelve otra sustancia en la gran mayoría de los casos la tensión superficial varía.

Entre las sustancias que disminuyen la tensión superficial del agua se encuentran los alcoholes y muchos compuestos orgánicos que contienen grupos hidrofílicos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-CO.OH) o grupos hidrofóbicos no polares como las cadenas hidrocarbonadas de compuestos ligeramente solubles que al repeler el agua disminuyen el trabajo para llevar a las moléculas hacia la superficie. En consecuencia, las moléculas se acumulan en la superficie disminuyendo las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua lo que provoca el descenso de la tensión superficial.

Las sales iónicas, en general, incrementan la tensión superficial de sus soluciones acuosas debido a la fuerte interacción ión – dipolo. Las asociaciones ión – dipolo atraen a las moléculas superficiales hacia el interior de la solución lo que se traduce en un aumento de la tensión superficial. En estas soluciones, la región interfacial es más pobre en soluto que el interior.

El proceso mediante el cual se logra que la concentración interfásica de un componente en una fase sea distinta a la concentración del mismo componente en el interior de esa fase se llama *adsorción*. Cuando la concentración de soluto en la interfase es mayor que en el interior, el proceso se denomina *adsorción positiva*, en cambio, cuando la concentración de soluto es menor en la interfase se llama *adsorción negativa*. La adsorción no solo ocurre en interfases sólido – gas, también se verifica en interfases líquido – líquido, sólido – líquido y sólido – gas.

18.11.- Agentes tensioactivos.

Las sustancias que producen adsorción positiva, es decir, las que se adsorben en la superficie, disminuyen la tensión superficial del líquido. Esas sustancias se denominan *agentes tensioactivos*. En la gran mayoría de los casos, los agentes tensioactivos son moléculas que tienen una parte definitivamente no polar y otra parte de carácter polar. La porción de la molécula de agente tensioactivo que provoca la disminución de la tensión superficial puede tener carga eléctrica positiva o negativa o ser neutra. En función de esas características, los agentes tensioactivos se clasifican en catiónicos, aniónicos y no – iónicos. En la tabla de la Figura 18.10. se dan algunos ejemplos de estos tipos de tensioactivos

Catiónicos	Aniónicos	No iónicos
clorhidrato de laurilamina	estearato de sodio	Ésteres del polietilenglicol
bromuro de trimetilcetilamonio	oleato de sodio	Alcoholes alquilarilpolietéricos
cloruro de dioctadecilmetilamonio	laurilsulfato de sodio	oleamida
cloruro de acetilcolina	laurilbencenosulfonato de sodio	nonilfenol
acetato de succinilcolina	α - alquilnaftalensulfonato de sodio	Monoésteres de la glicerina con ácidos grasos superiores

Tabla 18.10. Clasificación y ejemplos de agentes tensioactivos

18.12.- Determinación de la tensión superficial.

Los métodos para la determinación de la tensión superficial o de la tensión interfacial líquido - gas se clasifican en estáticos y dinámicos.

Entre los estáticos podemos mencionar

Método de la ascensión capilar. Si se usa un capilar de radio muy pequeño, se puede considerar que el menisco es hemisférico y se puede aplicar la ecuación (18 – 27). En determinaciones más precisas al valor de h se le introduce un factor de corrección $R/3$ que toma en consideración el carácter no plano del menisco.

Método de la presión máxima de burbuja. Este método consiste en aplicar una presión creciente en un capilar de manera que forme una burbuja en una de sus extremidades [Figura 18.11. (a)]. A medida que la presión aumenta, el radio de la burbuja disminuye tendiendo a un mínimo que corresponde a una burbuja semiesférica.

De acuerdo con la ecuación de Young – Laplace, cuando R es un mínimo, Δp es máxima. En el caso en que el líquido moje las paredes del capilar [Figura 18.11.(b)] este valor mínimo de R es el radio del capilar. Cuando el líquido no moja las paredes del tubo, R es igual al radio externo del capilar [Figura 18.11. (c)].

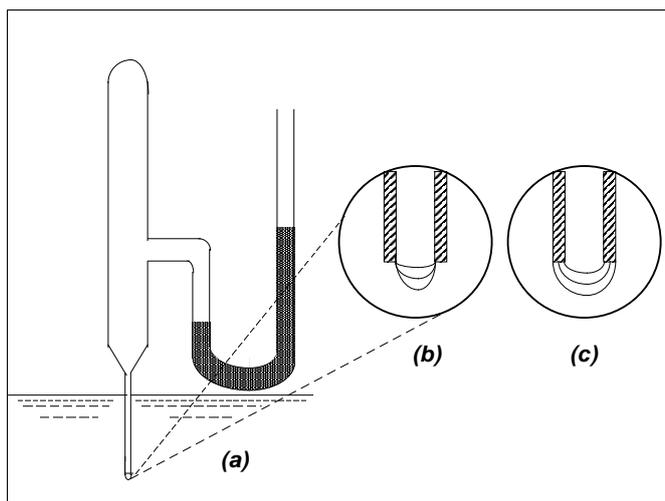


Figura 18.11. (a) Método de la presión máxima de burbuja. (b) crecimiento de la burbuja cuando el líquido moja las paredes del capilar. (c) ídem cuando el líquido no moja las paredes del capilar.

En este método, se mide la presión máxima aplicable en el tubo sin que ocurra el desprendimiento de la burbuja en la extremidad. Esta presión máxima está dada por

$$p_{max} = (\delta_{LIQ} - \delta_{GAS})g(h + R) + 2(\gamma + R) \quad (18 - 35)$$

Ecuación que permite calcular el valor de γ . Este es uno de los métodos más convenientes para la determinación de la tensión superficial. Si se desean valores más exactos aún, se introducen correcciones a la ecuación (18 - 35) que toman en consideración el hecho de que las burbujas no son exactamente semiesféricas

Método del estalagmómetro. Consiste en provocar la formación de gotas en el extremo de un tubo vertical. El peso de la gota en el instante en que se separa del tubo, depende del radio del tubo y de la tensión superficial del líquido. En 1864, Thomas Tate propuso una expresión simple para el cálculo del peso w de la gota

$$w = 2\pi R\gamma \quad (18 - 36)$$

Este método es bastante exacto y de ejecución bastante simple.

Método del anillo o de la balanza de du Nuoy. En este método, cuyo esquema se ilustra en la Figura 18.12., se determina el valor de la tensión superficial midiendo la fuerza necesaria para arrancar un anillo de platino e iridio de la superficie de un líquido. Para ello se emplea una balanza de torsión. La fuerza total que mide la balanza es la del peso del anillo más la fuerza debida a la tensión superficial. Esta última es igual a la longitud del anillo multiplicada por la tensión superficial (que equivale a la fuerza por unidad de longitud). La longitud es el doble que la circunferencia del anillo ya que el líquido está en contacto tanto con el interior como con el exterior del anillo. Por lo tanto, la fuerza total que determina la balanza será

$$F_{TOTAL} = F_{ANILLO} + 2 \times 2\pi R \quad (18 - 37)$$

Este método requiere de un factor de corrección empírico f que tome en cuenta la forma del líquido elevado y el hecho de que el diámetro del alambre de torsión no es cero. Por ello la ecuación (18 - 37) toma la forma

$$F_{TOTAL} = F_{ANILLO} + 2 \times 2\pi R \gamma f \quad (18 - 38)$$

B.B. Freud y H. Z. Freud² calcularon los valores teóricos de corrección y hoy en día se dispone de tablas de f para una gran cantidad de líquidos. Con estos factores de corrección se pueden determinar tensiones superficiales con errores menores al 0,3 %, lo que hace que el método del anillo sea el más empleado, sobre todo en los laboratorios industriales.

Método de la placa de Wilhemy. En este método se emplea una lámina delgada de mica, platino o vidrio inmersa en el líquido y suspendida de uno de los brazos de una balanza (Figura 18.13). Se determina el peso necesario para arrancar la lámina del líquido.

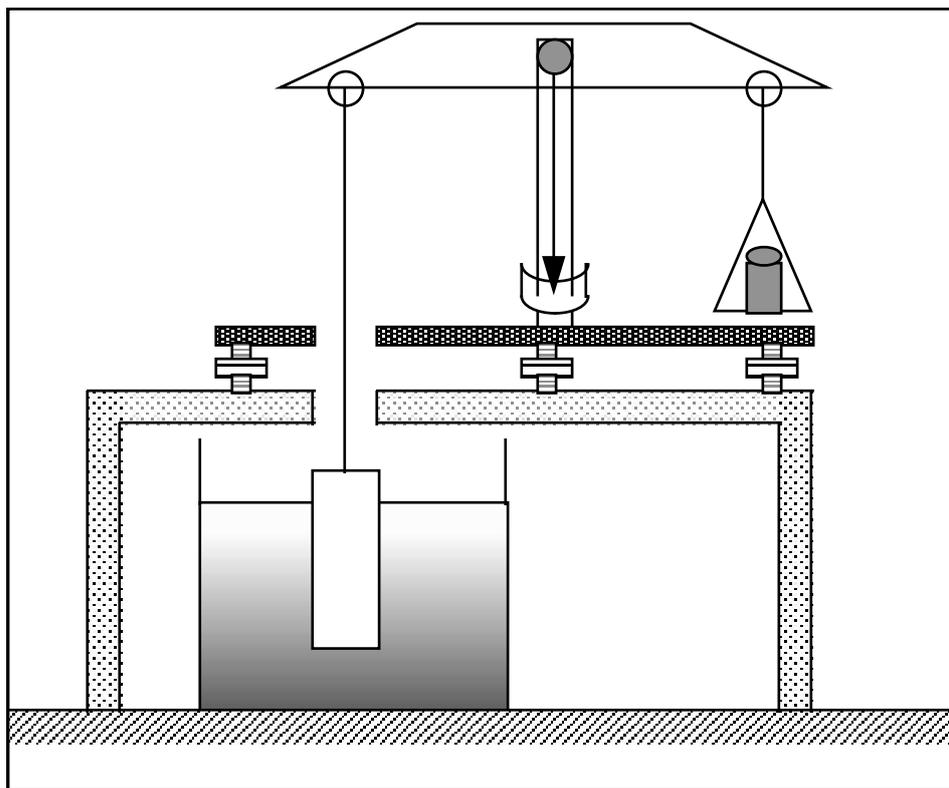


Figura 18.12. Método de du Nuoy del anillo para determinar tensiones superficiales.

² Freud, B.B, Freud, H. Z, "A Theory of the Ring Method for the Determination of Surface Tension," *J. Amer. Chem. Soc.* . I., Vol. 52, 1930, 1772-1782.

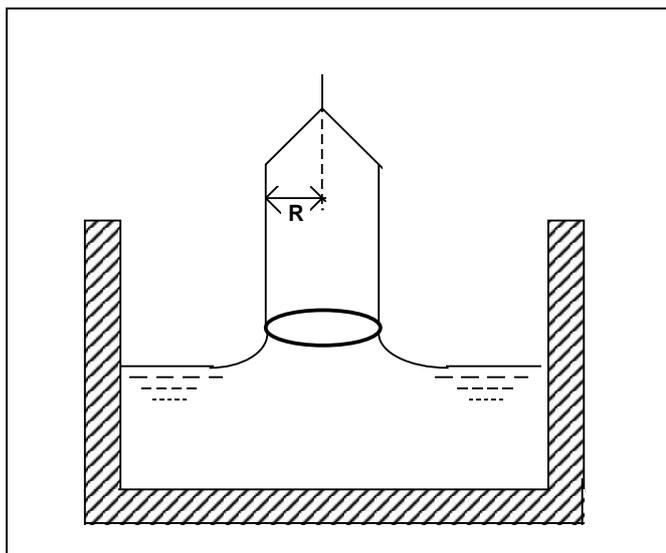


Figura 18 - 13. Método de la placa de Wilhemy para determinar tensión superficial

Admitiendo que el ángulo de contacto sea igual a cero, el peso total w_{TOTAL} será

$$w_{TOTAL} = w_{LÁMINA} + \gamma p \quad (18 - 39)$$

Donde p es el perímetro donde actúa la tensión superficial. Con este método se obtienen resultados con errores menores del 0,1 % y no requiere factores de corrección.

18.13.- Tensión interfacial entre dos líquidos.

Las consideraciones hechas para la interfase líquido gas, pueden ser extendidas a la interfase líquido - líquido. Estas interfases se generan al poner en contacto dos líquidos α y β inmiscibles o parcialmente miscibles entre sí. En esas condiciones, una molécula que se encuentre en la interfase estará sometida por un lado a la atracción de las moléculas de la fase α y por el otro a la atracción de la fase β . Las dos fuerzas de atracción actúan en sentido opuesto y en la mayoría de los casos la tensión interfacial $\gamma^{\alpha\beta}$ presenta un valor intermedio entre las tensiones superficiales individuales. Así, por ejemplo, la tensión interfacial del sistema agua - benceno a 293 K es $35,0 \text{ Nm}^{-1}$ valor intermedio entre la del agua, $72,75 \text{ Nm}^{-1}$ y la del benceno $28,86 \text{ Nm}^{-1}$. Cuando las moléculas de uno de los líquidos, por ejemplo el β , contienen grupos polares y el otro líquido, α , es agua, cuyas moléculas son también polares, habrá una interacción fuerte entre los dos tipos de moléculas. Esa interacción actuará en sentido de acumular las moléculas del líquido β en la interfase. Además de acumularse en la interfase, las moléculas se dispondrán de modo que la extremidad polar se oriente hacia la fase acuosa. Como consecuencia, la tensión interfacial presentará un valor inferior a las dos tensiones superficiales. Por ejemplo, a 293 K, la tensión interfacial del sistema *n*-butanol - agua es $1,6 \text{ Nm}^{-1}$, mientras que la tensión superficial del *n*-butanol a esa temperatura es $24,6 \text{ Nm}^{-1}$. En la tabla 18.14. se dan los valores de la tensión interfacial del agua con algunos líquidos y la tensión superficial (líquido - vapor) de esas sustancias.

Líquido	$\gamma \times 10^3 \text{ (Nm}^{-1}\text{)}$	$\gamma^{\alpha\beta} \times 10^3 \text{ (Nm}^{-1}\text{)}$
agua	72,75	
n - hexano	18,4	51,1
n - octano	21,8	50,8
Tetracloruro de carbono	28,95	45,1
benceno	28,86	35,0
éter etílico	17,01	10,7
n-butanol	24,6	1,6
acetato de etilo	23,9	6,8
anilina	42,9	45,8
nitrobenceno	43,9	26,0

Tabla 18.14. Tensiones superficiales de algunos líquidos y tensiones interfaciales de los mismos en contacto con agua a 293 K

18.14.- Adhesión y cohesión.

Dada la atracción existente entre las moléculas de dos fases líquidas en contacto, se requiere realizar un trabajo para separarlas. El trabajo por unidad de área de contacto se llama trabajo de adhesión. Cuando se destruye una interfaz líquido – líquido, separando ambas fases, cada una de ellas forma una nueva interfaz líquido – aire. De aquí que el trabajo de adhesión, a presión y temperatura constantes, venga medido por

$$\Gamma_{\text{adhesión}} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (18 - 40)$$

Se denomina *trabajo de cohesión* al trabajo involucrado en el proceso de separar en dos partes una columna de área unitaria. Como en esa operación se forman dos superficies líquido – aire, cada una de ellas de área unitaria, el trabajo de cohesión será

$$\Gamma_{\text{cohesión}} = 2\gamma \quad (18 - 41)$$

En la tabla 18.15. se dan algunos valores de trabajo de adhesión y de cohesión de algunos líquidos siendo la otra fase agua.

Sustancia	$\Gamma_{\text{adhesión}}$	$\Gamma_{\text{cohesión}}$
Agua	-	145,5
n - hexano	40,2	16,8
n - octano	43,8	43,6
Tetracloruro de carbono	54,5	53,6
Benceno	66,7	57,8
Nitrobenceno	90,7	87,8
n-butanol	95,8	49,2

Tabla 18.125. Trabajos de adhesión y cohesión de algunas sustancias

18.15.- La ecuación de adsorción de Gibbs.

Las tensiones superficiales de las soluciones difieren generalmente de las que corresponden a los respectivos solventes puros. Según la naturaleza del soluto, los desvíos pueden ser positivos o negativos, esto es, puede haber adsorción negativa o positiva del soluto en la fase superficial lo que modificará la tensión interfacial.

Si tenemos dos líquidos α y β no miscibles en contacto, entre ellos habrá una interfase de propiedades variables que tendrá un cierto espesor, por encima y por debajo de la cual las propiedades intensivas de cada líquido permanecen constantes. Esto se representa en la Figura 18.16. A donde las superficies AA' y BB' separan a la interfase de las respectivas fases. En esa interfase de espesor finito hay partículas (iones, moléculas) que interactúan con las partículas de cada fase mediante interacciones dipolo - dipolo, ión - dipolo, lo que afecta la estructura de cada fase. Esto hace tan complicado su estudio que resulta más conveniente recurrir a una abstracción, en la que se supone que la superficie de separación entre las dos fases α y β es una *superficie geométrica*, es decir, un plano bidimensional (que identificamos con SS' en la Figura 18.16. B). Todas las propiedades de la fase α serían idénticas en todos los puntos de la cara superficial superior de SS' y todas las propiedades de la fase β serían idénticas en todos los puntos de la cara superficial inferior de SS'. Esta superficie está ubicada dentro de la interfase y es paralela a las superficies AA' y BB' y se la denomina *fase de superficie* o *fase interfacial* a la que indicamos con la letra σ .

Dado que el trabajo de expansión de la superficie depende del área de la misma y no de su posición, no importa en qué lugar, entre las dos fases, esté ubicada la fase de superficie.

Para que α y β sean homogéneas, suponemos que todos los excesos o defectos de los componentes que hay en interfase real se acumulan en esta imaginaria fase de superficie.

Para un componente i se considerará que su concentración en cada fase, $c_{\alpha i}$ y $c_{\beta i}$ es constante y su concentración en fase de superficie $c_{\sigma i}$ será tal que se cumpla con la conservación de la masa

$$n_i = n_{i\alpha} + n_{i\beta} + n_{i\sigma} \quad (18 - 42)$$

Evidentemente el término $n_{\sigma i}$ será positivo cuando haya un exceso del componente i en la interfase.

Si llamamos A al área de la superficie de la fase superficial, la relación

$$\Gamma_i = \frac{n_{\sigma i}}{A} \quad (18 - 43)$$

fue llamada por Gibbs exceso superficial. Γ_i tiene las dimensiones de número de moles por unidad de superficie y por ello se la llama también *concentración superficial*. Su magnitud dependerá de la ubicación (arbitraria) de la fase superficial y puede ser positivo o negativo de acuerdo con el signo que le corresponda a $n_{\sigma i}$ según la (18 - 42).

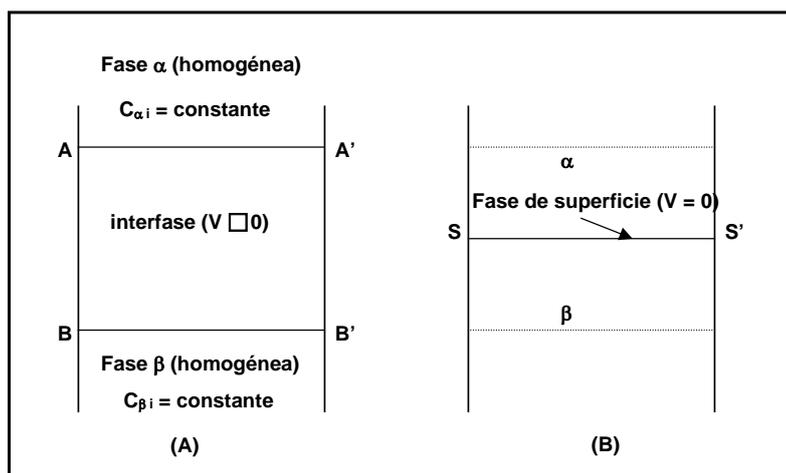


Figura 18.16. Interfase entre dos líquidos en contacto

La Termodinámica nos dice que para una fase formada por varios componentes, es válida la ecuación de Gibbs – Duhem

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

Tratándose de una fase de superficie, debemos adicionar a esta ecuación un término que represente la variación de la energía libre con el área de la fase

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} = G_I \quad (18 - 5)$$

Teniendo en cuenta que el volumen de la fase de superficie $V_\sigma = 0$; la ecuación de Gibbs - Duhem toma la forma

$$dG_\sigma = \gamma dA - SdT + \sum \mu_i dn_{\sigma i} \quad (18 - 44)$$

pues en el equilibrio, los potenciales químicos de cada componente son iguales en todas las fases.

$$\mu_{\sigma i} = \mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i}$$

A temperatura constante, la (18 - 44) toma la forma

$$dG_\sigma = \gamma dA + \sum \mu_i dn_{\sigma i} \quad (18 - 45)$$

cuya integración a tensión superficial y potencial químico constantes

$$G_\sigma = \gamma A + \sum \mu_i n_{\sigma i} \quad (18 - 46)$$

Si diferenciamos esta ecuación encontramos que

$$dG_{\sigma} = \gamma dA + A d\gamma + \sum \mu_i dn_{\sigma i} + \sum n_{\sigma i} d\mu_i \quad (18 - 47)$$

Ecuación que comparada con la (18 - 45) no lleva a

$$\sum n_{\sigma i} d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (18 - 48)$$

Dividiendo la ecuación (18 - 48) por A y teniendo en cuenta la definición de exceso superficial

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (18 - 49)$$

La (18 - 49) es conocida como *ecuación de adsorción de Gibbs*. Esta ecuación establece una relación entre la tensión interfacial y el exceso superficial.

18.16.- Exceso interfacial relativo.

Para un sistema de dos componentes en equilibrio a temperatura, presión y superficie constantes, la ecuación de adsorción de Gibbs puede escribirse

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0 \quad (18 - 50)$$

donde μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos de los respectivos componentes (recuérdese que si el sistema está en equilibrio el potencial químico de cada componente en cada fase es igual su potencial químico en la fase de superficie). Γ_1 y Γ_2 dependerán de la posición arbitraria elegida para la superficie geométrica. Sobre esta base, se puede localizar la posición de la superficie geométrica de manera tal que el exceso superficial de uno de los componentes sea cero. Para el caso particular de soluciones diluidas se escoge la posición de modo tal que Γ_1 , el exceso superficial del solvente sea nulo. En este caso, la (18 - 50) se reduce a

$$d\gamma + \Gamma_2 d\mu_2 = 0$$

$$y \quad \Gamma_2 = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T \quad (18 - 51)$$

Como el potencial químico del soluto se puede expresar

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

se tiene

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right)_T$$

$$\text{o} \quad \Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2} \right)_T \quad (18 - 52)$$

Si la solución es diluida o ideal, puede sustituirse la actividad del soluto por su concentración

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T \quad (18 - 53)$$

Las ecuaciones (18 -50), (18 - 51), (18 -52) y (18 -53) se mencionan en la bibliografía también como *ecuación de adsorción de Gibbs*.

Estas ecuaciones relacionan el exceso de superficie de soluto con la variación que se produce en la tensión superficial de la solución cuando varía la actividad (o concentración). Si un aumento en la concentración de soluto provoca una disminución de la tensión interfacial $(\partial\gamma/\partial c)_T < 0$; Γ_2 será positivo, de modo que habrá un exceso real de soluto en la superficie. Dicho de otra manera: tiene lugar *adsorción de soluto* en la superficie. Si, en cambio, $(\partial\gamma/\partial c)_T > 0$; Γ_2 será negativo y, consecuentemente, habrá un defecto de soluto en la superficie, fenómeno que se conoce como *adsorción negativa*.

18.17.- Películas superficiales.

Si dejamos caer unas gotas de aceite sobre una cuba conteniendo agua, observamos que las gotas comienzan a extenderse sobre la superficie formando una capa muy delgada. Bajo condiciones adecuadas esta capa se adelgaza hasta hacerse monomolecular. Este fenómeno ha dado lugar a una amplia gama de experimentos que van desde mediciones de tensión superficial hasta determinaciones de masas moleculares relativas. Uno de los experimentos clásicos es el de Langmuir destinado a medir la presión superficial que ejerce una capa monomolecular.

Entre las moléculas presentes en la capa monomolecular ocurren distintas interacciones. De entre ellas, la principal es la repulsión. En virtud de esta repulsión se produce un descenso de la tensión superficial. Si la disminución de la tensión superficial es debida a la repulsión de las moléculas, ella puede ser medida mediante la resistencia que la capa opone a la compresión lateral. Esta resistencia se denomina *presión de superficie* o *presión interfacial*. Para su determinación, Langmuir desarrolló un aparato llamado *balanza de película* o *balanza de Langmuir*, cuyo esquema se representa en la Figura 18.17. Esta consiste en una cubeta poco profunda que se llena con agua hasta el borde.

En el centro se agrega una gota de una solución diluida de ácido esteárico ($C_{17}H_{33}CO.OH$)³ en benceno. El benceno se evapora y la gota se extiende. La capa es contenida por una barrera móvil (B) y un flotador fijo (A) que está conectado a una balanza de torsión. El área disponible para la película puede ser variada moviendo la barrera B. Al mover la barrera B hacia A, el área de la película se reduce hasta que, alcanzado un valor crítico, la compresión de la película produce una fuerza que se registra con el alambre de torsión. Si se sigue comprimiendo esa fuerza aumenta rápidamente (Figura 18.18) Se ha extrapolado el valor del área crítica siendo este área $0,205 \text{ nm}^2/\text{molécula}$. Este es el área para la cual la película alcanza su máximo empaquetamiento. Cuando se alcanza este estado, las moléculas tienen los grupos carboxilo (polares) unidos a la superficie y las cadenas hidrocarbonadas orientadas hacia arriba. El área transversal de las moléculas es, entonces, $0,205 \text{ nm}^2$.

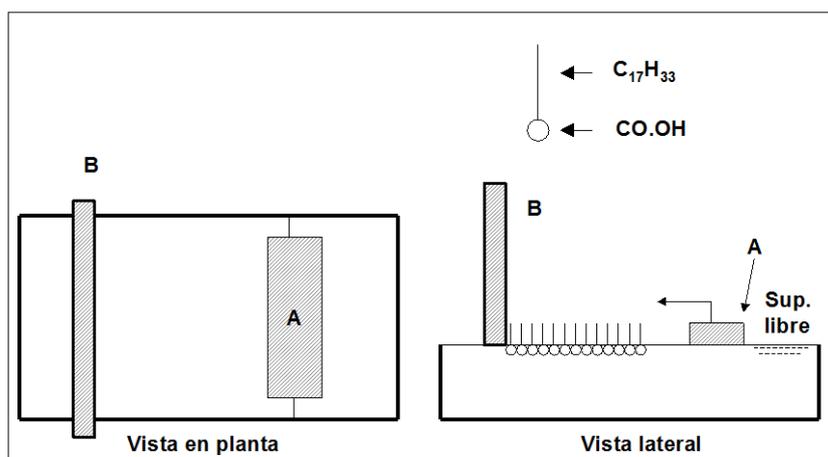


Figura 18.17. Esquema de la balanza de Langmuir.

Las balanzas de Langmuir modernas permiten medir la resistencia que opone la capa molecular a la compresión – es decir su *presión superficial* – con una precisión del centésimo de dina por cm^2 .

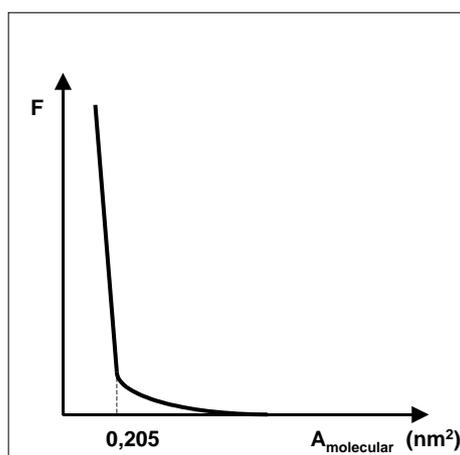


Figura 18.18. Curva de fuerza - área en balanza de Langmuir para presiones altas

³ El grupo $CO.OH$ del extremo de la molécula está fuertemente polarizado y es atraído por las moléculas de agua, mientras que la cadena hidrocarbonada es hidrofóbica y tiende a mantenerse lo más alejada posible de la superficie del agua.

Sabemos que la tensión superficial viene medida por el trabajo requerido para aumentar en una unidad el área de una superficie. Sea L la longitud de la barrera móvil sobre la superficie del líquido. Si esta barrera es desplazada una distancia dx comprimiendo la película, el área de la película disminuye Ldx mientras que la superficie detrás de la barrera aumentará en Ldx . Si llamamos γ_0 a la tensión superficial del agua y γ a la de la superficie cubierta por la película, la variación de energía del sistema será

$$\gamma_0 Ldx - \gamma Ldx$$

Esa diferencia de energía es suministrada por la barrera móvil al desplazarse una distancia dx contra una fuerza que ejerce la película a lo largo de la longitud L . Llamando Π a la presión superficial, es ΠL la fuerza que se ejerce sobre la longitud L . Si ΠLdx es el trabajo de compresión que ejerce la barrera móvil a costa de una variación de energía $\gamma_0 Ldx - \gamma Ldx$,

$$\Pi Ldx = \gamma_0 Ldx - \gamma Ldx$$

y

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (18 - 54)$$

El valor de $\Pi = FL$ es el mismo que se aplica sobre el flotador fijo, el que mediante el hilo de torsión permite registrar la fuerza F .

Queda así demostrado que la presión interfacial es una medida de la variación de la tensión interfacial causada por la presencia de la película.

18.18.- “Estado físico” de las capas monomoleculares.

Cuando se estudia la presión interfacial en función del área de superficie de la película o del área correspondiente a una molécula, se observan algunas diferencias de comportamiento de las películas según la naturaleza de las moléculas que la forman. El comportamiento de esas películas permite, por analogía con cantidades tridimensionales de materia clasificar a las capas monomoleculares en *gaseosas*, *líquidas* y *sólidas*. En la Figura 18.19. se representan los tipos de comportamiento para las capas monomoleculares.

La curva (a) de la figura 18.19. representa el comportamiento de una capa monomolecular *gaseosa*. Un ejemplo de estas capas lo constituye el n - pentanol sobre agua. En este tipo de capas, el área disponible para cada molécula es mucho más grande que el área que realmente ocupa la molécula. La interacción lateral entre las moléculas es despreciable y la película puede comprimirse o expandirse sin variar sus características esenciales. Cuando una solución de material tensioactivo es lo suficientemente diluida, la variación de la tensión superficial con la concentración es aproximadamente lineal. Esto se puede escribir

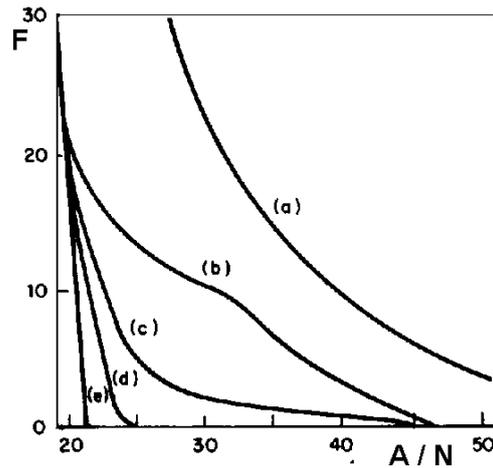


Figura 18.19. Curvas de fuerza de presión superficial en función del área por molécula para distintas películas monomoleculares.

$$\gamma = \gamma_0 + bc \quad (18 - 55)$$

en la que b es una constante. Combinando esta ecuación con la (18 -54)

$$\Pi = -bc$$

y como

$$b = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T$$

$$\Pi = -c \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \quad (18 - 56)$$

introduciendo esta ecuación en la (18 - 53)

$$\Gamma = \frac{\Pi}{RT}$$

o

$$\Pi = \Gamma RT = \frac{n_\sigma}{A} RT$$

cuya expresión

$$\Pi A = n_\sigma RT \quad (18 - 57)$$

es enteramente análoga a la ecuación de estado del gas ideal $pV = nRT$.

Las curvas (b) y (c) de la figura 18.19 representan el comportamiento de capas monomoleculares líquidas. Entre las moléculas de este tipo de películas existen fuerzas de cohesión más intensas que en el caso de las gaseosas. Si bien las moléculas están estadísticamente más próximas la estructura interna no está rígidamente organizada. El área disponible para cada molécula es varias veces superior a su diámetro molecular.

Se suelen distinguir dos tipos de películas *líquidas*: las películas *líquidas expandidas* y las películas *líquidas condensadas*. Las expandidas exhiben compresibilidad mayor que la fase líquida. A presiones bajas pueden sufrir una transición hacia el comportamiento de las películas gaseosas. En este caso, las cadenas hidrocarbonadas en la interfase se distribuyen caóticamente. la ecuación de estado toma en cuenta un co-área (en analogía con el covolumen) y la ecuación es del tipo

$$\Pi(A - \sigma_0) = n_g RT \quad (18 - 58)$$

donde σ_0 es un parámetro experimental. La ecuación (18 - 58) es, en muchos casos, bastante satisfactoria para representar los datos experimentales. La curva (b) de la Figura 18.19 corresponde a la película líquida expandida.

El estado líquido expandido se da generalmente en compuestos de cadena larga que poseen grupos intensamente polares, como hidroxiácidos, aminoalcoholes, amidas, etc. Un ejemplo de líquido expandido bidimensional lo constituye el ácido ricinoleico a 20 °C.

Las películas líquidas condensadas presentan compresibilidades bajas. Las cadenas hidrocarbonadas se encuentra bastante organizadas estando en forma paralela entre sí y orientadas hacia arriba respecto del agua. Durante la compresión las moléculas de agua que se encuentran entre las moléculas orgánicas son expulsadas a la fase agua. Se encuentra que la presión interfacial de estas moléculas varía linealmente con el diámetro molecular, siguiendo ecuaciones del tipo

$$A = b + a\Pi \quad (18 - 59)$$

Entre las sustancias que se comportan como líquidos condensados se encuentra el alcohol cetílico

La películas de compresibilidad muy bajas se presentan como bastante rígidas. La variación de la presión interfacial en función del área por unidad de molécula dan curvas como las representadas por (d) y (e) en la figura 18.19. La ecuación de estado es similar a la (18 - 59) siendo a del orden de 0,02. Ejemplo de este tipo de comportamiento son los ácidos esteáricos y palmítico.

18.19.- Adsorción de sólidos.

Cuando se agita una solución diluida de un colorante con un sólido finamente dividido se observa que disminuye la intensidad del color. Si se introduce un gas a baja presión en un recinto que contenga un sólido finamente dividido y se agita, al cabo de un tiempo se nota una disminución

considerable de la presión. En ambos casos se dice que el colorante o el gas han sido *adsorbidos* en la superficie del sólido.

Los sólidos que adsorben gases reciben el nombre genérico de *adsorbentes*, mientras que las sustancias que se adsorben se llaman *adsorbatos*. Entre los adsorbentes más comunes figuran el gel de sílice anhidro, el carbón vegetal, y ciertos metales como el platino, paladio, níquel, cobre y otros.

En general, se suele estudiar por separado la adsorción de gases de la adsorción de líquidos.

18.20.- Adsorción de gases.

Los resultados experimentales muestran que la adsorción de gases sobre superficies sólidas se incrementa con el aumento de la presión y con el descenso de la temperatura. Para un determinado sólido, su capacidad de adsorción depende además de su superficie específica y de la forma de sus partículas.

En un intervalo limitado de presión, la dependencia de la adsorción de un determinado tipo de gas con la presión a temperatura constante se representa frecuentemente por una ecuación empírica encontrada por Erwin Finlay Freundlich en 1910. Esta ecuación es del tipo

$$a = kp^v \quad (18 - 60)$$

en la cual a es la masa de gas adsorbida por unidad de masa de material adsorbente a la presión p ; k y v son constantes para el adsorbato y el adsorbente a la temperatura dada. Para la mayoría de los adsorbentes y adsorbatos a temperaturas moderadas o elevadas $v < 1$, de modo que la cantidad de gas adsorbido aumenta con menos rapidez cuanto mayor es la presión. A medida que la temperatura decrece v tiende a 1 con lo que la adsorción comienza a tornarse proporcional a la presión (especialmente para presiones bajas).

Tomando logaritmos, la isoterma de Freundlich toma la forma

$$\log a = \log k + v \log p \quad (18 - 61)$$

de manera que la representación gráfica de $\log a$ en función de $\log p$ debe ser una recta. Los gráficos muestran una pequeña curvatura, básicamente a bajas temperaturas lo que revela su carácter aproximado y que es conveniente aplicarla en un pequeño rango de presiones.

El comportamiento experimental de los distintos procesos de adsorción de gases muestra que hay, al menos dos tipos de adsorción. Uno de ellos se llama adsorción de van der Waals o *adsorción física*. Este tipo de adsorción se observa en todos los sólidos, especialmente a temperaturas moderadas o bajas y se caracteriza por que la variación de entalpía asociada a la adsorción de un mol de gas es relativamente baja, entre 5 y 10 *kcal/mol*. Estos calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los calores de condensación, lo que dió pie para suponer que las fuerzas que

retienen al gas en la superficie del sólido son de naturaleza similar a las fuerzas moleculares de cohesión que retienen el vapor en la superficie de un líquido. El nombre de adsorción de van der Waals deriva, precisamente, del hecho que las fuerzas de cohesión molecular son fuerzas de van der Waals.

Otra característica de la adsorción física es que, para un determinado adsorbente, la magnitud de la adsorción en condiciones dadas tiene cierta vinculación con la facilidad de licuefacción del gas. Los gases que son más fácilmente licuables – los que tienen fuerzas de cohesión de van der Waals más grandes son los más se adsorben.

El segundo tipo de adsorción se denomina *adsorción activada* o *adsorción química*. Este tipo de adsorción se caracteriza por que la variación de entalpía asociada a la adsorción de un mol de gas es muy superior a la adsorción física, siendo los valores entre 10 y 100 kcal/ mol.

La adsorción química se produce sólo en casos aislados y se verifica a temperaturas moderadas o altas. A diferencia de la adsorción física, involucra fuerzas de interacción químicas entre adsorbente y adsorbato, lo que explica que el calor molar de adsorción tenga valores tan elevados.

En 1916, Irving Langmuir supuso que, como las fuerzas de interacción química decrecen rápidamente con la distancia, en la adsorción química sólo se adsorbe una capa de moléculas sobre la superficie del sólido. A partir de esta consideración Langmuir dedujo una relación entre la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la presión.

Consideremos una superficie adsorbente en contacto con un adsorbato gaseoso. Sobre esa superficie inciden moléculas de gas de las cuales una parte queda adherida a ella durante un tiempo apreciable al tiempo que otras moléculas de gas logran escapar de la superficie. Cuando la adsorción alcanza un estado de equilibrio dinámico la velocidad de adsorción se iguala a la velocidad de desorción.

La teoría cinética permite demostrar que la velocidad de las moléculas que inciden sobre una superficie es proporcional a la presión (a temperatura constante). Si en un cierto instante está cubierta con moléculas de gas una fracción θ de la superficie adsorbente, la fracción $1 - \theta$ estará descubierta.

Como se supone que sólo puede ser adsorbida una capa de moléculas, solamente las moléculas que inciden sobre la superficie descubierta pueden ser retenidas. De aquí deducimos que la velocidad de adsorción de las moléculas v_a será

$$v_a = kp(1 - \theta)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La velocidad de desorción v_d , es decir, la velocidad con la cual las moléculas se “evaporan” de la superficie será proporcional al área θ cubierta con moléculas

$$v_d = k'\theta$$

En el equilibrio dinámico, ambas velocidades son iguales

$$kp(1 - \theta) = k'\theta$$

$$\theta = \frac{kp}{kp - k'} \quad (18 - 62)$$

Si la superficie se cubre con una capa uniforme de gas de una molécula de espesor, la masa a de gas adsorbida por unidad de masa de adsorbente es directamente proporcional a la fracción θ de la superficie cubierta, esto es, $a = k'' \theta$

Reemplazando este valor de θ en la (18 - 62) y dividiendo numerador y denominador por k'

$$a = \frac{\frac{k k''}{k'} p}{\frac{k}{k'} p + 1}$$

haciendo $kk''/k' = k_1$ y $k/k' = k_2$

$$a = \frac{k_1 p}{k_2 p + 1} \quad (18 - 63)$$

Esta expresión relaciona la masa de gas adsorbida por unidad de masa de adsorbente con la presión a temperatura constante y por ello se la conoce como isoterma de adsorción de Langmuir.

Reordenando la (18 - 63) se tiene

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p$$

De modo que al representar gráficamente p/a en función de p debería obtenerse una recta. Esto es así en un gran número de casos de gases adsorbidos químicamente.

Si observamos la representación gráfica de a en función de p , (Figura 18.20. notamos que, si la presión es muy baja, $k_2 p$ es despreciable frente a 1 y la isoterma de Langmuir toma la forma $a = k_1 p$ y cuando la presión es elevada $k_2 p \gg 1$ y $a = k_1/k_2 = \text{constante}$. Para valores intermedios $a = kp^n$, es decir, es del mismo tipo que la isoterma de Freundlich.

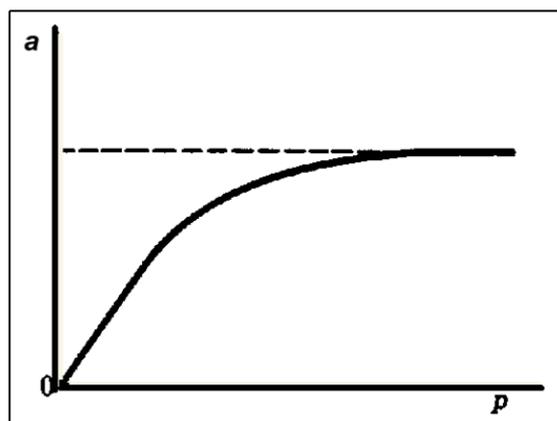


Figura 18.20. Representación de a en función de p para la Isoterma de Langmuir

La adsorción física de los gases, en general, no concuerda con la isoterma de Langmuir. Se han encontrado cinco tipos diferentes de isothermas y esta diversidad está vinculada a la adsorción de más de una capa de moléculas.

Aplicando el tratamiento de Langmuir al concepto de adsorción física, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller desarrollaron en 1938 un modelo de adsorción en capas múltiples que conduce a una isoterma llamada ecuación BET.

Llamando v al volumen de gas adsorbido a la presión p y v_m al volumen adsorbido cuando la superficie del adsorbente se cubre con una sola capa de moléculas, dedujeron ⁴

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (18 - 64)$$

donde p_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de la adsorción y c es un coeficiente aproximadamente constante

$$c = \exp\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right] \quad (18 - 65)$$

E_1 es el calor molar de adsorción correspondiente a la primera capa molecular adsorbida y E_L es el calor molar de condensación del gas a líquido.

Cuando se representa gráficamente a en función de p para la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller se obtiene una curva como la de la Figura 18 - 21.

⁴ El desarrollo de esta ecuación escapa al objetivo de este capítulo. Puede consultarse el trabajo original en *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938); o en Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience. New York. N.Y. 2a. edición. 1967

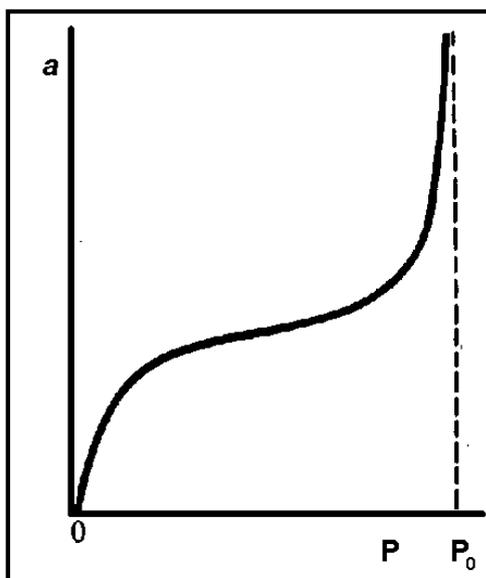


Figura 18.21. Representación de a en función de p para la Isoterma B.E.T.

Si se representa gráficamente $p/v(p_0 - p)$ en función de p/p_0 se obtiene una línea recta cuya pendiente es $(c - 1) v_m c$ y ordenada al origen $1/v_m c$.

18.21.- Fenómenos eléctricos en las interfases. Doble capa eléctrica.

Las interfases muchas veces contienen cargas eléctricas. En el caso de un metal inmerso en una solución iónica, la electrización de la interfase ocurre debido a la reacción de transferencia de cargas eléctricas entre dichas fases. Consideremos, por ejemplo, al electrodo $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}$, la transferencia de cargas de una fase a la otra puede ocurrir mediante la reacción de disolución del metal



o, mediante la reacción de deposición



La electrización de la interfase puede ocurrir también debido a la disociación de los componentes de la solución con la consecuente adsorción de los iones sobre la superficie metálica. Debido a la interacción electrostática habrá cargas de signo opuesto en las proximidades de la superficie. Estas cargas de signo opuesto pueden localizarse sobre la fase metálica en forma de exceso o defecto de electrones o en la solución en forma de iones. El conjunto de cargas presentes en la interfase se llama doble capa eléctrica. La presencia de la doble capa eléctrica provoca la existencia de un campo eléctrico en la interfase y, por lo tanto, una diferencia de potencial eléctrico entre ambas fases. Esa diferencia de potencial se opone al proceso que le dio origen (por ejemplo, la disolución del metal) alcanzándose así un estado estacionario.

Se han propuesto varias distribuciones de cargas que corresponden a diferentes valores de potencial. Una de ellas fue sugerida por Hermann von Helmholtz en 1879. Según este modelo, (Figura 18.22) una de las capas de carga está presente sobre la superficie del metal y corresponde a un exceso o defecto de electrones. la otra, presente en la solución de electrolito adyacente al metal, está formada por iones de igual carga pero de signo opuesto.

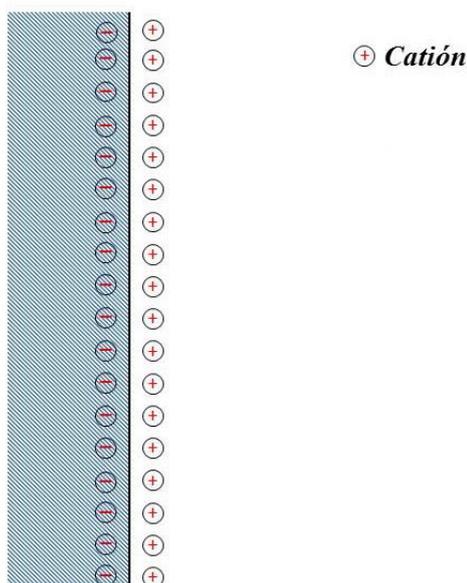


Figura 18.22. Modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica

De acuerdo con el modelo de Helmholtz la doble capa eléctrica debería comportarse como un capacitor plano de caras paralelas. La capacidad de un capacitor de este tipo, no debería variar con el potencial, pero determinaciones experimentales demostraron que la capacidad de la doble capa eléctrica no es constante sino que depende del potencial. Por ese motivo, el modelo en cuestión fue posteriormente modificado.

En 1909, Louis George Guoy y en 1913, David Leonard Chapman, trabajando independientemente dedujeron que los iones no pueden permanecer en posiciones fijas ya que si bien el campo eléctrico tiende a orientarlos en una posición determinada, la agitación térmica tiende a distribuirlos uniformemente a través de toda la solución. Por lo tanto, debería alcanzarse una solución de compromiso entre estas dos tendencias cuyo resultado sería una capa difusa de iones en la fase líquida. En las proximidades del metal prevalecería la fuerza electrostática la que disminuiría con la distancia. De esta manera habría una alta concentración de iones con carga opuesta en las proximidades de la superficie metálica la que iría disminuyendo a medida que la distancia a esa superficie aumenta hasta que, a partir de cierta distancia, la solución se hace perfectamente homogénea. Esta capa difusa de iones tiene cierta similitud con la atmósfera iónica de la teoría de Debye - Hückel, con la diferencia que presenta una distribución planar y no esférica (Figura 18.23)

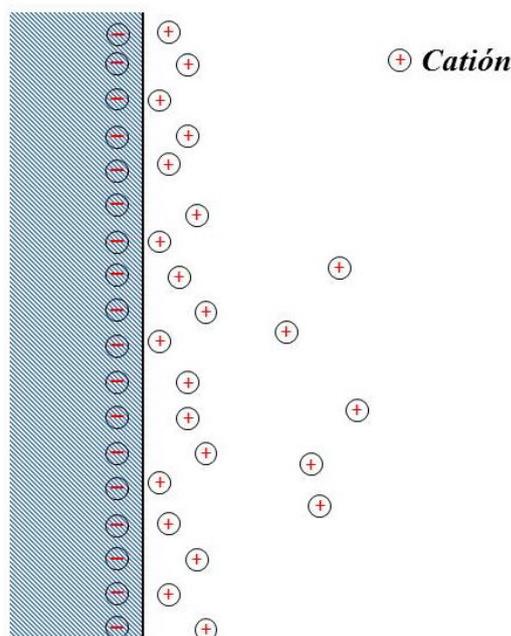


Figura 18.23. Modelo de Guoy y Chapman de la doble capa eléctrica. Por comodidad se omiten los aniones.

Considerando a los iones como cargas puntuales y que la concentración de los iones de la capa difusa siguen una distribución de Boltzmann; Guoy y Chapman, utilizando consideraciones electrostáticas que aquí no detallaremos⁵, encontraron una expresión para la densidad de carga de la capa difusa que está más de acuerdo con los resultados experimentales.

Otto Stern en 1924, abandonó la aproximación de cargas puntuales de Guoy y Chapman y consideró que debido al tamaño de los iones éstos no llegan nunca a la superficie sólida sino que permanecen a una cierta distancia de ella. Esa distancia caracteriza a un plano llamado plano de mayor aproximación. El modelo de Stern (Figura 18.24) divide a la doble capa eléctrica en dos partes: (a) una doble capa compacta comprendida entre la superficie sólida y el plano de mayor aproximación, en el cual los iones se encuentran en posiciones fijas y (b) una doble capa difusa que se extiende desde el plano en cuestión hasta el interior de la solución dentro de la cual los iones se distribuyen de acuerdo con la teoría de Guoy y Chapman, extendiéndose alguna distancia en el interior de la fase líquida siendo difusa en esta región debido a que la agitación térmica permite un movimiento más libre de las partículas. Sin embargo la distribución de iones positivos y negativos no es uniforme debido a que el campo electrostático en la superficie provocará una atracción preferente por los iones de signo opuesto.

⁵ Un desarrollo detallado de esta teoría puede verse en DELAHAY, P. Double Layer and electronic Kinetics. Interscience. Nueva York. N.Y. 1966

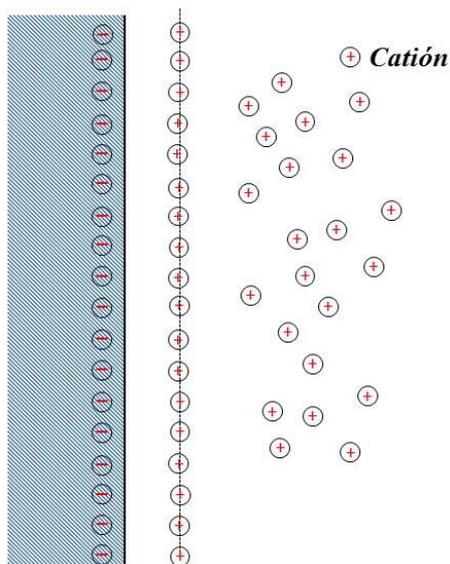


Figura 18.24. Modelo de Stern de la doble capa eléctrica. Por comodidad se omiten los aniones.

El modelo de Stern es así una asociación entre el modelo de Helmholtz y el de Guoy y Chapman. El plano de mayor aproximación se llama plano de Helmholtz externo. Formalmente, este modelo es equivalente a dos capacitores conectados en serie siendo su capacidad

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (18 - 66)$$

El resultado es una caída gradual de potencial en la masa del líquido donde la distribución de la carga es estacionaria.

La caída de potencial puede verificarse de dos formas que dependen de las características de las partículas disueltas que forman la porción exterior de la capa.

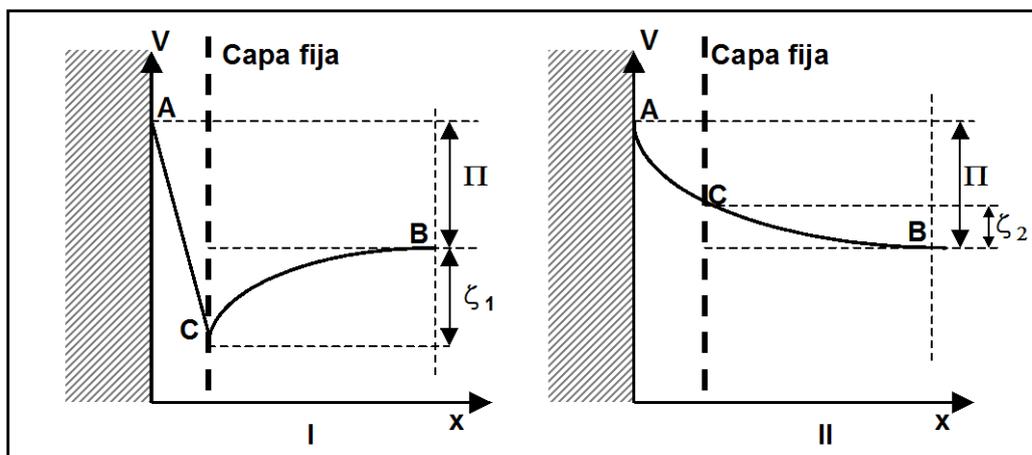


Figura 18.25. Curvas de caída de potencial según el modelo de Stern de la doble capa eléctrica.

Tanto en el caso I como en el caso II, AC es la caída definida de potencial en la parte fija y CB es la variación gradual en la parte difusa de la doble capa.

El potencial entre C y B se denomina potencial electrocinético o zeta (ζ).

El modelo de Stern fue modificado por Grahame quien introdujo un segundo plano de mayor aproximación. Más cercano a la superficie se encuentra un plano formado por los aniones adsorbidos químicamente por el metal, llamado plano interno de Helmholtz, Algo más alejado está el plano exterior de Helmholtz formado por los cationes hidratados y a partir de ese plano comienza la capa difusa.

En la Figura 18.26, se representa el modelo de Grahame de la estructura de la interfase sólido - líquido. Se ha omitido la representación de las moléculas de solvente, aunque estos juegan un rol importante en el fenómeno. En general los cationes son bastante más pequeños que los aniones y debido a la estructura polar del agua se encuentran solvatados en la solución acuosa. No ocurre lo mismo con los aniones que son muy pocos los que se hidratan. Las moléculas de agua que rodean a los cationes impiden el acercamiento con los aniones y amortiguan la repulsión de cationes entre sí.

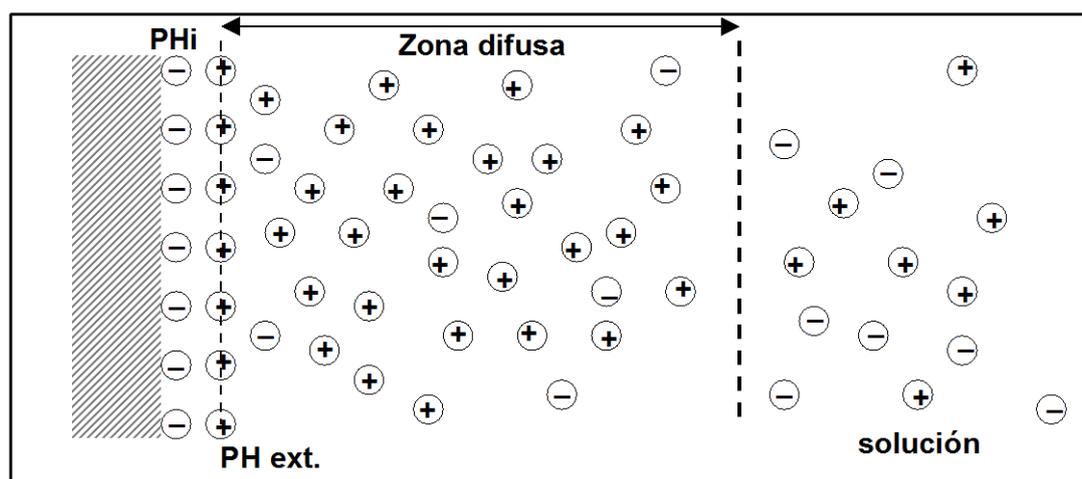


Figura 18 - 26. Representación esquemática de la estructura de la doble capa según Grahame.

18.22. Efectos electrocinéticos.

Como consecuencia de la existencia de la doble capa eléctrica, se produce un conjunto de fenómenos llamados, en general, efectos electrocinéticos, caracterizados por el movimiento de partículas bajo la influencia de una FEM y cuya magnitud depende de la carga que queda en la parte difusa de la doble capa eléctrica. La diferencia de potencial entre las capas fija y difusa de la doble capa eléctrica se llama potencial electrocinético o potencial zeta que se identifica mediante la letra griega zeta (ζ).

Considerando a la doble capa como un capacitor eléctrico simple, se puede deducir la relación

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{D} \quad (18 - 67)$$

en la que ζ es el potencial electrocinético (zeta), u es la movilidad electroforética de la partícula, esto es la movilidad de la misma bajo un potencial de 1 volt, η es la viscosidad y D es la constante dieléctrica del medio dispersante. La ecuación (18 - 67) se conoce como ecuación de Smoluchowski, en honor a Marian Smoluchowski.

Entre los fenómenos electrocinéticos producidos por la doble capa eléctrica podemos mencionar:

Electroósmosis. Es el pasaje de líquido a través de un diafragma poroso bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.

Potencial de flujo. Es la producción de una diferencia de potencial cuando se fuerza un líquido a través de una membrana porosa o tubo capilar. El potencial de flujo puede considerarse como el proceso inverso a la electroósmosis.

Efecto Dorn. O potencial de sedimentación. Es la producción de una diferencia de potencial cuando partículas finamente divididas sedimentan en una solución acuosa.

CUESTIONARIO

18.1. La siguiente tabla da los valores de la tensión superficial del agua a varias temperaturas

t (° C)	γ (10^{-3} N m ⁻¹)
0	75,6
20	72,75
40	69,56
60	66,18
80	62,6

A partir de estos valores calcular la energía interna y el calor de formación de la interfase a esas temperaturas.

18.1. Calcular la tensión superficial del éter sulfúrico a 20 °C si cuando se la determina con el tensiómetro de du Nouy, cuyo anillo tiene un diámetro de 1,00 cm y pesa $11,0 \times 10^{-3}$ N, la balanza de torsión indica $12,2 \times 10^{-3}$ N. (el valor tabulado del coeficiente de corrección es 1,12)

18.2. La densidad del mercurio a 25 ° C es $13,53 \text{ g.cm}^{-3}$ y su tensión superficial a esa temperatura es de $0,484 \text{ N.m}^{-1}$. Calcular la depresión capilar del mercurio en un tubo de vidrio de 1 mm de diámetro interno sabiendo que $\theta = 180^\circ$. Despreciar la densidad del aire.

18.3. Calcular la diferencia de presión entre las dos caras de una burbuja esférica de 2×10^{-3} m de diámetro inmersa en una solución acuosa de alcohol etílico, sabiendo que la tensión superficial de la solución es $22,76 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

18.4. Calcular la variación de energía libre superficial asociada a la formación en el aire de una burbuja estable de solución acuosa de decil - glicósido de 2mm de diámetro ($\gamma = 30,1 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$)

18.5. Calcular la altura del menisco que forma el benceno dentro de un tubo capilar de 0,1 mm de diámetro, sabiendo que el benceno moja las paredes del capilar, que su tensión superficial la temperatura del experimento es $28,8 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ y que su densidad en esas condiciones es 879 kg m^{-3} . Despreciar la densidad del aire frente a la del benceno.

18.6. Un cm^3 de agua se rompe en gotas de $1,5 \times 10^{-5}$ cm de radio. Calcular relación entre la tensión superficial de esas gotas y la del agua ($\gamma_{\text{agua}} = 72,75 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ a 20 °C)

18.7. La presión de vapor del mercurio a 20 °C es de $0,160 \text{ N. m}^{-2}$ y su tensión superficial en esas condiciones es $0,476 \text{ N m}^{-1}$. Calcular la relación entre la presión de vapor correspondiente a la curvatura $1/r$ y la presión de vapor normal cuando la superficie es plana (p_0) para dos gotas de mercurio de radios 1mm y 0,01 mm.

18.8. La tensión de interfase entre el agua y el benceno es de $35,0 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ a 20°C . Si la tensión superficial del benceno, a esa temperatura, es de $28,85 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ y la del agua es $72,75 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$, calcular (suponiendo que $\theta = 0$)

El trabajo de adhesión entre el agua y el benceno
el trabajo de cohesión para el benceno y para el agua.
El coeficiente de dispersión para el benceno en agua.

18.9. Sabiendo que la movilidad electroforética de partículas de plata coloidal en agua es de $3,5 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$; calcular el potencial electrocinético (zeta). La constante dieléctrica del agua a 25°C es 78,53 y su coeficiente de viscosidad a esa temperatura es $893,6 \text{ N.s.m}^{-2}$.

XIX. CINÉTICA QUÍMICA

19.1.- Cinética química.

El estudio termodinámico de los procesos químicos, nos permite predecir si — en determinadas condiciones de temperatura, presión y composición — un sistema evolucionará en el sentido deseado, pero no nos da ninguna indicación si dicha evolución será lenta o rápida. Así, por ejemplo, podemos predecir que a 298 K y 1 atm , 2 moles de hidrógeno reaccionarán con 1 mol de oxígeno para formar 2 moles de agua líquida y que en dicho proceso se liberarán $136,6\text{ kcal}$. Sin embargo, cuando queremos llevar a cabo esta reacción, colocando las cantidades estequiométricas en un recipiente en las condiciones predichas, podemos perder la vida esperando que se visualice la formación de la primera gota, más aún, para ello deberíamos esperar varios miles de años. Por el contrario, si en esa mezcla estequiométrica hacemos saltar una chispa eléctrica, la reacción ocurre en una fracción de segundo con violencia explosiva. La respuesta al interrogante de por qué la Termodinámica no puede predecir el tiempo que demorará un proceso en llevarse a cabo es muy simple: el tiempo no es una variable termodinámica. El estudio de las velocidades con que ocurren los procesos, por tanto, escapa a los contenidos de la Termodinámica. En particular, el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los factores que sobre ella influyen, constituye una rama de la Fisicoquímica que tiene una importancia extraordinaria tanto en Ciencia pura como en la *Tecnología*. Ese estudio se denomina *Cinética Química*.

La Cinética Química, como su nombre lo indica, se ocupa del estudio de las velocidades de las reacciones químicas. Pero, además, estudia y desarrolla modelos de los “mecanismos” de dichas reacciones para poder “explicar” los resultados experimentales de las mediciones de dichas velocidades. A diferencia de la Termodinámica Clásica, utiliza los conocimientos acerca de la naturaleza de la materia que interviene en las reacciones químicas, aprovechando todos los conocimientos acerca de las uniones entre átomos, iones o moléculas, geometría molecular, energías de enlace, inestabilidad de isótopos radiactivos, etc., para un mejor entendimiento de las distintas transformaciones intermedias y para la medición de velocidades. Mientras los científicos que estudiaban Termodinámica empleaban instrumentos como la balanza o la bomba calorimétrica, que miden variaciones en cantidades finitas de materia, los investigadores en Cinética Química emplean instrumentos, como los espectrógrafos de IR o los contadores Geiger, que detectan variaciones en los aspectos submicroscópicos de la materia.

La diferenciación más amplia que se hace en Cinética Química se refiere a si el proceso en estudio es irreversible o no. Los estudios cinéticos de reacciones irreversibles incluyen todas aquellas transformaciones que, aún llevadas a cabo en un recinto cerrado, se consideran de ocurrencia completa, es decir, al cabo de un cierto tiempo las concentraciones de reactantes son prácticamente, nulas. El otro grupo de estudios cinéticos, se refiere a las reacciones en las que, llevadas a cabo en un recinto cerrado, al cabo de un cierto tiempo se logra un equilibrio químico. Dentro de cada grupo de

estudios cinéticos, existe una diferencia fundamental entre los procesos que ocurren en sistemas homogéneos y los que ocurren en sistemas heterogéneos. En los primeros, la reacción química puede ocurrir en cualquier punto del sistema, mientras que en los últimos la reacción solamente tiene lugar en la superficie de separación entre las fases. Esta drástica reducción de la zona donde la reacción se produce se traduce en una menor velocidad de reacción, ya que el transporte de materia hacia la zona de reacción insuere un tiempo adicional.

No todas las reacciones químicas ocurren en una sola etapa. A menudo, las partículas de las sustancias actuantes forman especies intermedias que por reacción con alguna de las especies presentes pueden dar lugar a otras, y así sucesivamente, hasta llegar a los productos finales. El conjunto de todas las etapas que llevan a las sustancias reaccionantes a convertirse en productos de la reacción se denomina *mecanismo de la reacción*. Sin embargo, las ecuaciones estequiométricas reflejen solamente el resultado global de la reacción.

Cuando el mecanismo procede a través de una serie de pasos y productos intermedios, el más lento de estos pasos decide la velocidad de la reacción. Para visualizar este efecto, imaginemos una persona que llega en avión desde una ciudad vecina en un vuelo que dura alrededor de 15 minutos, pero que, para llegar desde el aeropuerto a la ciudad a través de una carretera continuamente atascada, demora alrededor de una hora. No interesa tanto si el vuelo aéreo demora un minuto más o un minuto menos, el tramo que condicionará la duración total del viaje será el más lento. De la misma manera, cuando una reacción química ocurre en varias etapas, la más lenta actúa como un "cuello de botella" que impide la progresión de los procesos que le siguen cronológicamente.

Debido a estas consideraciones, el mecanismo de la reacción juega un papel decisivo para determinar la velocidad de una reacción. Esto justifica la enorme cantidad de investigaciones cinético-químicas orientadas hacia el estudio de los mecanismos de las reacciones químicas, más allá del estudio formal de las relaciones entre la velocidad de la reacción y las variables (presión, temperatura, concentración) de las que depende.

19.2.- Velocidad de reacción.

Cuando se efectúa un proceso químico, el mismo se hace para obtener un determinado producto. De modo que si ocurre una reacción general del tipo,



lo que interesa es determinar la cantidad de productos L o M que se forman por unidad de tiempo. Sobre esta base la velocidad de la reacción viene dada por

$$\frac{d}{d\tau} [\text{L}] \quad \text{o} \quad \frac{d}{d\tau} [\text{M}]$$

Si L y M son los únicos productos que se forman, la relación entre sus concentraciones será tal que por cada l moles de L producidos se obtienen m moles de M. Por lo tanto, la relación entre las velocidades de formación de ambos productos será

$$\frac{1}{l} \frac{d}{d\tau} [\text{L}] = \frac{1}{m} \frac{d}{d\tau} [\text{M}]$$

A medida que una reacción transcurre, los reactantes se van transformando en productos, o sea, sus concentraciones disminuyen con el tiempo, mientras que las de los productos aumentan. Sobre esta base se puede expresar la velocidad de reacción también en función de las variaciones de concentraciones de reactantes. Si para la reacción general, A y B *son los únicos reactantes* presentes, la relación entre sus velocidades de reacción será

$$-\frac{1}{a} \frac{d}{d\tau} [\text{A}] = -\frac{1}{b} \frac{d}{d\tau} [\text{B}]$$

Los signos menos indican que las velocidades son decrecientes. Si el sistema en el cual transcurre la reacción es cerrado, se deberá verificar en todo momento

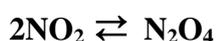
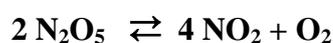
$$\sum n_i c_i = 0 \quad (19 - 2)$$

donde n_i es el número de moles de la sustancia actuante i y c_i es su concentración molar.

Por lo tanto, si A, B, L y M son las únicas especies presentes

$$-\frac{1}{a} \frac{d}{d\tau} [\text{A}] = -\frac{1}{b} \frac{d}{d\tau} [\text{B}] = \frac{1}{l} \frac{d}{d\tau} [\text{L}] = \frac{1}{m} \frac{d}{d\tau} [\text{M}] \quad (19 - 3)$$

La utilización de la (19 - 3) para la determinación de las velocidades de reacción suele conducir a resultados erróneos cuando la reacción que se considera ocurre en varias etapas y además de los reactantes y productos hay especies intermedias que no figuran en la ecuación estequiométrica. Otro de los casos en los cuales suele haber dificultades se da cuando ocurren reacciones adicionales como

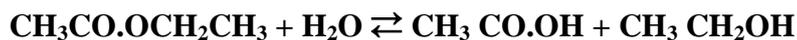


Obviamente, en este caso, la disminución de la concentración de N_2O_5 *no es igual* al incremento de la concentración de NO_2 ya que se forma adicionalmente N_2O_4 . Por lo tanto, *desde un punto de vista estricto, la velocidad de la reacción sólo debe expresarse como la variación de las concentraciones de **productos** con el tiempo*. No obstante ello, si las concentraciones de las especies intermedias son muy bajas respecto de las correspondientes a reactantes y productos, la (19 - 3) puede, en primera aproximación, considerarse válida.

19.3.- Medida de la velocidad de reacción.

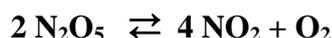
Entre los distintos métodos para medir la velocidad de una reacción química podemos mencionar:

Análisis volumétrico o gravimétrico de muestras extraídas del sistema en el que se produce la reacción a ciertos intervalos de tiempo. Esto se emplea, por ejemplo, para medir la velocidad de hidrólisis de los ésteres como el del acetato de etilo

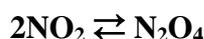


A intervalos regulares se dosa la concentración del ácido acético formado con solución valorada de álcali.

Medida de la variación de la presión en aquellas reacciones en fase gaseosa que ocurren a volumen constante cuando varía el número de moles con el transcurso de las mismas. Por ejemplo, para la descomposición térmica del pentóxido de dinitrógeno que mencionamos anteriormente



La presión final del sistema debería ser, en teoría, dos veces y media la presión inicial, aunque, en rigor, es algo menor debido a la reacción secundaria

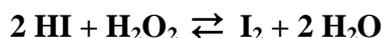


Medida de la variación del índice de refracción. Se utiliza, por ejemplo, para medir la velocidad de polimerización del estireno.

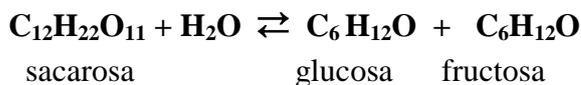
Medida del volumen específico que, por ejemplo, aumenta durante la disociación del diacetonalcohol



Variación de la intensidad del color de alguna sustancia actuante, utilizando un fotocolorímetro. Esto se emplea, por ejemplo, para medir la velocidad de producción de yodo por oxidación de yoduro de hidrógeno en solución con agua oxigenada.



Rotación específica del plano de la luz polarizada planamente en las reacciones en que intervienen sustancias ópticamente activas. Este fue el primer método para medir velocidades de reacción. Fue empleado por Wilhelmy en 1850 para medir la velocidad de inversión de la sacarosa (dextrógira) cuando se hidroliza dando glucosa y fructosa cuya mezcla es levógira)



Medición de la radiación emitida por minuto para ciertas especies radiactivas. Es muy común en Química Orgánica y Química Biológica, “marcar” una sustancia con un isótopo radiactivo de alguno de sus elementos constitutivos. Se emplea en sistemas heterogéneos donde el reactante y el producto que contienen el elemento radiactivo están en fases distintas. El dosaje continuo de ese isótopo en una de las fases permite determinar la velocidad de la reacción.

Además de los mencionados, se emplean también medidas de viscosidad, de conductibilidad calorífica, del calor liberado en la reacción, del espectro de resonancia magnética nuclear, etc.

19.4.- Análisis de los resultados experimentales.

Si se representa gráficamente la concentración de un producto en función del tiempo que transcurre desde el comienzo de la reacción, la velocidad de reacción en un instante dado viene medida por la pendiente de la curva en ese instante. El diagrama de la Figura 19.1. muestra una curva de concentraciones en función del tiempo para una reacción general del tipo $A + B \rightarrow P$.

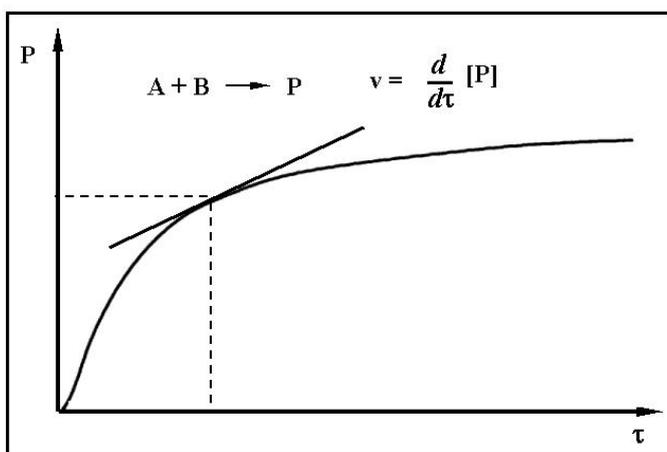


Fig.19.1. Curva de concentración de producto en función del tiempo para una reacción $A + B \rightarrow P$.

19.5.- Factores que influyen en la velocidad de una reacción química dada.

Resulta obvio que la velocidad de una reacción química depende de la naturaleza de las sustancias actuantes. Pero para unos reactantes determinados, se ha encontrado que la velocidad de la reacción varía con la concentración de las sustancias actuantes y la temperatura. Además, la velocidad de una reacción puede ser afectada por la presión, la presencia de sustancias cuyas fórmulas no aparecen en la ecuación estequiométrica (pero que intervienen en la reacción), por la acción radiación electromagnética de determinados intervalos de longitudes de onda (*UV*, *IR*, o radiaciones ionizantes como X o γ), etc.

19.6.- Reacciones químicas en sistemas homogéneos. Orden y molecularidad.

Comenzaremos nuestro estudio por los sistemas homogéneos y especialmente por los gaseosos. Muchos de los resultados obtenidos para los sistemas gaseosos son también aplicables a las reacciones en disolución, pero frecuentemente el disolvente, aun cuando esté ausente de la ecuación estequiométrica, juega un papel importante en el mecanismo y velocidad de la reacción.

En algunos casos la velocidad de reacción es considerablemente modificada por la iluminación incidente (reacciones fotoquímicas) o por la presencia de sustancias extrañas (reacciones catalíti-

cas). Como la velocidad de reacción es siempre función de la temperatura — más adelante estudiaremos la relación entre ambas variables, — de momento limitaremos nuestro estudio a los procesos que transcurren a temperatura constante.

En 1871, Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage encontraron que para una transformación química irreversible del tipo



la velocidad de reacción en cada instante es proporcional al producto de la concentración molar de A y de la concentración molar de B

$$\nu = k [\mathbf{A}][\mathbf{B}]$$

En realidad es más riguroso utilizar actividades en lugar de concentraciones. Sin embargo, para concentraciones moderadas o bajas, el uso de concentraciones en lugar de actividades no introduce desviaciones importantes en los cálculos cinéticos, por lo que se acostumbra a usar las concentraciones molares evitando de esa manera la determinación, no siempre sencilla, de los coeficientes de actividad.

Notemos que la velocidad de reacción puede expresarse en función de alguna potencia de la concentración (en rigor, de la actividad) de las sustancias reaccionantes.

Se denomina *orden de una reacción* con respecto a un determinado reactivo al exponente que afecta a su concentración en la expresión formal que liga la velocidad de reacción con las concentraciones de las sustancias reaccionantes, y *orden global de la reacción* a la suma de todos los exponentes citados.

Por otra parte,

Se llama *molecularidad de una reacción* al número que resulta de sumar todos los coeficientes de los reactantes que figuran en la ecuación estequiométrica.

No se conocen reacciones en sistemas homogéneos gaseosos de orden superior a 3, y aun el número de reacciones de tercer orden conocidas es muy pequeño. La razón de ello está en que la reacción exige la proximidad de las moléculas reaccionantes, y la probabilidad de un choque simultáneo entre tres moléculas (como puede deducirse de la teoría cinética) es pequeña. La probabilidad de un choque simultáneo de cuatro moléculas es tan exigua que tal proceso no sería observable.

19.7.- Reacciones simples y compuestas.

Ya hemos indicado que muchos procesos químicos son el resultado de varias reacciones sucesivas, opuestas, paralelas o concurrentes. Esta complejidad de mecanismo se refleja en la cinética formal, dando lugar a expresiones complicadas para la relación entre la velocidad de reacción y las variables que influyen sobre ella.

Aquellas reacciones que ocurren en una sola etapa se llaman *reacciones simples* o *elementales*, mientras que las que ocurren en varias etapas, dando lugar a la formación de varios productos intermedios, se llaman *reacciones compuestas*.

Frecuentemente coinciden el orden y la molecularidad, y este hecho se da siempre en las reacciones elementales, de modo que la no coincidencia es indicación de que el proceso en cuestión es una reacción compuesta. Sin embargo, existen reacciones complejas cuya cinética formal es análoga a la de un proceso elemental.

Comenzaremos nuestro estudio por las reacciones más sencillas, es decir, por aquellas no equilibradas cuyo mecanismo consiste en un solo acto elemental en el que participan no más de tres moléculas.

19.8.- Reacciones de primer orden.

En una reacción de primer orden la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de uno sólo de los reactantes. Si llamamos c a la concentración de ese reactante, esa condición puede expresarse matemáticamente mediante la ecuación

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc \quad (19 - 4)$$

en la que el signo negativo indica que la concentración c decrece mientras el tiempo τ aumenta. La constante de proporcionalidad k , recibe el nombre de *constante de velocidad* o *velocidad específica*, ya que mide la velocidad de reacción por unidad de concentración, y tiene un valor definido para cada reacción y a una temperatura dada. Si llamamos c_0 a la concentración inicial del reactante en el instante $\tau = 0$ y c a la concentración del mismo al tiempo τ , ordenando e integrando la (19 - 4).

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^\tau d\tau \quad (19 - 5)$$

cuyo resultado es

$$\ln \frac{c_0}{c} = k\tau$$

de donde

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$$

Usualmente la ecuación (19 - 5) no se expresa en función de los moles de reactante que se consumen sino en función de los moles del mismo que quedan. Si llamamos a al número de moles de reactante presente inicialmente en la unidad de volumen del sistema que reacciona y x al número de

moles por unidad de volumen que han reaccionado al tiempo τ , $a - x$ representará el número de moles por unidad de volumen que quedan sin reaccionar al cabo de dicho lapso. Por lo tanto, c_0 es proporcional a a y c es proporcional a $a - x$, de manera que la integración de la (19 - 5) da

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{a}{a-x} \quad (19 - 6)$$

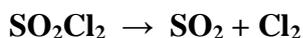
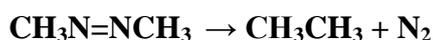
Notemos que el cociente $a/(a - x)$ de la (19 - 6) es un número y por lo tanto es independiente de las unidades empleadas para expresar las concentraciones, siempre que sean las mismas para a que para $a - x$, pudiendo emplearse fracciones molares, presiones parciales, etc. La constante de velocidad tiene las dimensiones de la inversa del tiempo y por ello se la suele expresar en s^{-1} .

Otra de las características que surgen de la (19 - 6) es que el tiempo para completar cualquier fracción definida de la reacción es independiente de la concentración inicial. De estos tiempos, el que se usa con mayor frecuencia es el requerido para que la concentración inicial se reduzca a la mitad. Este tiempo se llama *período de semirreacción*, *período de semivida* o *vida media*. En el período de semirreacción $x = a/2$ y de la (6) se obtiene

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (19 - 7)$$

Esto significa que, para una reacción de primer orden, lleva el mismo tiempo reducir a la mitad una concentración 2 molar que una concentración 0,003 molar.

Entre los ejemplos típicos de reacción de primer orden en fase gaseosa podemos mencionar:



Otro grupo de ejemplos de reacciones de primer orden lo proporciona la desintegración de sustancias simples radiactivas, en este caso la vida media se llama también *período de semidesintegración* y varían desde algunas millonésimas de segundos para núclidos muy inestables hasta un millón de años para el torio y el uranio 238. Un ejemplo interesante de este tipo de reacciones lo constituye la desintegración del ^{14}C que se utiliza para la determinación de la antigüedad de objetos arqueológicos. El nitrógeno de la alta atmósfera es bombardeado constantemente por neutrones cósmicos convirtiéndose en ^{14}C



La abundancia de este isótopo es del orden del 10^{-4} %. Estos átomos se oxidan a dióxido de carbono y eventualmente son absorbidos por los vegetales que, a su vez, son consumidos por los animales. Este núclido es radiactivo y emite una partícula β de baja energía en un proceso de primer orden que tiene una vida media de 5668 años. Se ha determinado con bastante precisión el balance entre la ingesta de ^{14}C y su desintegración radioactiva. En los organismos vivos, se alcanza un nivel estacionario en el cual la radioactividad del ^{14}C es de $15,3 \pm 0,1$ desintegraciones por minuto por

gramo de carbono natural. Cuando la vida cesa se detiene la ingesta y la radioactividad disminuye con la vida media indicada. Conociendo los valores medios para un organismo viviente y midiendo los correspondientes a un resto fósil, puede determinarse con bastante precisión cuando el fósil cesó de absorber ^{14}C . Esta técnica de “fechado” ha confirmado las edades de numerosos objetos de importancia histórica, como los rollos del mar Muerto, con una concordancia sorprendente. En 1960 se le otorgó el premio Nobel al Dr. Williard Frank Libby de la U.C.L.A. quien desarrolló esta técnica. En la actualidad resulta accesible comercialmente un equipo completo para el fechado por ^{14}C de muestras que tengan una antigüedad de hasta 45000 años.

19.9.- Reacciones de segundo orden.

La velocidad de una reacción de segundo orden depende de dos términos de concentración, que pueden referirse a la misma especie o a especies químicas diferentes. En el primer caso, la reacción es del tipo



de modo que la ecuación de velocidad viene dada por

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2 \quad (19-8)$$

donde c_A es la concentración de la sustancia reaccionante A en cualquier instante τ . Si llamamos c_0 a la concentración inicial del reactante en el instante $\tau = 0$ y c a la concentración del mismo al tiempo τ , ordenando e integrando la (19-8)

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^\tau d\tau$$

cuya resolución da

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (19-9)$$

y, para expresar esta ecuación en función de las concentraciones de A que van quedando, nuevamente llamaremos a a la concentración inicial y $a - x$ al número de moles por unidad de volumen que quedan sin reaccionar al cabo del tiempo τ ,

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (19-10)$$

Las reacciones de segundo orden pueden corresponder a especies químicas distintas A y B, representadas por una ecuación del tipo

A + B → Productos

en este caso, la velocidad de la reacción estará dada por una expresión del tipo

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = kc_Ac_B \quad (19-11)$$

Si llamamos a y b , al número de moles de las sustancias A y B que se encuentran en un volumen dado en el instante $\tau = 0$ y x al número de moles de cada una que reaccionaron al tiempo τ , los moles de A y B que quedan sin reaccionar en ese instante serán $a - x$ y $b - x$, con lo que la ecuación (19-11) toma la forma

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x) \quad (19-12)$$

Si se parte de cantidades equimoleculares de A y B, $a = b$ y la ecuación (12) se reduce a

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2 \quad (19-13)$$

cuya integración conduce a

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (19-14)$$

Pero si se parte de concentraciones iniciales distintas de A y B, la integración de la (12) conduce a

$$k = \frac{2,303}{\tau(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (19-15)$$

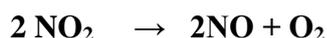
En ambos casos las dimensiones de k son las de la inversa de un tiempo multiplicada por la inversa de una concentración.

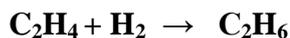
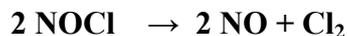
En el caso de partir de cantidades equimoleculares de A y B, el período de semirreacción es

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (19-16)$$

En este caso, el tiempo para que la concentración de reactantes se reduzca a la mitad, — o a cualquier otra fracción definida de la inicial, — es inversamente proporcional a las concentraciones iniciales de los reactantes.

Entre los ejemplos más comunes de reacciones de segundo orden en fase homogénea gaseosa podemos mencionar





Las reacciones de segundo orden son más numerosas en solución acuosa.

19.10.- Degeneración del orden. Reacciones de seudoprimer orden.

Si en un proceso elemental bimolecular mantenemos artificialmente constante la concentración de uno de los reactivos, por ejemplo la de B, la ecuación diferencial (12) se reduce a

$$\frac{dx}{d\tau} = kb(a - x)$$

que integrada da

$$kb = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{a}{(a - x)} \quad (19 - 17)$$

ecuación análoga a la de una reacción de primer orden como la (19 - 6) con una constante numéricamente igual a kb , esto es, dependiente de la concentración inicial del reactivo B que se repone. Al mismo resultado se llega cuando la concentración inicial de uno de los reactivos es mucho mayor que la del otro, es decir, si $b \gg a$, ya que en tal caso x será despreciable frente a b . Tales circunstancias se dan, por ejemplo, en las reacciones en solución cuando uno de los reactivos actúa simultáneamente como disolvente, tal el caso de las hidrólisis en solución acuosa.

19.11.- Reacciones de tercer orden.

Se conocen muy pocas reacciones gaseosas de tercer orden. En principio pueden dar lugar a reacciones de tercer orden los procesos elementales del tipo



que, con las condiciones y notación utilizadas para los procesos de segundo orden, se traducen en las ecuaciones diferenciales

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)^3 \quad (19 - 18)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - 2x)^2(b - x) \quad (19 - 19)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)(b - x)(c - x) \quad (19 - 20)$$

La integración de estas expresiones es un problema matemático sencillo, puesto que es posible, en todos los casos, la separación de variables, y da lugar respectivamente a

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{2ax - x^2}{a^2(a - x)^2} \right] \quad (19 - 21)$$

$$k = \frac{1}{\tau(2b - a)^2} \left[\frac{(2b - a)2x}{a(a - 2x)} + \ln \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right] \quad (19 - 22)$$

$$k = \frac{\left\{ (b - c) \ln \left[\frac{(a - x)}{a} \right] + (c - a) \ln \left[\frac{(b - x)}{b} \right] + (a - b) \ln \left[\frac{(c - x)}{c} \right] \right\}}{\tau(a - b)(b - c)(c - a)} \quad (19 - 23)$$

En todos los casos, las dimensiones de k son las de la inversa de un tiempo por la inversa del cuadrado de una concentración.

No detallaremos los casos particulares en los que las reacciones de tercer orden degeneran en reacciones de pseudo segundo o pseudo primer orden.

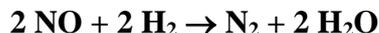
Si suponemos que las concentraciones son todas iguales, con lo que se cumple la (19 - 20) se puede calcular el tiempo requerido para que se efectúe una fracción definida de la reacción. En particular para el período de semirreacción

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad (19 - 24)$$

es decir, el tiempo requerido para completar la mitad de una reacción de tercer orden, o cualquier otra fracción, es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración inicial de las sustancias reaccionantes.

19.12.- Reacciones que se producen en etapas.

Las reacciones en fase gaseosa de tercer orden son bastante raras y las de orden superior se pueden considerar inexistentes. Para explicar el hecho de que en muchos procesos la ecuación estequiométrica involucra tres o más moles de sustancias reaccionantes se recurre a la hipótesis de que la reacción no es simple sino compuesta, es decir, ocurre en dos o más etapas. Un caso muy estudiado lo constituye la reacción entre el óxido nítrico y el hidrógeno. Los estudios cinéticos, demuestran que la reacción es de tercer orden sin embargo, la ecuación estequiométrica involucra cuatro moles de reactivos



en este caso, se supone que la reacción ocurre en dos etapas. En la primera se forma agua oxigenada



El agua oxigenada en presencia de hidrógeno, se reduce rápidamente formando agua



Ya hemos dicho que la etapa lenta es la determinante de la velocidad de reacción y, en este caso, es de tercer orden.

19.13.- Determinación del orden de reacción.

La determinación de la velocidad específica de reacción debe hacerse por vía experimental y su cálculo sería un problema matemático sencillo si se conociese previamente el orden de la reacción. Bastaría con tomar medidas de la concentración en dos instantes diferentes, e introducir estos datos de concentración y tiempo en la ecuación integrada correspondiente para despejar el valor de k . Sin embargo, el problema presenta algunas dificultades prácticas debidas a los errores experimentales en la obtención de los datos necesarios, especialmente en las reacciones muy rápidas, ya que el análisis químico del sistema para determinar las concentraciones exige frecuentemente tiempos de un orden de magnitud comparable con los de reacción. Para evitar que el sistema siga reaccionando durante el análisis se ha recurrido a «bloquear» los procesos, bien rebajando rápidamente la temperatura del sistema, bien diluyéndolo o añadiendo reactivos que impidan de algún modo el progreso de la reacción. El desarrollo de los métodos instrumentales de análisis ha permitido seguir en muchos casos el progreso de la reacción mediante la observación de alguna magnitud física (presión, densidad, poder rotatorio óptico, potencial de electrodo, índice de refracción, etc.) que se mide de forma continua e inmediata. Incluso ha sido posible, en algunos casos, medir directamente la velocidad de reacción facilitando así la utilización de la ecuación diferencial (variables velocidad y concentración) para el cálculo de k . No obstante, la presencia inevitable de errores origina siempre una cierta indeterminación en los valores de k obtenidos.

El problema se complica sobremanera por el hecho de ser desconocido casi siempre el orden de la reacción, dato imprescindible para seleccionar la ecuación aplicable a cada caso particular. Conviene recordar que no es suficiente conocer el orden global, sino que es preciso saber el orden respecto a cada reactivo, y en este sentido resultan de gran utilidad los métodos de reducción del orden por degeneración a los que hemos aludido anteriormente.

La determinación simultánea de la constante y del orden es un problema experimental difícil aun en el caso de reacciones elementales como las que hemos comentado. No entraremos aquí en la descripción de los diferentes métodos matemáticos y experimentales que han sido sugeridos para resolver este problema, pero parece oportuno hacer hincapié en sus dificultades y en la gran imprecisión de que adolecen frecuentemente los resultados obtenidos. La utilización de estos resultados debe hacerse siempre con gran cautela, evitando sobre todo su extrapolación para períodos de tiempo o condiciones experimentales muy diferentes de las utilizadas en su determinación.

En algunos casos se suele determinar el tiempo de semirreacción. Este tiempo responde a una expresión general

$$\tau_{1/2} = cte \times \frac{1}{c_0^{n-1}} \quad (19 - 25)$$

El proceso para determinar el orden consiste en variar las concentraciones iniciales de las sustancias reaccionantes y medir el tiempo que demoran en reducirse a la mitad.

En otros casos se utiliza el llamado método diferencial. Este método se fundamenta en el hecho de que al tomar dos concentraciones diferentes c_1 y c_2 de las sustancias reaccionantes, la ecuación de velocidad se transforma en

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = kc_1^n \quad \text{y} \quad -\frac{dc_2}{d\tau} = kc_2^n$$

tomando logaritmos y restando

$$n = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{d\tau}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{d\tau}\right)}{\log c_1 - \log c_2} \quad (19 - 26)$$

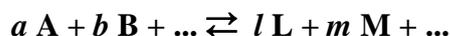
se representa gráficamente la variación de concentración c de las sustancias reaccionantes en función del tiempo y se determina la pendiente de la curva para dos valores distintos de la concentración (c_1 y c_2). Luego se representa el logaritmo de $-dc/d\tau$ en función de c , la pendiente de la recta da el valor buscado de n . Si en la reacción intervienen, por ejemplo, dos sustancias reaccionantes A y B, cuyas concentraciones pueden afectar la velocidad de la reacción, se realizan dos series de experimentos. En la primera serie se varía c_A manteniendo constante c_B y en la segunda serie se varía c_B manteniendo constante c_A . De esta manera se determinan los órdenes parciales en A y B y el orden total n será la suma de los órdenes parciales.

19.14.- Reacciones compuestas.

Hasta ahora hemos estudiado solamente las reacciones que transcurren mediante un solo proceso elemental. Cuando la reacción global es fruto de varios procesos simples, la cinética formal suele adquirir también mayor complejidad. No podríamos examinar aquí los numerosos casos particulares posibles y nos limitaremos a tocar solamente aquellos que, por ser más frecuentes o ilustrativos, tengan mayor utilidad. Estos procesos compuestos pueden consistir en la presencia simultánea de varias reacciones elementales consecutivas. Una mayor complejidad existe en las reacciones en cadena, ramificadas, equilibradas sucesivas, etc., que podríamos clasificar como reacciones complejas.

19.15.- Reacciones de equilibrio u opuestas.

Hasta ahora nos hemos referido reacciones que consideramos irreversibles desde el punto de vista químico, es decir, en las cuales el equilibrio está muy desplazado hacia la formación de productos o cuando se impide la consecución del equilibrio eliminando los productos del sistema reaccionante a medida que se van originando. Pero en muchos casos reactantes y productos alcanzan un equilibrio en el que cesa aparentemente el curso de la reacción. Podemos considerar que en tales sistemas se verifican dos reacciones opuestas y simultáneas



caracterizadas por diferentes velocidades de reacción. En el equilibrio se igualan las velocidades de los procesos directo e inverso, con lo cual la velocidad total del proceso se hace cero. Si el proceso directo está caracterizado por la velocidad v_d

$$v_d = k_D c_A^a c_B^b \dots$$

y el proceso inverso por la velocidad v_i

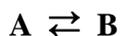
$$v_i = k_i c_L^l c_M^m \dots$$

La igualdad de ambas velocidades conduce a

$$\left[\frac{c_L^l c_M^m \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \right]_{\text{equilibrio}} = \frac{k_D}{k_i} \quad (19 - 27)$$

El primer miembro de la (26) es igual a la constante de equilibrio en función de las concentraciones K'_C .¹⁶⁵

Como ejemplo del tratamiento matemático seguido en el estudio de las reacciones de equilibrio consideraremos dos casos: una reacción de primer orden equilibrada por otra también de primer orden. Supongamos una reacción del tipo



en la que son de primer orden tanto el proceso directo como el inverso, y sea a la concentración inicial de reactivo y x la transformación de reactivo en producto. La velocidad de la reacción directa es

$$\frac{dx}{d\tau} = k_d(a - x) - k_i x \quad (19 - 28)$$

¹⁶⁵ Determinaciones precisas demostraron que K'_C es sólo constante para soluciones gaseosas ideales o soluciones líquidas diluidas no conductoras de la electricidad, por lo que debe utilizarse la constante de equilibrio en función de las actividades.

donde $k_d(a-x)$ es la velocidad efectiva en el sentido de la reacción directa y $k_i x$ es la velocidad de la reacción inversa.

Si x_e es la variación de la concentración cuando se ha alcanzado el equilibrio,

$$k_d(a-x_e) = k_i x_e \quad (19-29)$$

Notemos que x_e representa tanto el número de moles de B que sean formado o el número de moles de A que se han transformado.

De las ecuaciones (19-287) y (19-29) se deduce

$$\frac{dx}{d\tau} = k_d(a-x) - \frac{k_d x}{x_e}(a-x_e)$$

o

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_d a}{x_e}(x_e - x) \quad (19-30)$$

La integración de la ecuación (19-30) da

$$\frac{k_d a}{x_e} = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (19-31)$$

Si la constante de la reacción inversa es nula ($k_i = 0$), la reacción no es de equilibrio y todo el reactivo puede transformarse en producto ($x_e = a$). De este modo la ecuación (19-31) se convierte en la (19-6) que corresponde a una ecuación de primer orden no equilibrada.

19.16.- Reacciones paralelas.

Bajo este nombre se agrupan todos aquellos procesos en los cuales se verifican dos o más reacciones simultáneas y en el mismo sentido. Entre las diversas posibilidades, consideraremos el caso en que los mismos reactivos pueden reaccionar según dos esquemas diferentes para dar productos distintos, tal sería el caso de la halogenación de algún hidrocarburo en fase gaseosa que puede originar dos isómeros de posición. Representaremos este caso mediante las ecuaciones generales



A fin de no complicar demasiado los desarrollos, supondremos que inicialmente no hay productos de la reacción y los reactivos A y B se encuentran en proporciones estequiométricas. Llamaremos a a la concentración inicial de A o de B, x a la cantidad de reactivo por unidad de volumen que

ha desaparecido al cabo de un cierto tiempo τ , y a la cantidad de producto C que se ha formado por unidad de volumen en ese lapso y z a la cantidad de producto D que se ha formado por unidad de volumen en ese intervalo. Las velocidades con que se forman los productos son

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(a-x)^n$$

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2(a-x)^m$$

donde k_1 y k_2 son las respectivas constantes de velocidad y n y m los respectivos órdenes de reacción.

La velocidad con la que se consume cualquiera de los reactivos será

$$-\frac{d}{d\tau}(a-x) = k_1(a-x)^n + k_2(a-x)^m \quad (19-32)$$

el caso más sencillo es aquel en el que las dos reacciones son del mismo orden, es decir, $n = m$. En este caso se verifica

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2}$$

de donde

$$\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} \quad (19-33)$$

o sea, las cantidades de productos formados son proporcionales a las respectivas constantes de velocidad. Además

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(a-x)^n$$

que es fácilmente integrable, dando para $n = 1$

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (19-34)$$

y para $n = 2$

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (19-35)$$

La desaparición de reactivo sigue una cinética análoga a la de una reacción del mismo orden cuya constante de velocidad fuese igual a la suma de las constantes de las reacciones paralelas.

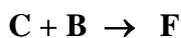
Cuando $n \neq m$ la integración de la (19 – 32) también es posible, aunque la solución es más complicada.

19.17.- Reacciones consecutivas.

Se incluyen dentro de esta denominación todos los procesos en los que el producto de una reacción actúa como reactante de otra posterior. Debemos diferenciar la reacciones del tipo



de las del tipo



Estas últimas se llaman reacciones *consecutivas competitivas*, mientras las del primer grupo se llaman reacciones *consecutivas no competitivas*.

Las reacciones consecutivas no competitivas pueden dar lugar a ecuaciones de gran complicación. El caso más sencillo es aquel en el que hay dos procesos consecutivos de primer orden en donde las velocidades no difieren mucho



Supongamos que el volumen del sistema se mantiene constante, que la concentración inicial de A es a y que las concentraciones iniciales de B y C son cero. Llamando $a - x$, y y z , respectivamente, a las concentraciones instantáneas, se verifica en todo momento que

$$y = x - z \quad (19 - 36)$$

la desaparición de A sigue una cinética de primer orden para la cual

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}$$

de donde

$$a - x = a \exp(-k_1 \tau) \quad (19 - 37)$$

A su vez, la concentración de C varía según

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2 y \quad (19 - 38)$$

y la concentración de B, varía según

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2y \quad (19 - 39)$$

la integración de esta ecuación diferencial nos lleva a

$$y = \frac{ak_1[\exp(-k_1\tau) - \exp(-k_2\tau)]}{k_2 - k_1} \quad (19 - 40)$$

$$z = \frac{a[k_1 - k_2 + k_2 \exp(-k_1\tau) - k_1 \exp(-k_2\tau)]}{k_1 - k_2} \quad (19 - 41)$$

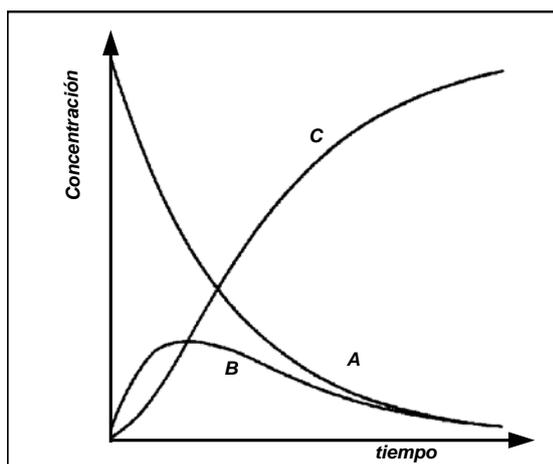


Figura 19.2. Relaciones concentración - tiempo para reacciones sucesivas $A \rightarrow B \rightarrow C$

En el gráfico de la Figura 19.2. se representan los valores de las concentraciones A, B y C en función del tiempo. Puede observarse que la concentración del producto intermedio pasa por un máximo para luego ir disminuyendo. Esto tiene gran importancia cuando el producto que se quiere obtener es el intermedio y evitar que se transforme en C. A partir de las curvas se puede encontrar el tiempo óptimo para obtener el mayor rendimiento en esa sustancia. La concentración máxima del producto intermedio está dada por la fórmula

$$y_{max} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2/(k_2 - k_1)}$$

y esa concentración se alcanza en el tiempo

$$\tau_{max} = \ln \frac{k_2 / k_1}{k_2 - k_1} \quad (19 - 42)$$

Si la primera etapa es mucho más lenta que la segunda, será $k_2 \gg k_1$ y la (19 - 41) se reduce a

$$z = a[1 - \exp(-k_1\tau)]$$

que establece que el proceso global equivale a una reacción de primer orden. Si, por el contrario, $k_1 \gg k_2$ la concentración de C viene dada por

$$z = a[1 - \exp(-k_2\tau)]$$

En ambos casos es la reacción más lenta la que determina la velocidad de formación del producto final. Esta deducción es aplicable a toda clase de reacciones consecutivas.

Cuando los procesos consecutivos son de órdenes superiores al primero o intervienen reacciones de equilibrio, se obtienen expresiones más complicadas y, en muchos casos, las ecuaciones diferenciales carecen de solución exacta.

Para reacciones consecutivas competitivas el tratamiento matemático es aún más complicado.

19.18.- Reacciones en cadena.

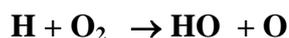
Un caso particular de reacciones consecutivas son las llamadas reacciones en cadena. En ellas, uno de los productos, intermedios es siempre un radical libre. Recordemos que un radical libre es un átomo o grupo atómico que tiene un electrón desapareado. Los radicales libres son altamente reactivos, interactuando con moléculas u otros radicales libres para aparear su electrón célibe, por eso se los llama *portadores de cadena*.

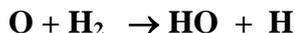
La formación de radicales libres se efectúa por acción de calor, por radiación electromagnética de un intervalo de longitudes de onda apropiado – en algunos casos basta la luz visible, en otros se requiere luz UV y en otros se requieren radiaciones de frecuencias mayores – o por efecto de la presión. El proceso de reacción en cadena tiene tres estadios definidos. El primero se llama *iniciación*, y es aquel en que se forman los primeros radicales libres. El segundo estadio se llama *propagación* y se caracteriza por la interacción entre un radical libre con una molécula generando un radical libre de otra especie. El tercer estadio se denomina *terminación* y en él se verifica la unión de dos radicales libres entre sí.

Las reacciones en cadena se suelen clasificar en reacciones de cadena ramificada y de cadena no ramificada según que, a medida que la reacción progresa el número de portadores aumenta incesantemente o permanece constante. Un ejemplo típico de reacción en cadena ramificada lo constituye la síntesis del H₂O. Si la reacción se inicia por encima de los 700 K o a 550 K y 100 hPa



Los radicales libres HO reaccionan con las moléculas de hidrógeno formando H₂O y radicales libres hidrógeno, los que disocian nuevas moléculas de O₂, haciendo progresar cíclicamente la reacción

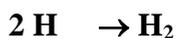
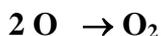




.....

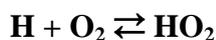
La reacción continúa mientras haya radicales libres de especies distintas y termina o cuando se combinan todas las moléculas de oxígeno con las de hidrógeno o cuando se combinan átomos iguales regenerando a los reactantes

Terminación



La reacción de propagación es exotérmica y rápida, notemos que en esta etapa se forman dos radicales a partir de uno, por ello recibe el nombre de reacción de cadena ramificada. Si la velocidad de ramificación es mayor que la velocidad de terminación, el número de radicales libres aumenta exponencialmente con el tiempo y el resultado es una explosión.

La explosión en las reacciones de cadena ramificada provocó desde principios del siglo XX la curiosidad de los científicos. N. Semenov en 1927 y C.N. Hinshelwood en 1928, demostraron que la explosión en este tipo de reacciones, ocurre solamente en determinados intervalos de presiones. En el ejemplo que hemos comentado, para un intervalo de temperaturas dado, un incremento de la presión va acompañado por un aumento en la velocidad de la reacción, como podría esperarse a partir de consideraciones cinéticas. Sin embargo, a partir de cierta presión, la reacción se hace bruscamente explosiva, tal como la hemos descrito. El carácter explosivo subsiste ante nuevos incrementos de presión pero, curiosamente, a partir de un valor dado de la presión la reacción deja de ser explosiva y transcurre en condiciones controladas. Si se sigue aumentando la presión, se llega hasta un nuevo valor a partir del cual la reacción vuelve a ser explosiva. La existencia de tales intervalos de presión para los que la reacción es explosiva se explica actualmente sobre la base de la interacción de las paredes del recipiente en el cual la reacción transcurre y los radicales libres. A bajas presiones los transportadores de cadena llegan hasta la pared del recipiente donde aparean sus electrones célibes con las partículas del mismo. De esta manera la cadena se va cortando y la reacción transcurre con velocidad mensurable. A partir de cierto valor de la presión, la velocidad de formación de los portadores supera a la velocidad con la que los mismos se anulan en las paredes. La velocidad de la reacción aumenta enormemente provocando la explosión. Este constituye el límite inferior del intervalo de explosión. Un subsiguiente incremento de la presión favorece el choque de las partículas en el gas hasta que, a una presión dada, la reacción deja de ser explosiva y comienza a ocurrir en régimen estacionario. Esto se debe a que comienzan a cobrar importancia reacciones secundarias del tipo

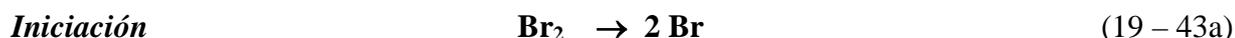


que forman radicales libres poco reactivos. En el límite superior del intervalo explosivo, la velocidad con la cual los transportadores de cadena se aparean entre sí se hace igual a la velocidad con la cual se forman. El nuevo intervalo estacionario tiene un límite superior a partir del cual estos productos secundarios se descomponen generando más portadores activos

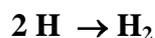
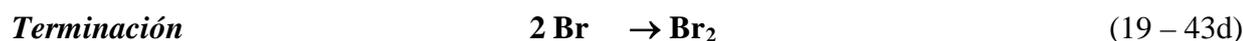


y la reacción vuelve a ocurrir en forma descontrolada.

En las reacciones de *cadena no ramificada*, el número de portadores de cadena permanece estacionario. Un ejemplo típico lo constituye la síntesis del bromuro de hidrógeno. La reacción se inicia por acción de la luz UV.



.....



En 1901 Max Bodenstein y Samuel Colville Lind¹⁶⁶ encontraron empíricamente la ecuación de velocidad para esta reacción. Su expresión fue

$$\frac{d}{d\tau} [\text{HBr}] = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{m[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (19 - 44)$$

donde k y m son constantes. La presencia en el denominador del cociente $[\text{HBr}] / [\text{Br}_2]$ implica que la presencia de producto disminuye la velocidad de la reacción, es decir, actúa como *inhibidor*. Esa inhibición disminuye si la concentración de Br_2 es alta. La interpretación teórica de la ecuación fue desarrollada independientemente en 1919 por J.A. Christiansen¹⁶⁷, Karl Ferdinand Herzfeld¹⁶⁸ y Michael Polanyi. La reacción se inicia con la reacción (42 a) y el HBr se forma en las reacciones (42 b) y (42 c) y se elimina mediante la reacción (42 e).

Por lo tanto, la variación de la concentración de HBr con el tiempo estará dada por

$$\frac{d}{d\tau} [\text{HBr}] = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_3[\text{H}][\text{HBr}] \quad (19 - 45)$$

¹⁶⁶ Publicado en *Z. Physik. Ch.* **57**, 168 (1907)

¹⁶⁷ J. A. Christiansen, "On the reaction Between Hydrogen and Bromine", *Det. Kgl. Danske Vibenslabernes Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser*, **1**, 14, 1919.

¹⁶⁸ K.F. Herzfeld: *Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen*. *Annalen der Physik*, vol. 364, Issue 15, pp.635-667.

En esta ecuación se incluyen las concentraciones de radicales libres H y Br, algo bastante difícil de medir. Por ello deben expresarse sus concentraciones en función de las concentraciones de especies moleculares, como el H₂, Br₂ o HBr. Dado que las concentraciones de los radicales libres son muy pequeñas y que la reacción no muestra ser de cadena ramificada, es válido suponer que la concentración de esos radicales no varían con el tiempo, es decir, se consumen a la misma velocidad que se forman. Si observamos las reacciones (19 – 43) la formación de los átomos de bromo e hidrógeno son

$$\frac{d}{d\tau}[\text{Br}] = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{Br}]^2 + k_5[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d}{d\tau}[\text{H}] = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_5[\text{H}][\text{HBr}]$$

Las condiciones de estado estacionario son $d[\text{Br}]/d\tau = 0$ y $d[\text{H}]/d\tau = 0$. Por lo tanto, igualando a cero los primeros miembros de las ecuaciones anteriores y sumando los segundos miembros, encontramos

$$2k_1[\text{Br}_2] - 2k_4[\text{Br}]^2 = 0$$

de donde
$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (19 - 46)$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} \quad (19 - 47)$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (19 – 45) se llega a

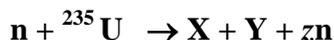
$$\frac{d}{d\tau}[\text{HBr}] = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_5[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} \quad (19 - 48)$$

que tiene la misma forma que la ecuación empírica de Bodenstein y Lind.

19.19.- Fisión nuclear.

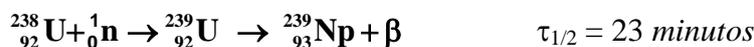
El proceso de explosión de una bomba “atómica” es un proceso cinético parecido al de la reacción entre H₂ y O₂ aunque algo más simple.

Si un núcleo de ²³⁵U absorbe un neutrón térmico, se divide formando dos núclidos y libera varios neutrones. El fenómeno va acompañado por una disminución de la masa total que se traduce en la liberación de una cantidad equivalente de energía. Ese proceso de fisión puede expresarse como



donde los núclidos X e Y son los productos de la fisión y z es el número de neutrones liberados que oscila, en promedio, entre 2 y 3. Si la masa y la forma del ${}^{235}\text{U}$ están por debajo de ciertos valores que se llaman "críticos" los neutrones se dispersan e interactúan con algún otro material, antes de chocar con otros núcleos de uranio. A partir de los valores críticos, la proporción de choques entre los neutrones y los átomos de uranio es tal que el número de neutrones producidos por la ramificación convierten a la reacción en explosiva. En los reactores nucleares, el proceso de fisión se realiza en forma controlada. En este caso, barras de ${}^{238}\text{U}$ enriquecido con ${}^{235}\text{U}$ se montan en una estructura con un moderador, que puede ser grafito o D_2O . El moderador hace que los neutrones emitidos a altas velocidades por el ${}^{235}\text{U}$ se transformen en neutrones "térmicos". Estos neutrones "térmicos" pueden seguir tres caminos: algunos prosiguen la cadena produciendo la fisión de otros átomos de ${}^{235}\text{U}$, otros son capturados por átomos de ${}^{238}\text{U}$ y el resto es absorbido por las barras de control de reactor. El flujo de neutrones en el reactor es controlado constantemente, pudiéndose reducir o aumentar moviendo las barras de control hacia el interior o el exterior de la pila. Así se logra un flujo de neutrones apropiado para mantener la reacción en cadena a una velocidad moderada, pero absorbiendo los suficientes neutrones como para evitar la explosión.

Los átomos de ${}^{238}\text{U}$ al absorber neutrones térmicos se desintegran formando neptunio y plutonio según



El plutonio producido puede contribuir a la reacción en cadena debido a que es fisionable mediante neutrones térmicos.

19.20.- Reacciones homogéneas en fase líquida.

Las ecuaciones empíricas de velocidad que se determinan en medios líquidos homogéneos son similares a las que se obtienen en fase gaseosa. Sin embargo debe hacerse una distinción entre aquellas reacciones en las cuales el solvente es inerte respecto de las sustancias actuantes y aquellas en las que el solvente interviene como reactante o como producto. En el primer caso, el solvente solo sirve de medio para mantener a reactantes y productos en una sola fase. En este tipos de reacciones, los valores de las velocidades parecen ser más elevados que los que se dan en fase gaseosa. Esto se debe a que, usualmente, las soluciones líquidas son mucho más concentradas que las gaseosas. Mientras que en condiciones ambientales las concentraciones de los gases son del orden de 10^{-4} moles/litro, cuando se trabaja con soluciones líquidas se emplean concentraciones del orden de 10^{-1} a 10^{-2} moles por litro. Esto resulta en velocidades mayores, aunque las velocidades específicas tengan valores menores, que en el caso de los gases. A partir de la década de 1950, se perfeccionaran

en las que a y b son constantes características de una reacción dada.

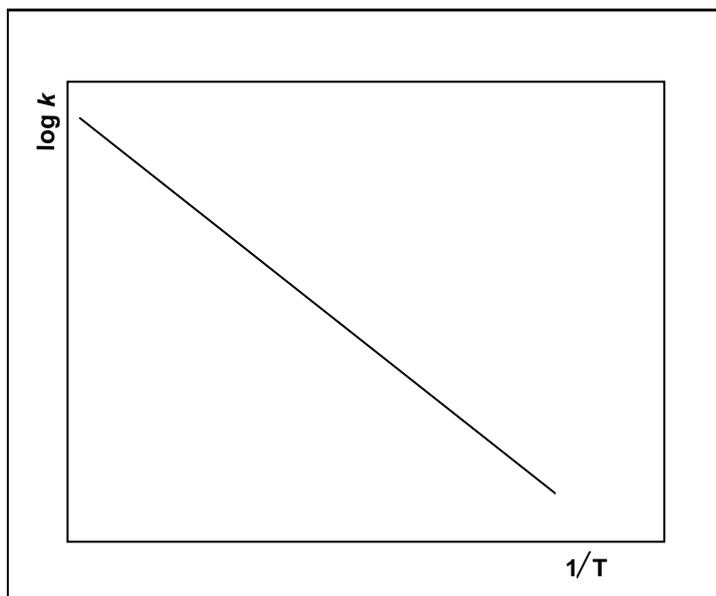


Figura 19.3. Representación gráfica de velocidad específica en función de la inversa de la temperatura absoluta.

En 1889, Svante Arrhenius propuso la ecuación

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (19 - 50)$$

en la que la constante A se denomina *factor de frecuencia* y E se llama *energía de activación* de la reacción.

Comparando la ecuación (19 - 50) con la (19 - 49) se encuentra que

$$a = \log A \quad \text{y} \quad b = \frac{E}{2,303R}$$

de manera que la energía de activación de la reacción puede evaluarse a partir de la pendiente de la curva $\log k = f(1/T)$ o, simplemente, calculando dos velocidades específicas k_1 y k_2 a dos temperaturas T_1 y T_2 y despejando E de la ecuación

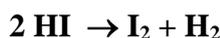
$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (19 - 51)$$

Consideremos una reacción que ocurra en fase gaseosa. Tomemos por caso, que la reacción sea de segundo orden y del tipo



La teoría cinética de los gases suministra un método para evaluar el número de choques por unidad de tiempo promedio entre las moléculas de X e Y a una cierta presión p y temperatura T . Así, por ejemplo se ha calculado que el número de choques entre moléculas de yoduro de hidrógeno a 551 K cuando su concentración es 1 mol/litro y su diámetro de choque es $3,5 \times 10^{-10} m$, es $1,0 \times$

10^{31} por cm^3 y por segundo. Sin embargo, cuando se determina la velocidad de reacción para el proceso



en las mismas condiciones se encuentra que el número de moléculas que se disocian es de sólo $2,0 \times 10^{14}$ por cm^3 y por segundo. Esto significa que sólo un choque por cada 10^{17} es capaz de producir la disociación del HI.

Además, siendo el número de choques proporcional a la velocidad cuadrática media y, por consiguiente a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta, un incremento de temperaturas de 556 K a 566 K aumentará el número de choques en un factor $(566/556)^{1/2}$, es decir, alrededor del 1%. Sin embargo, la velocidad de disociación del HI por ese aumento de temperaturas se incrementa en más de un 200 %.

Para poder explicar estos hechos experimentales, se postula que cuando chocan dos moléculas, la reacción se produce solo si poseen energía que superen cierto valor; todo choque entre moléculas que tengan energías inferiores a ese valor umbral, son ineficaces y no conducen a reacción alguna. La energía mínima que las moléculas deben adquirir para poder reaccionar cuando chocan, puede considerarse, en primera aproximación, igual a la energía de activación E . Ya hemos visto que no todas las moléculas de un gas que se encuentra a una determinada temperatura tienen la misma velocidad. Por lo tanto, habrá siempre algunas moléculas cuyas velocidades exceden el valor medio y, consecuentemente, sus energías exceden también el valor medio. La fracción del total de moléculas que superan el valor medio de la energía es muy pequeña, lo que explica por qué solo una pequeña fracción de choques son efectivos para producir la reacción. A medida que aumenta la temperatura, si bien el número de choques no aumenta mucho, se incrementa notablemente el número de moléculas cuya energía tienen, al menos, la energía requerida para reaccionar.

Si las moléculas X e Y que intervienen en la reacción del ejemplo pudieran tratarse como esferas rígidas, poseyendo solamente energía cinética de traslación, la energía de activación se reduciría a esa energía de traslación a lo largo de la dirección en que chocan las moléculas. En ese caso, el número N_E del total de las N moléculas que tienen energía de activación E viene dada por una distribución de Boltzmann

$$\frac{N_E}{N} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (19 - 52)$$

Si E es, por ejemplo, 50 kcal y $T = 550 \text{ K}$ la fracción es $1,350 \times 10^{-20}$. En cambio si $T = 560 \text{ K}$, la fracción es $3,055 \times 10^{-20}$ lo que implica que ese aumento de 10 K aumenta el número de moléculas que alcanzan la energía de activación en un 126,3%. Si llamamos z al número de choques, resulta que

$$z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (19 - 53)$$

es el número de choques efectivos. Comparando esta expresión con la ecuación de Arrhenius se observa que el factor de frecuencia equivale al número de choques. Se ha verificado esta teoría para el

caso de la disociación del HI y otras reacciones en fase gaseosa de primer orden, o de moléculas sencillas, encontrándose bastante concordancia con los resultados experimentales. Para otros casos, como la combinación de dos moléculas de etileno, la discrepancia entre los valores experimentales de velocidad y los teóricos es muy grande. Estas discrepancias son tanto mayores cuanto más compleja es la estructura molecular, y esto se debe a la suposición inicial de que los choques moleculares son perfectamente elásticos (esferas rígidas) y que la energía de las moléculas es solo cinética de traslación.

19.22.- Velocidad de reacción y teoría del complejo activado.

Las moléculas que son estables a una determinada temperatura tienen una energía potencial que es un mínimo compatible con su estructura. Al producirse la reacción química las partículas adquieren la configuración de producto, que corresponden a otro mínimo de energía potencial. En algún momento entre estos dos mínimos tiene que haber un máximo de energía potencial correspondiente a una configuración atómica que los reactantes deben adquirir durante la transformación química. En caso de no existir ese máximo, en todo choque, se produciría reacción, es decir, todos los choques serán efectivos.

El proceso se esquematiza en las Figuras 19.4. y 19.5. Para superar esa barrera energética los reactantes requieren una energía adicional E_a *energía de activación*. Esa energía de activación debe ser alcanzada por las sustancias reaccionantes independientemente del hecho que la reacción sea exotérmica o endotérmica.

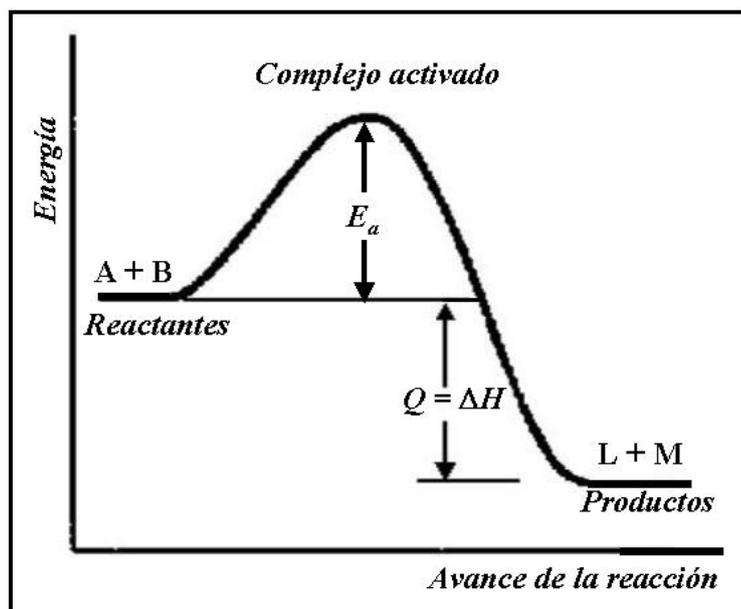


Figura 19.4. Variación de la energía potencial de las moléculas de sustancias reaccionantes cuando experimentan una reacción exotérmica

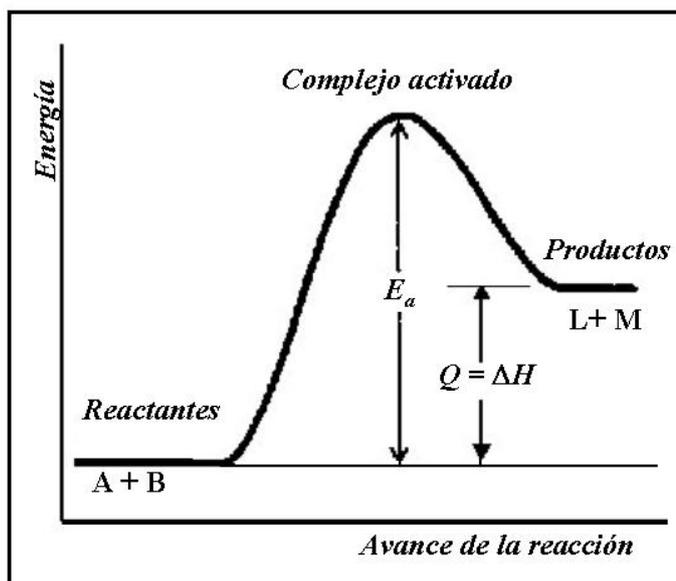
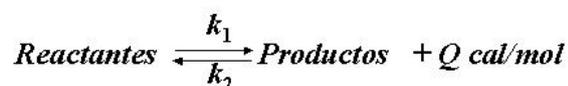


Figura 19.5. Variación de la energía potencial de las moléculas de sustancias reaccionantes cuando experimentan una reacción endotérmica

Para un proceso general del tipo



Si la reacción transcurre en un sistema cerrado que se mantiene a presión constante, al alcanzarse el equilibrio la relación entre las concentraciones (en rigor, las actividades) de productos y reactantes será constante

$$\frac{[\text{Productos}]_{\text{equil}}}{[\text{Reactantes}]_{\text{equil}}} = \frac{k_1}{k_2} = K'_c \cong K_a \quad (19 - 54)$$

El calor Q intercambiado con el entorno viene dado por la diferencia de las energías de activación de las reacciones directa e inversa. Si llamamos E_1 a la energía de activación de la reacción directa ($A + B \rightarrow L + M$) y E_2 a la energía de activación de la reacción inversa ($L + M \rightarrow A + B$), resulta que $E_2 - E_1 = Q$ da directamente la variación de entalpía ΔH asociada al proceso.

Por otra parte, la variación de K_a con la temperatura viene dada por la ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

expresión en la que ΔH^0 es la variación de entalpía en condiciones estándar (25°C y todas las sustancias actuantes en sus estados estándar)

Sustituyendo K_a de la ecuación (51) y reemplazando ΔH por $E_2 - E_1$

$$\frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} = \frac{E_2 - E_1}{RT^2}$$

o sea

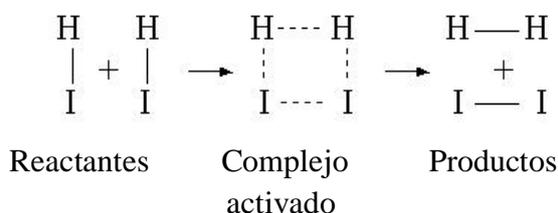
$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + J$$

y

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + J$$

expresiones del mismo tipo que la ecuación de Arrhenius.

Uno de los aspectos más importantes de estas consideraciones teóricas es el de la formación de un intermediario entre reactantes y productos cuando chocan las moléculas que alcanzan la energía de activación. Ese intermediario recibe el nombre de *complejo activado* o *estado activado* y difiere de reactantes y productos en que tiene una existencia transitoria y se descompone a una velocidad definida dando los productos de la reacción. Por caso, para la descomposición del HI en fase gaseosa, la formación del complejo activado se puede representar de la siguiente manera



Aun en las reacciones de primer orden, en las que interviene una sola molécula, en cada etapa, se requiere que se produzca alguna redistribución de los átomos de la molécula y de la energía para que se forme el complejo activado, como paso previo a la formación de productos. Sobre la base de la teoría del complejo activado:

La energía de activación de una reacción se define como la energía adicional que deben adquirir las partículas de reactantes para formar el complejo activado de la reacción

Dicho de otra manera, la energía de activación es la diferencia entre la energía del complejo activado y la de los reactantes.

19.23.- Reacciones en soluciones de electrolitos. Efecto salino.

En 1924 Johannes Nicolaus Brønsted y Niels Bjerrum propusieron una teoría en la que se incorpora el concepto de complejo activado para las reacciones en soluciones de electrolitos.

Consideremos dos especies químicas, X e Y, en solución de las cuales al menos una es electrolito. Según esta teoría la reacción involucra, en primer lugar, la formación de un complejo activado Z que posteriormente dará lugar a los productos.



La velocidad con que se forman los productos será proporcional a la concentración de complejo activado Z

$$\text{velocidad} = k_z c_z \quad (19 - 55)$$

En un instante dado, el complejo activado está en equilibrio con los reactantes X e Y. Por lo tanto podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio

$$K_a = \frac{c_z \gamma_z}{c_x c_y \gamma_x \gamma_y} \quad (19 - 56)$$

donde se requiere incluir los coeficientes de actividad ya que hay electrolitos presentes.

Eliminado c_z de las ecuaciones (19 - 55) y (19 - 56)

$$\text{velocidad} = \left(k_0 \frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) c_x c_y \quad (19 - 57)$$

en la que $k_0 = k_z K_a$

Como para una reacción de primer orden en X y primer orden en Y, la velocidad es

$$\text{velocidad} = k c_x c_y \quad (19 - 58)$$

La velocidad específica que se obtiene experimentalmente k será

$$k = k_0 \frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z}$$

y, tomando logaritmos

$$\log \frac{k}{k_0} = \log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) \quad (19 - 59)$$

Para soluciones medianamente diluidas, la variación de los coeficientes de actividad con la fuerza iónica del medio viene dada por la ecuación de Debye Hückel, suponiendo que la temperatura es 25 °C

$$\log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) = -0,509 (z_x^2 + z_y^2 - z_z^2) \sqrt{I} \quad (19 - 60)$$

donde z_X , z_Y y z_Z son las cargas de X, Y, y Z, respectivamente.

I es la fuerza iónica del electrolito en la escala de molalidades o simplemente fuerza iónica que refleja, de alguna manera el efecto que producen los distintos iones presentes en una solución de molalidad estequiométrica conocida. La fuerza iónica (I) de un electrolito se define por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_n z_n^2) \quad (19-61)$$

donde m_i es la concentración molal estequiométrica de la especie iónica i y z es el valor numérico de su carga eléctrica.

Dado que $z_Z = z_X + z_Y$, con los signos apropiados incluidos, la ecuación (57) se reduce a

$$\log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) = -1,018 z_X z_Y \sqrt{I}$$

y la (19-59) se transforma en

$$\log \frac{k}{k_0} = -1,018 z_X z_Y \sqrt{I} \quad (19-62)$$

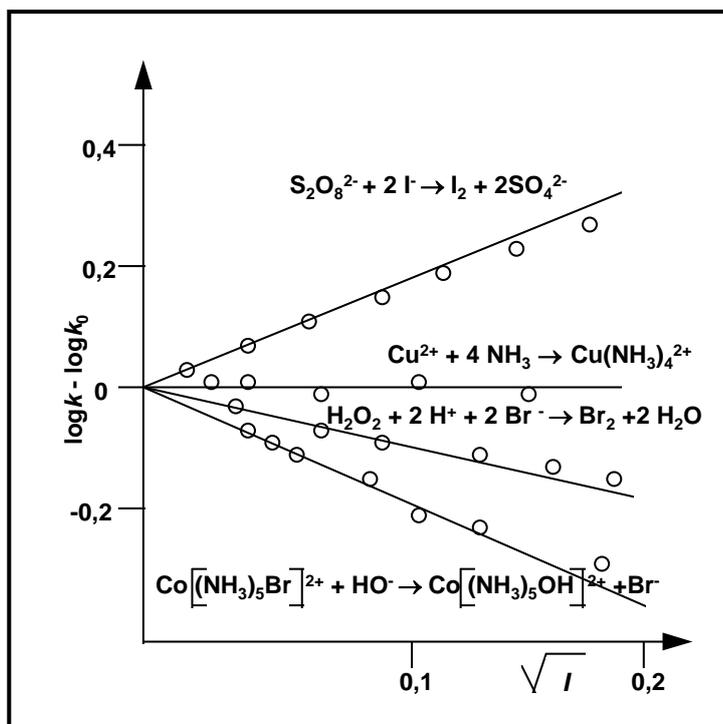


Figura 19.6. Dependencia de las velocidades de reacción con la fuerza iónica del medio.

Si se determina experimentalmente el valor de k para la reacción entre X e Y, en presencia de un electrolito inerte, a varias fuerzas iónicas, la representación gráfica de $\log(k/k_0)$ en función de la raíz cuadrada de μ a 25 °C se obtendrá una línea recta con pendiente $-1,018 z_X z_Y$, especialmente si las soluciones son diluidas. Notemos el hecho de que la constante de velocidad específica k aumente o disminuya con la fuerza iónica depende de que las cargas de X e Y sean del mismo signo o signo

contrario. Si X o Y es una molécula neutra, su carga es cero y k será independiente de la fuerza iónica. En la Figura 19.6. se representan las curvas correspondientes a distintas reacciones en soluciones diluidas

19.24.- Catálisis.

La palabra *catálisis* se emplea para indicar todos aquellos procesos en los cuales la velocidad de una reacción es modificada por un material que, a la finalización del proceso, permanece químicamente inalterado. El material que provoca la variación en la velocidad de reacción se llama *catalizador* aunque a veces se reserva esta denominación para los materiales que *incrementan* la velocidad de reacción, empleándose el término *inhibidor* para aquellos que la disminuyen.

El proceso de catálisis presenta las siguientes características:

El catalizador permanece químicamente inalterado al cabo de la reacción, aunque cuando es un material sólido que cataliza reacciones en medios fluidos suele sufrir alteraciones físicas.

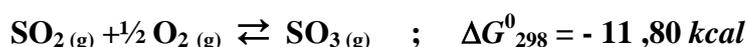
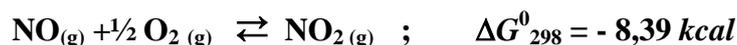
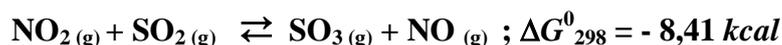
En la mayor parte de los casos, se requiere una pequeña cantidad de catalizador para producir cantidades importantes de productos.

En las reacciones reversibles, el catalizador no afecta la posición de equilibrio.

El catalizador no inicia la reacción química, solo modifica la velocidad con la que esta ocurre.

Se admite actualmente que el papel del catalizador consiste en suministrar un mecanismo de reacción en cadena, en el que el catalizador toma parte regenerándose en cada ciclo, de modo que al final del proceso aparece en igual cantidad que al principio.

Como ejemplo clásico de catálisis positiva homogénea tenemos la oxidación de SO_2 a SO_3 en presencia de óxidos de nitrógeno, por medio del ciclo

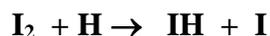


Para que este proceso sea más rápido ha de tener una energía de activación menor que la del proceso directo. La presencia del catalizador no altera las condiciones termodinámicas del proceso global, y en consecuencia este se verifica con los mismos efectos térmicos que en ausencia del catalizador. Tampoco se produce desplazamiento del equilibrio en las reacciones reversibles, puesto que ΔG permanece inalterado.

Como la constante de equilibrio no es alterada por la presencia del catalizador y dicha constante es también la razón de las constantes cinéticas, deducimos que el catalizador modifica por igual las velocidades de las reacciones directa e inversa.

No podemos considerar como catalizadores a sustancias como el ácido sulfúrico concentrado que se introduce en muchos sistemas reaccionantes en química orgánica para eliminar el agua producida en la reacción, puesto que la eliminación de uno de los productos desplaza el equilibrio del sistema. De hecho, a medida que el ácido se diluye pierde su capacidad deshidratante y no puede favorecer la transformación de cantidades ilimitadas de reactivos; en cambio, un catalizador acelera la transformación de cantidades ilimitadas de reactivos, aunque en la práctica las pérdidas por arrastre, reacciones secundarias, envenenamiento, etc., obliguen a ir reponiéndolo con regularidad.

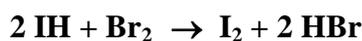
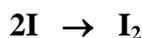
La catálisis negativa o inhibición se presenta en aquellos procesos en cadena en los que el catalizador bloquea algún producto intermedio. Por ejemplo, en la síntesis del HBr, que hemos visto, la presencia de yodo reduce la velocidad de reacción al eliminar átomos de hidrógeno según



que es un proceso muy rápido, mientras que la reacción



apenas tiene lugar y es endotérmica. El yodo se regenera a través de las reacciones



que originan cantidades estequiométricas de HBr, pero con mucho mayor lentitud que el proceso directo.

No se recurre a la utilización de catalizadores con el único fin de acelerar un proceso elemental. Con frecuencia, si las sustancias reaccionantes son capaces de seguir varios procesos paralelos o consecutivos, el empleo de un catalizador positivo adecuado favorece de tal modo la cinética de uno de ellos que resultan despreciables los efectos de los demás. Análogamente, el empleo de catalizadores negativos (inhibidores) reduce a proporciones insignificantes el efecto de las reacciones indeseables en multitud de procesos.

19.25.- Catálisis enzimática.

Las enzimas son proteínas que actúan como catalizadores en los procesos biológicos. Dada la diversidad de procesos biológicos y la alta especificidad que tienen muchas enzimas, los mecanismos de algunos tipos de catálisis enzimática aún están en estudio. El caso más simple que se ha estudiado es aquel donde la enzima actúa sobre un sólo sustrato, como podría ser la hidrólisis de un éster. En este caso, la dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de sustrato se refleja en una curva característica con la que muestra la Figura 19.7. Para bajas concentraciones de sustrato, la dependencia es lineal lo que se correspondería con una cinética de primer orden, pero

para concentraciones altas, la velocidad de la reacción se hace independiente de la concentración de sustrato, lo que indicaría una cinética de orden cero.

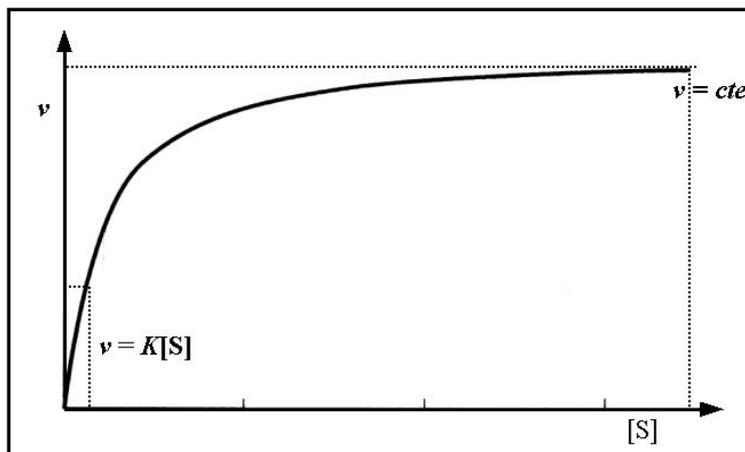
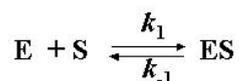
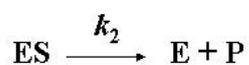


Figura 19.7. Representación gráfica típica de la velocidad de reacción enzimática en función de la concentración de sustrato [S]

Este tipo de comportamiento fue explicado en 1913 por el Dr. Leonor Michaelis y su colaboradora Maud Menten sobre la base de un mecanismo que implica la formación de un complejo enzima – sustrato intermedio. Llamando E a la concentración de enzima, S a la de sustrato y ES a la del complejo mencionado, la primera etapa de ese mecanismo puede representarse



Una vez formado el complejo, la enzima transforma al sustrato dando lugar a la formación de un producto P.



En general, la concentración de sustrato es mucho mayor que la concentración de enzima, de modo que si toda la enzima formase parte del complejo, podríamos hacer dos suposiciones; que la concentración de sustrato en la reacción no difiere mucho de su concentración inicial y que la velocidad de transformación del sustrato es lo suficientemente lenta como para escribir

$$\frac{dS}{d\tau} \cong 0$$

La formación del complejo enzima sustrato no es un proceso irreversible, parte del complejo regenera a los reactantes y parte se transforma en producto, de modo que la ecuación cinética para el sustrato es

$$\frac{dS}{d\tau} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \cong 0 \quad (19 - 63)$$

La suma de la concentración de enzima libre [E] y de complejo [ES] nos da la concentración total de enzima [E]₀, es decir

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (19 - 64)$$

Suponiendo que el miembro de la derecha de la (60) es efectivamente 0, podemos despejar [E] de la (19 - 63) y obtener [E]₀

$$[E]_0 = \frac{[ES](k_{-1} + k_2)}{k_1[S]} + [ES] = [ES] \left(\frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1[S]} + 1 \right)$$

de aquí resulta que

$$[ES] = \frac{[E]_0 k_1 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (19 - 65)$$

como la velocidad de formación de producto P es

$$v = k_2 [ES]$$

encontramos que

$$v = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (19 - 66)$$

dividiendo numerador y denominador del segundo miembro de la (61) por k_1

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

como la concentración total de enzima es constante, podremos llamar al producto $k_2 [E]_0 = V$ y haciendo $(k_{-1} + k_2) / k_1 = K_m$

$$v = \frac{V[S]}{K_m + [S]} \quad (19 - 67)$$

K_m recibe el nombre de *constante de Michaelis*, y la ecuación (62) se conoce como *ecuación de Michaelis - Menten*.

Hay dos casos límites que son de interés. Cuando la concentración de sustrato es mucho mayor que la constante de Michaelis, K_m es despreciable frente a [S] y la velocidad de reacción se hace igual a V , es decir, se torna constante (cinética de orden cero). El otro caso es cuando la concentración de sustrato es mucho menor que la constante de Michaelis. Aquí $K_m + [S] \cong K_m$ lo que implica que v se vuelve proporcional a [S] (cinética de primer orden).

Notemos que cuando $[S] = K_m$

$$v = \frac{V}{2}$$

Por lo tanto, la constante de Michaelis representa a la concentración de sustrato para la cual, la velocidad de la reacción es igual a la mitad de la velocidad máxima.

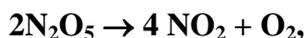
Es importante notar que, hay otros mecanismos, distintos al que hemos usado que también cumplen con la ecuación de Michaelis Menten. En consecuencia, encontrar una cinética que se ajuste a esta ecuación no implica que el mecanismo sea tan sencillo como el que ejemplificamos.

Bibliografía

- Ashmore, P. G., (1963):** *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*. Butterworth. London.
- Benson, S.W., (1965):** *The Foundations of Chemical Kinetics*. McGraw-Hill. New York.
- Espenson, J.H., (1995):** *The Kinetics and Reaction Mechanisms*. 2nd. edition. McGraw-Hill. New York.
- Jordan, P. C., (1979):** *Chemical Kinetics and Transport*. Plenum. New York.
- Katz, M., (2017):** *Temas de Química Física*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.
- Laidler, K. J., (1987):** *Chemical Kinetics* 3th. edition. Harper & Row. New York.
- Laidler, K. J.** Just what is a transition state? *J. Chemical Education*. **65**, 540-542, 1988.
- Logan, S.R., (2000):** *Fundamentos de Cinética Química*. Addison – Wesley Iberoamericana. Madrid.
- Murrell, J.N. – Bosanac, S. D., (1989):** *Introduction to the Theory of Molecular Collisions*. John Wiley & Sons. New York.
- Pilling, M.J – Seakins, P. W., (1995):** *Reaction Kinetics*. Oxford University Press. Oxford.

CUESTIONARIO

- 19.1. ¿Qué entiende por mecanismo de una reacción química?
- 19.2. ¿Que diferencia existe entre orden y molecularidad de una reacción?
- 19.3. ¿Qué factores influyen en la velocidad de una reacción determinada?
- 19.4. ¿A qué se llama vida media?
- 19.5. Hallar el valor de k para una reacción de orden n correspondiente a $nA \rightarrow \text{productos}$.
- 19.6. Resolver la (19 – 12)
- 19.7. A partir de la ecuación de velocidad (19 –13) deducir la expresión que de el período de semivida para una reacción de orden dos en la cual se parten de cantidades equimoleculares de ambas especies.
- 19.8. Resolver la ecuaciones (19 – 19)
- 19.9. Dada una reacción en fase gaseosa del tipo $3A \rightarrow P$ deducir la expresión que expresa el tiempo que demora la sustancia A en reducir su concentración a un tercio de la inicial.
- 19.10. Se mezclan 0,50 mol de un gas A con 0,25 mol de otro gas B a 80°C y 900 torr y comienza a formarse otro gas C. Transcurridos 15 min, manteniéndose constantes la presión total y la temperatura, la presión parcial de A ha disminuido en 32%. ¿Qué tiempo será necesario para que la presión parcial de C alcance los 500 torr?
- 19.11. Para la descomposición del pentóxido de dinitrógeno N_2O_5 , disuelto en en tetracloruro de carbono



se cuenta con los siguientes datos a 30°C

Concentración de reactivos	Velocidad de descomposición
$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/litro)	$-d[\text{N}_2\text{O}_5]/d\tau$ (mol/litro. hora)
0,170	0,050
0,340	0,10
0,680	0,20

Escribir la ecuación de velocidad de la reacción. ¿Cuál es el orden de la reacción?
Calcular la constante de la reacción a 30°C .

Calcular la velocidad de descomposición a 30 °C en el instante en que la concentración de N_2O_5 es 0,540

19.12. Para la reacción



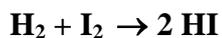
la velocidad de la reacción es de primer orden. Experimentalmente, se encuentra que a 303 K la concentración inicial de N_2O_5 se reduce a la mitad en 2,4 horas. Si se parte de 10 g, calcular cuantos gramos de N_2O_5 quedarán al cabo de 10 horas.

19.13. La descomposición del aldehído acético a 790 K bajo una presión parcial de 362 torr reduce la concentración inicial a la mitad en 410 segundos. En cambio, si la presión parcial inicial del acetaldehído es 170 torr, la vida media es de 880 segundos. Estime el orden aparente de la reacción.

19.14. Para la reacción $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; manteniendo constante la presión parcial del H_2 , se encuentra que $-dp/d\tau = 1,50 \text{ torr/s}$ cuando la presión parcial del NO es 350 torr y $-dp/d\tau = 0,25 \text{ torr/s}$ cuando la presión parcial de NO es 152 torr. Por otra parte, cuando la presión parcial del NO permanece constante, se encuentra que $-dp/d\tau = 1,60 \text{ torr/s}$ cuando la presión parcial del H_2 es 290 torr y $0,79 \text{ torr/s}$ cuando la presión parcial del H_2 es 147 torr. Determinar el orden de la reacción.

19.15. La descomposición del ácido fórmico sobre una superficie de oro sigue una cinética de primer orden, siendo $k = 5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 140 °C y $9,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 185 °C. Suponiendo aplicable la ecuación de Arrhenius, calcular la energía de activación aparente.

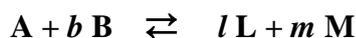
19.16. Sabiendo que la constante de velocidad para la descomposición del yoduro de hidrógeno gaseoso a 560 K y 1 atm es $1,237 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, que $A = 9,20 \times 10^{13} \text{ cal mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ y que el calor de formación del HI en esas condiciones es $-2,18 \text{ kcal/mol}$. Calcular la energía de activación para la reacción



RELOJES QUÍMICOS

A partir de la década de 1950, comenzó a estudiarse un tipo particular de reacciones llamadas *reacciones oscilantes* o también *relojes químicos*.

Sea una reacción general del tipo



que ocurre a presión y temperatura constante, la condición más general de equilibrio es que la variación de energía libre a ella asociada sea nula. En algunos casos, debido a limitaciones cinéticas, la aproximación al equilibrio es muy lenta pero, cualquiera sea la velocidad de la reacción, podemos afirmar que la reacción no tendrá lugar, en ningún caso, más allá del estado de equilibrio termodinámico. Por lo tanto, parece imposible que las concentraciones de **A** y **B** oscilen alrededor de los valores que corresponden al estado de equilibrio final. Pero esta limitación no es necesariamente aplicable a los *productos intermedios* de la reacción.

Es bastante común en los textos de Cinética Química que se emplee un llamado *principio del estado estacionario*¹⁶⁹:

La velocidad de cambio de concentración de un intermediario puede, con buena aproximación, igualarse a cero siempre que el intermediario se forme con lentitud y se transforme con rapidez.

En otros términos, cuando un intermediario **X** es tal que su concentración es *siempre* mucho menor que la de otros reactantes, al transformarse ni bien se forma, su concentración se puede considerar constante a lo largo de todo el proceso y $d[\mathbf{X}]/d\tau = 0$.

Supongamos que una reacción global



ocurre según el mecanismo

¹⁶⁹ Un "Principio es un enunciado indemostrable por sí, pero que se ratifica por el cumplimiento de todas sus consecuencias observacionales. Por lo tanto, convendría llamar a ese enunciado "*regla del estado estable*".



donde las etapas 1 y 2 son etapas autocatalizadas.

Las ecuaciones para la velocidad neta de formación de los productos intermedios **B** y **C** son

$$\frac{d}{d\tau} [\mathbf{B}] = k_1[\mathbf{A}][\mathbf{B}] - k_2[\mathbf{B}][\mathbf{C}] \quad (19 - 70)$$

$$\frac{d}{d\tau} [\mathbf{C}] = k_2[\mathbf{B}][\mathbf{C}] - k_3[\mathbf{C}] \quad (19 - 71)$$

Si empleásemos el tratamiento del estado estable, igualaríamos ambas ecuaciones a cero, con lo que obtendríamos

$$[\mathbf{C}]_{Est. estable} = \frac{k_1[\mathbf{A}]}{k_2} = q$$

$$[\mathbf{C}]_{Est. estable} = \frac{k_1[\mathbf{A}]}{k_2} = q \quad (19 - 72)$$

$$[\mathbf{B}]_{Est. estable} = \frac{k_3}{k_2} = p \quad (19 - 73)$$

Pero si suponemos que el tratamiento del estado estable no es aplicable aquí, al dividir la (19 - 72) por la (19 - 73) y reordenar obtendremos

$$\left(k_2 - \frac{k_3}{[\mathbf{B}]} \right) d[\mathbf{B}] = \left(\frac{k_1[\mathbf{A}]}{[\mathbf{C}]} - k_2 \right) d[\mathbf{C}] \quad (19 - 74)$$

cuya integración da

$$k_2[\mathbf{B}] - k_3 \ln [\mathbf{B}] - k_1[\mathbf{A}] \ln [\mathbf{C}] + k_2[\mathbf{C}] = K \quad (19 - 75)$$

donde **K** es una constante de integración.

Las concentraciones de **B** y **C** en el supuesto estado estacionario, ecuaciones (19- 72) y (19 - 73), dependen únicamente de k_1 , k_2 , k_3 y de la concentración de **A**. Estos valores son consistentes con los que resultan de aplicar la (19 - 75). Por ello debemos considerar que los valores de las concentraciones de **B** y **C** pueden ser

$$[\mathbf{B}] = p + x \quad (19 - 76)$$

$$[\mathbf{C}] = q + y \quad (19 - 77)$$

Sustituyendo estos valores en la (19 – 74)

$$k_2x - k_3 \ln(p+x) - k_1[A] \ln(q+y) + k_2y = K - k_2(p+q) = K' \quad (19 - 78)$$

Para descubrir la naturaleza de esta reacción conviene aceptar que las concentraciones de **B** y **C** no difieren mucho de las correspondientes al estado estacionario, esto es, suponer que $x \ll p$ y que $y \ll q$, Si desarrollamos en serie los términos logarítmicos, tenemos

$$\ln(p+x) = \ln p + \ln\left(1 + \frac{x}{p}\right) \approx \ln p + \frac{x}{p} - \frac{x^2}{2p^2} \quad (19 - 79)$$

donde, al suponer que $x \ll p$ hemos despreciado los términos superiores del desarrollo en serie.

Mediante un tratamiento similar para $\ln(q+y)$, encontramos

$$\ln(q+y) \approx \ln q + \frac{y}{q} - \frac{y^2}{2q^2} \quad (19 - 80)$$

Sustituyendo estos valores en la (19 – 75)

$$k_2x - k_3 \left(\ln p + \frac{x}{p} - \frac{x^2}{2p^2} \right) - k_1[A] \left(\ln q + \frac{y}{q} - \frac{y^2}{2q^2} \right) + k_2y = K'$$

y, teniendo en cuenta que $p = k_3/k_2$ y $q = k_1[A]/k_2$

$$\frac{k_3x^2}{2p^2} + \frac{k_1[A]y^2}{2q^2} = 2(K' + k_3 \ln p + k_1[A] \ln q) \quad (19 - 81)$$

El segundo miembro de esta ecuación es constante. Si suponemos que es distinto de cero, la (19 – 81) es la ecuación de una elipse. Esto significa que las concentraciones de **B** y **C** pueden oscilar alrededor de los valores que le corresponderían en el estado estable, p y q .

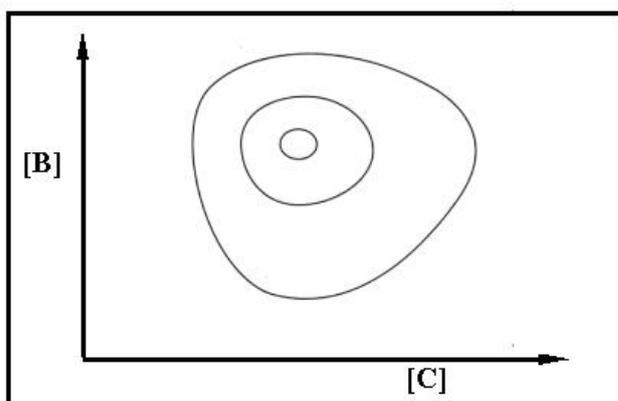


Figura 19.8. Posibles oscilaciones en los valores de $(p+x)$ y $(q+y)$ consistentes con la ecuación (11). Para oscilaciones de baja amplitud las curvas se parecen a elipses.

Las concentraciones de B y C no pueden ser negativas pero la restricción de los valores de x e y a intervalos menores que p y q ha sido efectuada por conveniencia matemática y no por un requisito del mecanismo de la reacción, de modo que las oscilaciones permitidas por la ecuación (8) no son estrictamente elípticas para valores más altos de x e y (Figura 19.8.).

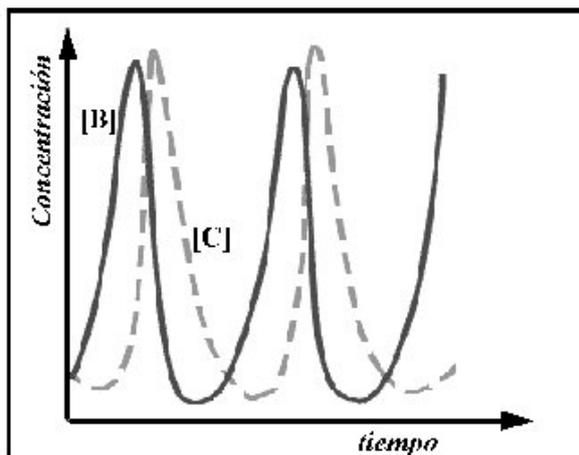


Figura 19.9. Representación de las concentraciones de los productos intermedios autocatalizados en función del tiempo.

En muchos casos es más conveniente representar las concentraciones de **B** y **C** en función del tiempo, obteniéndose curvas como las que se muestran en la Figura 19.9.

Se han hecho análisis más detallados de este tipo de reacciones encontrándose que la frecuencia de oscilación viene dada por

$$\nu = \frac{(k_1 k_3 [A])^{1/2}}{2\pi} \quad (19 - 82)$$

El matemático italiano Vito Volterra, (Volterra, 1926) al analizar las interacciones poblacionales de lince y liebres en Alaska, propuso un modelo simple para la predación de una especie por otra para explicar las oscilaciones en la densidad poblacional de estas especies con el tiempo. Si $N(t)$ es la densidad de población de la presa al tiempo t y $P(t)$ la densidad de población del predador en el mismo instante, según Volterra:

$$\frac{dN}{d\tau} = N(a - bP)$$

$$\frac{dP}{d\tau} = P(-c + eN)$$

donde a , b , c y e son constantes positivas.

El modelo supone que,

- En ausencia de predación, la tasa de crecimiento de N es proporcional a N . [$dN/d\tau = aN$].
- La predación reduce el crecimiento de N con una velocidad que depende de la población de la presa y la población del predador [$dN/d\tau = bNP$].

- En ausencia de presa, la tasa de muerte del predador es mayor que la de nacimientos. Por lo tanto la tasa de crecimiento decae de manera proporcional a la población del predador [$dP/d\tau = -cP$] y

- La contribución de la presa al crecimiento de la población del predador es proporcional tanto a la presa disponible como al tamaño de la población del predador [$dP/d\tau = eNP$]

Resolviendo las ecuaciones diferenciales, Volterra (Volterra, 1931) obtuvo representaciones gráficas de las oscilaciones poblacionales de ambas especies como las que se ilustran en la Figura 1. Los registros que llevaba la Hudson Bay Company acerca de la captura de lince y liebres en Alaska (el lince es predador de la liebre) confirmaron el modelo de procesos oscilantes simples, que hoy se conoce como *modelo de Lotka – Volterra*.

La reacción de Belousov - Zhabotinsky

La reacción de Belousov – Zhabotinsky es una de las reacciones oscilantes cuyo mecanismo ha sido más estudiado.

Esencialmente se trata de la oxidación de un ácido dicarboxílico o tricarboxílico por el anión bromato en medio ácido. Belousov usó originalmente ácido cítrico, pues buscaba una reacción inorgánica análoga a la decarboxilación oxidativa que ocurre en el ciclo de Krebs, pero hoy es más frecuente el empleo de ácido malónico. En ausencia de catalizadores la reacción es muy lenta, pero por el agregado de una pequeña cantidad de $CeBr_3$ o $Ce_2(SO_4)_3$ la reacción se produce con oscilaciones que, según las concentraciones, duran uno o dos minutos. Las oscilaciones proceden en tanto el sistema disipa energía (la reacción es exotérmica).

La reacción principal es

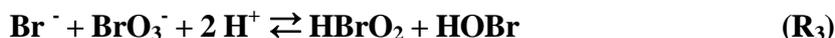


(El proceso de oxidación del ácido bromomalónico puede continuar en función de la concentración de bromato)

El mecanismo de la reacción es muy complicado. Recientes estudios cinéticos realizados con el auxilio de la mecánica cuántica hay contabilizado 80 etapas y 26 especies intermedias (moleculares, iónicas y radicales libres). Un mecanismo “condensado” fue propuesto por Field, Köros y Noyes, (Field, 1972) conocido como *mecanismo FKN*. En este mecanismo se considera que la reacción puede dividirse en tres fases:

Fase A: (polar) Esta es una serie de reacciones de oxidación que involucran la transferencia de 2 electrones llevada a cabo por los átomos de oxígeno. Esta fase predomina a altas concentraciones de Br^- pero su efecto neto es sólo la remoción del Br^- . La alta concentración de Br^- inhibe la oxidación del Ce(III).

A₁ Reducción y agotamiento del Br^-



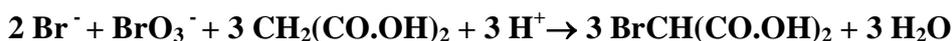
El proceso neto A_1 es



A_2 Bromación del sustrato orgánico



Proceso total A ($A_1 + A_2$)

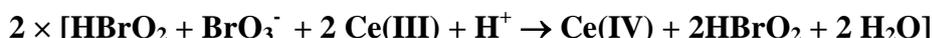


Fase B (vía radical libre) Cuando la concentración de Br^- cae por debajo de un cierto valor crítico $[\text{Br}^-] \leq k_{R5}/k_{R2}[\text{BrO}_3^-]$ se vuelve competitiva la reacción R_5 del HBrO_2 con el BrO_3^- que da lugar a la formación de los radicales libres $\text{BrO}_2\cdot$. Estos radicales aumentan el consumo de Br^- de la reacción R_2 a la vez que proveen los electrones necesarios para la oxidación del Ce(III) y aumentan la concentración de HBrO_2 lo que tiende a agotar la concentración de Br^- de la **Fase A**

B_1 Generación de radicales y oxidación del Ce(III)



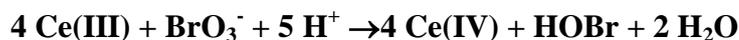
Proceso B_1 neto:



B_2 Dismutación del HBrO_2



Proceso total B ($B_1 + B_2$)



Fase C (retroalimentación, y regeneración de Br^- y Ce(III)).

En esta fase se forma Ce(III) , — el que se vuelve a oxidar en la reacción R_4 — y Br^- . El aumento de la concentración de Br^- lleva el control de la reacción a la **Fase A**.



Este último proceso es de estequiometría variable. El coeficiente f del Br^- debe ser mayor que 1 pero menor que cierto valor, pasado el cual ocurre sólo una de las fases y no hay oscilación.

La reacción puede seguirse por el cambio de color, (los iones Ce(IV) son amarillos mientras que los iones Ce(III) son incoloros) o por medidas potenciométricas. La Figura 19.10. muestra las señales potenciométricas del Br^- y de la relación $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ en función del tiempo para la reacción de Belousov – Zhabotinsky, para concentraciones iniciales: ác. malónico $0,13 \text{ mol/dm}^3$; BrO_3^- $0,063 \text{ mol/dm}^3$; Ce(IV) $0,005 \text{ mol/dm}^3$ y H_2SO_4 $0,80 \text{ mol/dm}^3$.

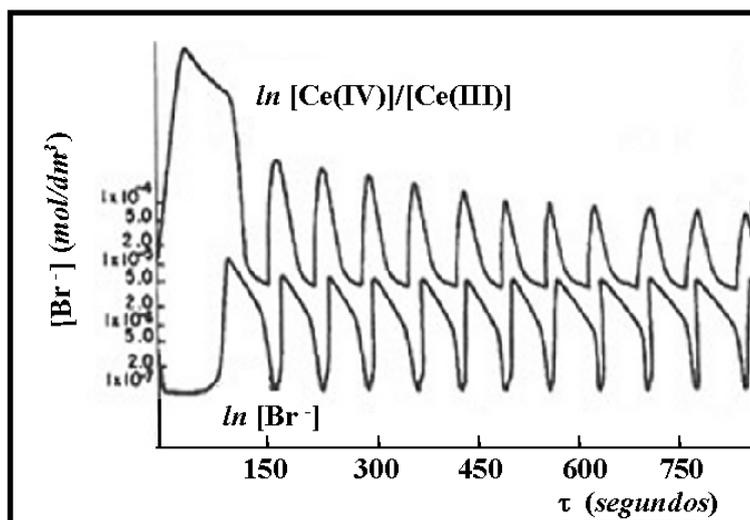


Figura 19.10. Señales potenciométricas para la reacción de Belousov – Zhabotinsky. Adaptado del artículo de R. J. Field, E. Köros y R. M. Noyes. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, 8649 – 64.

Es frecuente agregar ferroína como indicador. En este caso la coloración cambia del rojo al azul y viceversa. Se ha experimentado con otros cationes como el Fe(III) y el manganeso (IV) obteniéndose vistosos cambios de color.

La “receta” más sencilla para efectuar en el laboratorio emplea una solución que contiene:

- ácido malónico 0,2 M,
- bromato de sodio 0,3 M,
- ácido sulfúrico 0,3 M
- $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,005 M
- ferroína 0,005 M.

Se colocan 10 ml en una cápsula de Petri y se cierra. Al cabo de unos 20 minutos se forman patrones espiralados que alternan los colores del azul y el rojo. A diferencia de otros métodos no requiere agitación. La única precaución es que el sistema esté libre de cloruros, los que inhiben la reacción.

En 1973 Thomas S. Briggs y Warren C. Rauscher desarrollaron otra reacción oscilante de interés, cuyos detalles fueron publicados en el Journal of Chemical Education¹. Esta reacción tiene como antecedente otra reacción oscilante, la de Bray -Liebhafsky que data de 1921.

El “brusselator”

Al estudiar aquellas reacciones químicas en las que los productos intermedios parecen violar el Segundo Principio de la Termodinámica, Ilya Prigogine y sus colaboradores en la Université Libre de Bruxelles propusieron un mecanismo para cierto tipo de reacciones oscilantes en las cuales además de etapas autocatalíticas existen dos regímenes estacionarios. Cuando por uno de ellos la concentración de cierto reactivo se agota, la reacción conmuta hacia la producción del otro régimen estacionario. Esta característica se llama *biestabilidad*. Además el sistema en el que se produce la reacción debe ser abierto, sus variables de estado deben estar alejadas del equilibrio y el sistema debe disipar energía a medida que la reacción procede.

. A ese modelo de reacción química oscilante u oscilador lo llamaron “brusselator”.

El brusselator es un proceso cuyo esquema de reacciones es



Los productos iniciales y finales son **A**, **B**, **D** y **E** que se mantienen constantes mientras las concentraciones de los dos componentes intermedios **X** e **Y**, pueden variar en el tiempo.

Las ecuaciones cinéticas son

$$A \rightarrow X : \quad \frac{d[X]}{d\tau} = k_a[A] \quad (19 - 84)$$

$$B + X \rightarrow Y + D : \quad \frac{d[Y]}{d\tau} = k_c[B][X] \quad (19 - 85)$$

¹ Briggs, T. S., Rauscher, W. C. (1973). “An Oscillating Iodine Clock”. *J. Chem. Ed.* 50, 496.

$$\frac{d[\mathbf{X}]}{d\tau} = -k_{-c} [\mathbf{X}][\mathbf{B}] \quad (19 - 86)$$

Haciendo las constantes cinéticas igual a 1, se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\frac{d[\mathbf{X}]}{d\tau} = [\mathbf{A}] + [\mathbf{X}]^2[\mathbf{Y}] - [\mathbf{B}][\mathbf{X}] - [\mathbf{X}] \quad (19 - 87)$$

$$\frac{d[\mathbf{Y}]}{d\tau} = [\mathbf{B}][\mathbf{X}] - [\mathbf{X}]^2[\mathbf{Y}] \quad (19 - 88)$$

Manteniendo constantes $[\mathbf{A}]$ y $[\mathbf{B}]$ las variables son $[\mathbf{X}]$ e $[\mathbf{Y}]$ pero para que la reacción transcurra en régimen estacionario, estas concentraciones deben cumplir

$$[\mathbf{X}]_{R.Est} = [\mathbf{A}] \text{ y } [\mathbf{Y}]_{R.Est} = \frac{[\mathbf{B}]}{[\mathbf{A}]} \quad (19 - 89)$$

Usando el criterio de estabilidad termodinámica, o modo normal de análisis, se puede demostrar que la solución (19 - 88) se vuelve inestable toda vez que

$$[\mathbf{B}] > [\mathbf{B}]_{R.Est} = 1 + [\mathbf{A}]^2 \quad (19 - 90)$$

El rasgo característico del brusselator es que cualesquiera sean las concentraciones iniciales de X e Y el sistema tiende a oscilar dentro de un determinado intervalo de concentraciones de esos productos intermedios. La trayectoria común a la que evoluciona el sistema desde distintas concentraciones iniciales de productos intermedios se conoce como *ciclo límite* (Figura 19.11)

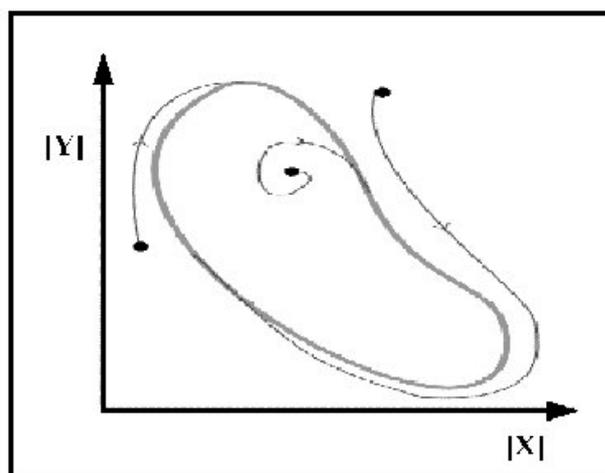


Figura 19.11. Ciclo límite. Cualquier punto inicial en el espacio X, Y tiende a la misma trayectoria periódica.

Un ciclo límite es un ejemplo de una estructura que los matemáticos llaman “atractor” debido a que parece atraer las trayectorias que se producen en sus vecindades.

En contraste con las reacciones químicas oscilantes del tipo de Lotka-Volterra, la frecuencia de oscilación es una función bien definida de las variables macroscópicas tales como concentraciones y temperaturas. La reacción química conduce a un comportamiento coherente en el tiempo; se vuelve un *reloj químico*. En la literatura, esto se llama, a menudo, *bifurcación de Hopf*.

Los ciclos límites se producen si la autocatálisis ocurre en sistemas abiertos, condición necesaria para mantener constante alguna de las sustancias actuantes. En los sistemas cerrados el “atractor” es el estado de equilibrio determinado por el valor mínimo de la energía libre de Gibbs a una determinada presión y temperatura.

Cuando se toma en cuenta la difusión, la variedad de inestabilidades se vuelve decididamente sorprendente y por esta razón en los últimos años el esquema de reacción (19 – 83) ha sido estudiado por tantos autores.

Cuando ocurre difusión, las ecuaciones (19 – 87) y (19 – 88) se convierten en

$$\frac{d[\mathbf{X}]}{d\tau} = [\mathbf{A}] + [\mathbf{X}]^2[\mathbf{Y}] - [\mathbf{B}][\mathbf{X}] - [\mathbf{X}] + D_x \frac{\partial^2 [\mathbf{X}]}{\partial r^2} \quad (19 - 91)$$

y

$$\frac{d[\mathbf{Y}]}{d\tau} = [\mathbf{B}][\mathbf{X}] - [\mathbf{X}]^2[\mathbf{Y}] + D_y \frac{\partial^2 [\mathbf{Y}]}{\partial r^2} \quad (19 - 92)$$

donde D_x y D_y son los respectivos coeficientes de difusión que surgen de la ley de Fick.



Figura 19.12. Patrones espaciotemporales de la reacción de Belousov - Zhabotinsky

En estos casos, además del ciclo límite, es posible que se produzcan regímenes estacionarios no uniformes, llamadas bifurcaciones de Turing. Además, cuando hay procesos difusionales el ciclo límite puede volverse también dependiente espacial dando lugar a curiosas “estructuras” (a pesar de que el sistema no se encuentra en equilibrio) llamadas *estructuras de Turing*. El cambio espacio temporal de esas estructuras da lugar a la formación de ondas químicas que tienen la particularidad de cumplir con la ley de Snell, a pesar de que las leyes que rigen su comportamiento no son lineales. La Figura 19.12. muestra algunas de esas estructuras en una reacción de Belousov – Zhabotinsky.

ky.

Otro proceso químico oscilante es el llamado *Oregonator* cuyo nombre fue propuesto por el Profesor Richard Macy Noyes, de la Universidad de Oregon. Fue publicado en 1974 en el *Journal of Chemical Physics*²

Estructuras disipativas

A medida que una reacción oscilante procede en régimen estacionario sus variables de estado se van alejando cada vez más de las correspondientes al estado de equilibrio y, aún manteniendo constantes las tasas de entrada y salida de materiales, al variar la composición del sistema este se aleja cada vez más del estado de equilibrio y llega un momento en que el estado estacionario correspondiente deja de ser estable. El sistema se reordena y se produce una “mutación” estructural. Dado que se trata de un estado alejado del equilibrio, se requiere un suministro continuo de energía para mantener al sistema en esa nueva configuración. Si el sistema no intercambia energía con su entorno tiende a alcanzar el equilibrio con el correspondiente aumento de su entropía y la estructuración desaparece. Esas estructuras que se forman en estados fuera del equilibrio mientras el sistema disipa energía han sido llamadas por Ilya Prigogine “*estructuras disipativas*”.

Las reacciones oscilantes están acompañadas a menudo por procesos difusionales. La acumulación de una determinada sustancia en cierto punto y la disminución de la misma en otro, produce la organización en franjas características que a medida que transcurre el tiempo se van desplazando con un movimiento ondulatorio que cumple con las leyes de la Óptica. La retroalimentación (feedback) ocurre porque un producto de una etapa de la secuencia de reacciones influye en su propia velocidad de formación. A causa del comportamiento autocatalítico, el sistema que originariamente se encontraba bien mezclado, en un estado uniforme, se ordena espontáneamente en zonas ricas en un reactivo y zonas pobres en él.

Reacciones oscilantes en sistemas biológicos

Los relojes químicos recuerdan a los sistemas naturales que aparecen en los organismos vivos. Si se tiene en cuenta que en las reacciones bioquímicas también aparecen las realimentaciones, producidas por el efecto autocatalítico de las enzimas, y que los seres vivos son sistemas alejados del equilibrio, es de esperar que este nuevo enfoque ayude a comprender el comportamiento de muchos mecanismos biológicos y de procesos bioquímicos no lineales como las reacciones enzimáticas cooperativas, los ritmos circadianos y los procesos periódicos autooscilatorios que son característicos de los procesos de glucólisis y de conversión de ADP en ATP.

² Field, Richard J.; Noyes, Richard M. (1974). "Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction". *J. Chem. Phys.* **60** (5): 1877–1884.

Entre los primeros osciladores bioquímicos estudiados se encuentran la reacción peroxidasa-oxidasa (PO) en las plantas y la glicólisis, en el músculo y en las células de levadura.

Las reacciones PO son intermediarias entre los osciladores completamente químicos como la reacción de Belousov – Zhabotinsky y los sistemas más complejos, como la glicólisis que involucra múltiples enzimas y múltiples reacciones.

Las enzimas peroxidasa catalizan las reacciones de la oxidorreducción en casi todos los sistemas vivientes. En las plantas, intervienen en el crecimiento y desarrollo y también actúan como protección contra los parásitos. En los animales, las peroxidases median la respuesta inmune y citotóxica a los patógenos, participan en la síntesis de la hormona tiroidea y en otras reacciones que afectan la reproducción y el desarrollo. Las peroxidasa también pueden cumplir un papel en la trasducción de señales inter e intracelulares.

Las peroxidasa catalizan tanto reacciones “peroxidasa” como reacciones “peroxidasa-oxidasa”. La diferencia entre estas dos clases de reacciones está dada por la identidad del oxidante: las reacciones “peroxidasa” usan solamente agua oxigenada como receptor de electrones mientras que las reacciones “peroxidasa-oxidasa” utilizan H₂O₂ y oxígeno molecular. Como donores de hidrógeno, las reacciones "peroxidasa" utilizan centenares de compuestos diferentes, asombrando por su baja especificidad. En contraste, en las reacciones "peroxidasa-oxidasa", hay sólo unas pocas sustancias fisiológicamente importantes. Éstas incluyen NADH (nicotinamida adenina dinucleótido reducido), NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reducido), IAA (ácido 3 - indolacético), GSH (glutatión reducido) y la tirosina.

Durante la reacción la peroxidasa férrica se oxida a un llamado compuesto I (CoI) que luego es reducido a un compuesto II (CoII) y luego se transforma nuevamente en peroxidasa férrica. Además de estas etapas el sistema de reacciones involucra la incorporación de oxígeno molecular en la peroxidasa férrica para formar el llamado compuesto III (CoIII) , quien por reacción con radicales libres se reduce al compuesto I, con lo que el ciclo se repite.

Estas peroxidasa pueden oxidar sustratos (hidroquinonas, NADH, IAA, etc.) en ausencia de H₂O₂ exógeno. En este proceso el CoIII juega un rol muy importante. El proceso de formación del CoIII puede esquematizarse:

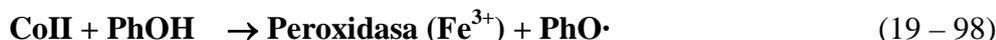


Así, en presencia de O₂ y de un reductor apropiado (RH) del Fe³⁺ — y en ausencia de peróxido de hidrógeno — el ciclo catalítico de la peroxidasa es llevado hacia la formación de CoIII. La importancia del CoIII es esencial ya que se descompone en la presencia de, por ejemplo, grupos fenólicos (PhOH) para dar

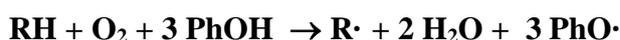


generando así el peróxido de hidrógeno que luego será usado en el ciclo catalítico “normal” de la

enzima que produce los intermediarios CoI y CoII



El balance general del ciclo de la peroxidasa - oxidasa puede obtenerse sumando estas seis ecuaciones



Se obtienen ecuaciones similares para otros reductores.

Sobre esta base, una isoenzima peroxidasa particular, es capaz de desarrollar actividades de oxidasa (reacciones (1) a (3) y de peroxidasa (reacciones (4) a (6) en presencia de un reductor apropiado (RH).

Este tipo de reacciones ha sido estudiada ampliamente, tanto en vivo como in vitro. Vale la pena mencionar una de las primeras reacciones de este tipo informadas por Olsen y Degn (Olsen, 1977) quienes estudiaron la oxidación aeróbica del NADH catalizada por la peroxidasa del rábano picante (horseradish peroxidase, HRP), en un reactor químico continuamente agitado, observando oscilaciones simples, complejas y caóticas en las concentraciones tanto de los reactivos como de las especies intermedias, en periodos que van de varios minutos a aproximadamente una hora dependiendo de las condiciones experimentales. Posteriormente se han usados otras enzimas como la lactoperoxidasa, la peroxidasa de la soja y la peroxidasa del hongo *coprinus cornatus*.

Para obtener oscilaciones sostenibles se requiere que la velocidad de la reacción no sea ni muy alta ni muy baja. La velocidad de la reacción puede ajustarse agregando 2,4 - diclorofenol (2,4DCPh) y azul de metileno (MB) en proporciones adecuadas. El 2,4 -diclorofenol aumenta la velocidad de la reacción mientras que el azul de metileno la disminuye. En otros casos se sustituye el 2,4- diclorofenol por ácido 4-hidroxibenzoico (HBA). Una receta típica utiliza una solución con las siguientes concentraciones

Na₃PO₄ 0,1 mM (pH 6,3)
 HRP 1,5 μM
 HBA, 200 - 500 μM
 MB 0,1 μM
 NADH 0,1 M

El oxígeno se hace ingresar insuflando aire y el sistema se mantiene agitado regulando la velocidad del agitador entre 900 y 1200 rpm.

Otro caso de reacción oscilante se da en la glicólisis. Glícólisis es el proceso metabólico que convierte la glucosa en piruvato suministrando energía en anaerobiosis. El proceso global puede repre-

sentarse



Pero esta reacción involucra varias reacciones intermedias en las que cada una es catalizada por su propia enzima. Las primeras tres etapas transforman la glucosa en fructosa-1,6 –difosfato (FDP). En este tramo se consumen 2 moles de ATP por mol de glucosa. En las etapas siguientes, cada mol de FDP se escinde en dos moles de gliceraldehido –3 fosfato (GAP). Cada mol de GAP sufre una serie de transformaciones que llevan a la formación de piruvato y 2 moles de ATP. El resultado es que por cada mol de glucosa que se convierte en piruvato se consumen 2 moles de ATP y se producen 4 moles de ATP. Lo que indica que en la glicólisis hay procesos de autocatálisis. Esto llevó a estudiar en detalle la dinámica de la reacción. Las oscilaciones amortiguadas en la glicólisis fueron informadas por primera vez por Duysens y Ames (Duysens, 1957).

Durante muchos años se creyó que las oscilaciones en la glicólisis se deben a la activación de la fosfofructoquinasa (PFK) por su producto, el ADP, aunque más recientemente (Teusink, 1996) se ha sugerido que no hay un único “controlador” de las oscilaciones sino que el control de la frecuencia y amplitud de las mismas es realizado por todas las enzimas que intervienen en la glicólisis

- En las últimas décadas se ha sugerido que las oscilaciones en la glicólisis pueden
- sustentar los ritmos circadianos. (Chance, 1964)
- facilitar la alternación entre las rutas bioquímicas. (Boiteux, 1980)
- Aumentar la eficacia de la glicólisis misma. (Richter, 1980)
- Manejar la secreción pulsátil de insulina en las células pancreáticas (Lipkin, 1983).
- Causar ciertas formas de arritmia en las células cardíacas (O'Rourke, 1994)

Si restringimos nuestra atención a los niveles de organización celular y subcelular encontramos que el origen de la dinámica oscilatoria es manifiestamente química. Esto ha potenciado el interés en estudiar las reacciones químicas oscilantes para poder encontrar un nexo con ciertos problemas como el del reloj biológico, la reproducción y diferenciación celular, la periodicidad de las señales inter e intracelulares y los ritmos neuronales de alta frecuencia.

Bibliografía

Belousov, B. P., (1958) *Sb. Ref. Radiat. Med. Medgiz* , Moscow, p.145.

Boiteux, A., Hess, B., E. E. Sel'kov. (1980). Creative functions of instability and oscillations

in metabolic systems. *Curr. Topics Cell Reg.*, **17**: 171-203.

Bray, W. C. (1921) A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and Its Relation to Catalysis *J. A. Chem. Soc.* **43**. 1262.

Bray, W. C., Liebhafsky, H. A. (1935) . Mechanism of an oscillating reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 51.

Briggs T. S., Rauscher W. C., (1973).An oscillating iodine clock. *J. Chem. Educ.* **50**:496.

Chance, B., Schoener, B., Elaesser, S. (1964). Control of the waveform of oscillations of the reduced pyridine nucleotide level in a cell-free extract. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **52**, 337-341.

Duysens, L. N. M., J. Amesz. (1957). Fluorescence spectrophotometry of reduced phosphopyridine nucleotide in intact cells in the near ultraviolet and visible region. *Biochim. Biophys. Acta.* **24**: 19-26.

Field R. J., Korös, E., Noyes, R.M. (1972) Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillations in the bromate-cerium-malonic acid system. *J. Am. Chem. Soc.* **94**:8649-64.

Field R.J., Noyes, R.M. (1974), Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *J.Chem.Phys.***60**,1877-84.

Lipkin, E. W., Teller, D. C. C. de Haen. (1983). Dynamic aspects of insulin action: Synchronization of oscillatory glycolysis in isolated perfused rat fat cells by insulin and hydrogen peroxide. *Biochem.*, **22**, 792-799.

Lotka, A. J. (1925). *Elements of physical biology*. Baltimore: Williams & Wilkins Co.
Olsen LF and Degn H (1977): Chaos in an enzyme reaction. *Nature* **267**, 177-178.

O'Rourke, B., Ramza,B.M., Marban, E.. (1994). Oscillations of membrane current and excitability driven by metabolic oscillations in heart cells. *Science*, **265**, 962-966.

Richter, H., J.Ross. (1980). Oscillations and efficiency in glycolysis. *Biophys. Chem.*, **12**, 285-297.

Teusink, B., Bakker, B. M., Westerhoff, H. V.. (1996). Control of frequency and amplitudes is shared by all enzymes in three models for yeast glycolytic oscillations. *Biochim. Biophys. Acta.* **1275**: 204-212.

Volterra, V. (1926). Variazioni e fluttuazioni del numero d'individui in specie animali conviventi. *Mem. R. Accad. Naz. dei Lincei*. Ser. VI, vol. 2.

Volterra, V. (1931). *Lecons Sur La Theorie Mathematique De La Lutte Pour La Vie.*, Paris: Gauthier-Villars et Cie.

Zhabotinsky A. M., (1964) *Biofizika*, **9**, 306.

ÍNDICE ALFABÉTICO

A

ab initio, 283

actividad, 453

actividad media, 447

adsorción física, 536, 537, 539

adsorción química, 537

agentes tensioactivos, 523

Alquimia, 81, 82

análisis, 4, 44, 81, 86, 87, 132, 135, 140, 152, 153, 200, 262, 328, 385, 496, 560

ángulo de contacto, 518, 519, 526

anisotropía, 31

Aristóteles, 79, 80, 82, 157, 223

Arrhenius, 465, 573, 575, 577, 586

ascenso ebulloscópico, 428, 429, 430, 440, 444, 445

Asia Menor, 383

Asociación ión – dipolo, xi, 325

Asociación molecular por puente de hidrógeno, xi, 323

atomicidad, 93, 127

átomo-gramo, 100, 101, 102, 128

Avogadro, vii, viii, 90, 91, 92, 93, 94, 99, 100, 102, 105, 113, 122, 127, 444, 457, 492, 493, 504, 505

B

Basso, 83

batería de litio, 481

batería de mercurio, xiv, 479

Becquerel, 250

Bernoulli, 85, 114

Berthollet, 4, 50, 85, 165, 419

Berzelius, 53, 88, 90, 91, 127, 315

Black, 85, 158

Bohr, x, 14, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 278

Boyle, vii, 62, 64, 65, 72, 74, 76, 82, 83, 84, 87, 106, 114, 122, 125, 128, 435

Braun, xiii, 387, 388, 389, 402, 411

Bridgman, 59

Brønsted, 452, 577

brusselator, 594, 595

C

C20, 130

C60, 130, 131

- calor, ix, 15, 22, 23, 27, 43, 44, 48, 58, 59, 60, 77, 81, 83, 114, 115, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 178, 179, 180, 181, 182, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 223, 228, 232, 320, 321, 330, 358, 359, 400, 427, 429, 430, 431, 443, 512, 513, 537, 539, 546, 552, 567, 576, 586
- Calor, 4
- Calor de atomización, ix, 189
- Calor de combustión, ix, 189
- calor de formación, 187, 194, 330
- calor latente, 166, 167
- calor sensible, 162, 167
- calorímetro, 169, 170, 171
- capacidad calorífica, 166, 170, 171, 201, 208, 210, 211, 213, 443
- Capilaridad, xv, 517
- carga específica., 245, 250
- Carnot, 159, 198
- Cassia auriculata, 383
- catálisis*, 404, 509, 580, 581
- catalizador, 404, 411, 580, 581
- Cavendish, 85, 88
- Celsius, vii, 60, 61, 62, 68, 70, 71, 76, 77, 157, 158
- centrifugación, 35, 503
- Ch**
- Charles, vii, 65, 68, 74
- C**
- ciencias del espíritu, 2
- ciencias naturales, iii, 2
- Cinética Química, 398, 548, 584
- Clapeyron, P., 27, 176
- Clausius, 197, 199, 209
- coeficientes estequiométricos, viii, 141, 142, 143, 154
- Coltropis gigantean, 383
- complejo activado*, xvi, 575, 577, 578
- composición centesimal, 36, 49, 52, 55, 132, 133, 135, 153, 154
- Compuestos binarios, xii, 150, 357, 358
- Compuestos cuaternarios, 357
- Compuestos ternarios, xii, 357, 363
- concentración, xiv, 41, 196, 313, 322, 388, 394, 395, 396, 398, 399, 404, 405, 406, 411, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 424, 426, 434, 435, 436, 440, 441, 442, 443, 445, 446, 448, 451, 459, 460, 461, 462, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 477, 482, 486, 494, 496, 497, 522, 528, 531, 533, 541, 542, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 569, 570, 572, 574, 578, 579, 581, 582, 583, 584, 585, 586
- conceptos primarios, 14, 23

condensado de Bose-Einstein, 333

condiciones exteriores, 9, 24, 25, 30, 54, 58, 72, 183, 386, 390, 396, 506

conductancia específica, 463, 464, 482, 485

conductancias equivalentes, 465, 482

consecuencia observacional, 6, 7, 9

constante crioscópica, 431, 441, 442, 446

contexto de descubrimiento, 3

contexto de justificación, 3, 6

convección, 161, 459, 460, 496

Copérnico, 12

cristales covalentes, xii, 327, 359

cristales moleculares, 327, 359

criterios de pureza, 45

cromatografía, 38

Cromodinámica cuántica, 299

cuerpo negro, 258, 301, 333

curvas de solubilidad, 42

D

Dalton, vii, 51, 52, 53, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 92, 98, 109, 110, 122, 153, 159, 224, 245, 252, 421, 426

Damasco, 382, 383

de Chancourtois, x, 225

decantación, 34, 35

Demócrito, 80, 85

descenso crioscópico, 431, 442, 444, 445, 446, 450

descomposición térmica, 44, 551

desimantación adiabática nuclear, 219

detergentes, 501, 502, 503

diagramas de Clapeyron, 27

diagramas de estado, 27, 177, 390

Dirac, P.A. M., 285

disolución, ix, 40, 54, 196, 427, 444, 540, 552

dispersiones coloidales, xv, 32, 488, 489, 490, 491, 492, 494, 500, 504

Döbereiner, x, 224

Dresden, 382

Dulong, 165, 166, 210

E

ebullición, xiv, 31, 45, 54, 60, 64, 153, 228, 320, 323, 324, 325, 327, 393, 427, 428, 429, 430, 436, 437, 438, 442, 443, 448

ecuación de estado, 21, 27, 37, 54, 56, 74, 75, 76, 112, 114, 121, 122, 124, 125, 134, 145, 192, 399, 435, 534, 535

ecuación de Schrödinger, xi, 272, 273, 274, 275, 277, 282, 283, 285

ecuación termoquímica, 187, 188, 196, 204, 209

Efecto Dorn, 545

- efecto fotoeléctrico, x, 10, 245, 258, 259, 266, 268
- efecto Tyndall, 32, 488, 491, 504
- Efecto Zeeman, 284
- Einstein, 10, 245, 258, 259, 268, 285, 492
- Electroafinidad, xi, 305
- electrodo normal de hidrógeno, 475
- electroforesis, xv, 493, 495
- electrólisis, xiv, 44, 158, 455, 456, 459, 460, 485
- electrolitos, xiii, xiv, xv, xvi, 418, 420, 436, 444, 445, 446, 448, 449, 450, 451, 452, 454, 462, 464, 465, 466, 467, 468, 485, 489, 491, 494, 495, 497, 500, 577, 578
- electronegatividad, 315, 316, 317, 318, 319, 332, 358
- Electroósmosis, 545
- elemento, vii, x, 31, 44, 45, 47, 48, 49, 50, 52, 55, 56, 83, 84, 86, 87, 90, 92, 93, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 125, 127, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 147, 148, 149, 150, 151, 153, 190, 210, 223, 224, 225, 227, 228, 233, 239, 246, 248, 250, 252, 253, 254, 255, 260, 267, 273, 276, 281, 302, 304, 311, 315, 317, 318, 319, 324, 325, 328, 331, 332, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 369, 373, 455, 456, 457, 485, 551
- Empédocles, 80, 223
- energía, ix, x, xiv, 11, 14, 18, 19, 22, 23, 26, 48, 98, 107, 114, 115, 116, 120, 121, 142, 159, 160, 161, 162, 164, 166, 172, 173, 178, 181, 182, 184, 185, 186, 187, 192, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 213, 234, 242, 243, 245, 248, 256, 258, 259, 261, 262, 263, 265, 266, 267, 268, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 287, 288, 289, 290, 292, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 310, 317, 321, 328, 330, 331, 355, 398, 443, 451, 470, 471, 473, 474, 477, 508, 510, 511, 512, 513, 514, 529, 533, 546, 555, 571, 573, 574, 575, 576, 577, 580, 586
- energía de activación, 574, 575, 576
- energía de primera ionización, 267, 302, 303, 304, 305, 317
- Energía libre, ix, xv, 203, 511
- enlace covalente, xi, 311, 312, 313, 319, 322, 323, 324, 328, 329, 336, 351, 352
- enlace metálico, 320
- enlaces covalentes dativos, 319
- entalpía, ix, 27, 168, 185, 186, 187, 189, 190, 191, 194, 195, 196, 200, 201, 203, 204, 209, 213, 400, 420, 427, 512, 536, 537, 576
- entropía, ix, 199, 200, 201, 209, 213, 508, 512
- equilibrio osmótico, 432
- equivalente - gramo, viii, 135, 136, 137, 138, 417, 482
- equivalente electroquímico, 456, 457, 485
- escala del gas ideal, vii, 70, 71, 157, 199
- espectro de absorción, 260
- espectro de emisión, 14, 260, 261, 279
- estado térmico, 58, 59, 60, 76

Estequiometría., 144

estructuras disipativas, 597

evaporación, 31, 54

F

F.E.M, xiv, 448, 458, 461, 466, 467, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 481, 482, 483, 485, 486

Fahrenheit, vii, 60, 62, 77, 157

Faraday, xiv, 19, 174, 242, 455, 456, 457, 458, 485

fase, vi, xiii, xvi, 9, 32, 33, 34, 36, 38, 41, 44, 54, 147, 161, 340, 386, 387, 389, 390, 391, 394, 399, 404, 421, 422, 423, 424, 426, 427, 428, 437, 438, 488, 489, 491, 494, 501, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 514, 517, 520, 522, 526, 527, 528, 529, 530, 535, 540, 541, 542, 551, 555, 557, 559, 563, 571, 573, 575, 577, 585

filtración, 35, 38

Fisión nuclear, xvi, 570

flotación, 34, 509

fluido newtoniano, 499

Formalidad, 415

fórmula mínima, 133, 134, 135, 140, 142, 152, 153, 154, 239, 240, 309, 310, 415, 416

fórmula molecular, 93, 97, 101, 103, 127, 129, 132, 134, 135, 142, 152, 153, 233, 234, 239, 319, 322, 328, 415, 442

Fourier, 159

fracción molar, 110, 111, 112, 128, 129, 388, 402, 417, 419, 420, 421, 422, 423, 426, 428, 429, 436, 437, 438, 441, 446

fuerza iónica, 448, 449, 451, 452, 454, 578, 579

fullerenos, 45, 130

función de estado, ix, 74, 174, 177, 181, 185, 186, 191, 194, 196, 199, 200, 201, 202, 205, 208

función de trayectoria, 177

futboleno, 130

G

Galileo, 13, 59, 82, 157

Gay-Lussac, vii, 65, 68, 74

Geissler, 241

gel, 498, 500, 504, 536

geometría molecular, 314, 336, 339, 342, 343, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 356, 548

Gibbs, xv, 201, 425, 511, 528, 529, 530, 531

Gillespie, 336, 355

gluones, 3, 299

Graham, 490

Guldberg, 396, 397, 553

H

Heisenberg, 270, 271

hidrácidos binarios, 371

- hidróxidos, 232, 361, 363, 364, 376, 377, 380, 494
- hidruros metálicos, 361
- Higgins, 5, 52, 88
- hipótesis ad hoc*, 8, 9, 10, 12, 262
- I**
- I.U.P.A.C, 147, 364, 369, 377
- Ilya Prigogine, 597
- Interfase, xv, 507, 509, 529
- interfaz, xv, 506, 507, 511, 512, 514, 517, 527
- isóbaros, 255, 266
- Isoterma B.E.T, 540
- isótopos, 97, 99, 244, 252, 253, 254, 255, 266, 454, 548
- J**
- Joule, 108, 159, 160, 178
- K**
- Kamerlingh Onnes, 125
- Kelvin, xv, 71, 197, 199, 209, 520, 521
- Kohlrausch, 464, 468, 469
- L**
- La escala absoluta, ix, 199
- la masa fórmula-gramo, 135
- Landolt, 47, 48
- Langmuir, 531, 532, 537, 538, 539
- Laplace, xv, 169, 194, 195, 209, 514, 516, 517, 523
- Lavoisier, 47, 50, 85, 87, 127, 169, 194, 195, 209, 223
- Le Chatelier, xiii, 387, 388, 389, 402
- Leucipo, 80
- Lewis, 311, 312, 314, 331, 332, 339, 340, 341, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 355, 380, 439, 448, 452
- ley de Amagat, 128
- ley de Graham, 128
- ley de Henry, 426, 427, 440
- Ley de las proporciones equivalentes, 85
- Ley de las proporciones múltiples, vii, 52, 53
- liofilización, 490
- M**
- Mariotte, vii, 62, 64, 65, 72, 74, 76, 106, 114, 122, 128, 435
- masa atómica relativa, 96, 97, 98, 99, 101, 127, 165, 210, 224, 239, 252, 253, 254, 454
- masa de combinación, 136, 137, 138, 151, 152, 153, 154, 224, 227, 456
- Masa molar, viii, 100, 101, 102, 103, 105
- masa molecular relativa, 95, 97, 101, 102, 113, 127, 129, 132, 134, 135, 320, 324, 430, 436
- Max Born, 273
- Mayer, 159, 178

Medalla Copley, 226

medio exterior, 22, 23, 25, 27, 32, 48, 58,
161, 162, 172, 173, 175, 176, 177, 178,
181, 182, 183, 184, 185, 186, 192, 385,
390, 474

Mendelejeff, x, 113, 226, 227, 228, 229, 232,
235, 239, 248, 268, 294, 301

Menten, M., 582, 583, 584

metátesis, 141, 153, 490

método científico, vi, 2, 3, 82

método de Hittorf, 460, 462

método hipotético deductivo, 7, 9, 11, 13

método inductivo, vi, 4, 5

Meyer, J., x, 113, 226

Michaelis, 582, 583, 584

microondas, vi, 17, 18, 19, 20, 256

modelo, viii, x, 11, 12, 13, 14, 18, 56, 83, 85,
86, 114, 115, 120, 194, 250, 251, 254, 261,
262, 264, 266, 267, 278, 285, 336, 337,
338, 339, 350, 450, 451, 510, 539, 541,
542, 543, 544

modificación, 28, 29, 43, 44, 46, 47, 48, 49,
55, 60, 73, 74, 87, 92, 181, 183, 194, 386

modo de agregación, vi, ix, xiii, 30, 31, 37,
38, 39, 40, 43, 54, 58, 92, 127, 135, 162,
163, 166, 186, 190, 195, 200, 208, 307,
311, 321, 390, 392, 393

modus tollens, vi, 7

mol, viii, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 105,
106, 107, 108, 111, 113, 121, 122, 123,
124, 127, 128, 129, 132, 134, 142, 144,
145, 146, 153, 168, 174, 181, 187, 188,
189, 190, 191, 193, 195, 196, 201, 203,
204, 205, 206, 210, 211, 212, 213, 267,
302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 330,
331, 403, 405, 406, 407, 411, 412, 427,
435, 441, 442, 445, 446, 457, 493, 521,
536, 537, 548, 572, 574, 585, 586

Molalidad, 416, 453

Molaridad, 415

momento dipolar, 313, 314, 326

Moseley, 248, 252, 266

movimiento browniano, 32, 492

Mulliken, 317

N

neutrón, x, 254, 255, 571

Newlands, x, 225, 226

Newton, 3, 10, 84, 86, 261, 311, 448, 499,
500

nomenclatura sistemática de Stock, 373

Normalidad, 416

núclidos, 255, 277, 555, 571

Numero Atómico, 252

número de oxidación, 370, 372, 373

número de transporte, xiv, 458, 459, 460, 461,
462, 485, 486

número másico, 253, 255

O

operaciones de fraccionamiento, 37, 38, 39, 45

óxidos ácidos, xii, 224, 359, 360, 368, 379

óxidos anfóteros, 360, 379

óxidos básicos, 223, 358, 359, 363, 375, 376, 379

oxoácidos, xii, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 372, 373, 375, 376, 378

P

Paracelso, 82, 83, 223

Parr, 319

Paufler, 382

Pauling, 301, 315, 316, 317, 318, 331, 332, 378

Pearson, 319

Percy Spencer, 17

Perrin, 53, 75, 99, 492, 493, 503, 504, 505

Petit, 165, 166, 210

pila galvánica, 470

pila Leclanché, xiv, 478, 479, 485

pila reversible, 203, 471, 472, 473, 474, 485, 486

pilas reversibles, 471

Planck, 258, 259, 262, 268

Popper, 8, 10

Potenciales normales de oxidación, 476

Precipitación mecánica, 36

premisas, 7

presión osmótica, xiv, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 440, 442, 444, 445, 448, 502, 505

Primer Principio, 178, 181, 182, 183, 186, 193, 197, 200, 202, 208

Primer Principio de la Termodinámica, 183

principio de exclusión, xi, 285, 286, 287, 288, 292

principio de incertidumbre, xi, 270, 271

producto iónico del agua, xiv, 469, 482, 483, 485, 486

productos, 15, 18, 20, 49, 50, 77, 89, 140, 143, 155, 186, 187, 189, 192, 307, 394, 395, 396, 397, 399, 401, 402, 403, 409, 411, 549, 550, 554, 562, 563, 564, 567, 569, 571, 576, 577, 578, 580, 581, 585

propiedades aditivas, 443

propiedades coligativas, 444, 445, 502

propiedades constitutivas, 443, 454

Proust, vii, 4, 50, 51, 52, 53, 55, 87, 127, 153

Ptolomeo, 11

Q

quark, 298, 299

R

radar, 17

radiación, x, 10, 17, 18, 19, 22, 161, 247, 250,
254, 256, 258, 262, 263, 279, 280, 283,
551, 552, 567

Ramsay, 235, 301, 514

Randall, 452

Raoult, xiii, 419, 420, 421, 426, 427, 430,
431, 438, 440

Rayleigh, 256, 301

rayos catódicos, 19, 242, 243, 244, 246, 247,
248, 250, 266

rayos positivos, 246, 249, 266

rayos X, 247, 248, 249, 250, 256, 259, 266,
269, 270

reacción de Belousov – Zhabotinsky, 591,
593, 597, 598

reacción de primer orden, 554, 555, 558, 562,
567, 578

reacción de segundo orden, 556

Reacciones consecutivas, xvi, 565

reacciones en cadena, 561, 567

reacciones oscilantes, 587, 591, 594, 597

Reacciones paralelas, xvi, 563

reactantes., 49, 388, 395, 397, 403, 550, 554,
557, 577

regla de Hardy – Schultze, 495

Reichenbach, 3

relojes químicos, 587, 598

Resonancia, xii, 327

Richter, 85, 137

Röntgen, 247, 248, 250

Royal Society, 52, 62, 82, 83, 158, 226

Rumford, 158

Rutherford, x, 14, 250, 251, 252, 254, 261

S

sales ácidas, 377

Sales binarias, xii, 362

Sanderson, 190, 318

SatyendraNat Bose, 333

Scheele, 85

sedimentación, 34, 35, 36, 504, 545

Sennert, D., 83, 84

Separación magnética, 34

serie de Balmer, 264

serie de Hoffmeister, 497

síntesis, vii, 49, 51, 53, 55, 86, 89, 90, 91,
140, 141, 142, 152, 187, 194, 239, 240,
268, 358, 359, 361, 362, 376, 379, 388,
567, 569, 581

síntesis total, 49, 140

sistema físico, 21, 22, 54, 114

sistema material, 21, 22, 25, 46, 58

Sistemas abiertos, 22

sistemas adiabáticos, 23, 25

- sistemas aislados, 22, 23
- Sistemas cerrados, 22
- sistemas heterogéneos, 32, 33, 161, 390, 488, 549, 551
- sistemas homogéneos, xvi, 31, 37, 39, 50, 488, 549, 552, 553
- sistemas inhomogéneos, 32
- solución, 39, 40, 41, 42, 43, 75, 84, 87, 110, 149, 196, 209, 240, 260, 272, 273, 285, 287, 326, 364, 365, 368, 371, 375, 377, 385, 387, 396, 397, 398, 399, 400, 404, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 454, 455, 459, 460, 461, 462, 464, 465, 466, 467, 468, 470, 471, 472, 475, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 485, 486, 488, 490, 491, 494, 496, 498, 502, 505, 522, 531, 532, 533, 535, 540, 541, 542, 544, 545, 546, 551, 558, 565, 567, 572, 577, 578
- solución saturada, 41, 426
- soluto, 41, 42, 196, 386, 414, 415, 417, 418, 419, 421, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 440, 441, 445, 448, 449, 522, 528, 530, 531
- solvente, 41, 45, 196, 325, 326, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 443, 445, 448, 449, 450, 452, 455, 460, 464, 467, 501, 530, 544, 571, 572
- Sommerfeld, x, 264, 265, 266
- Stern, 542, 543, 544
- Sthal, 85
- sustancia, vii, viii, xiii, 4, 14, 15, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 47, 49, 50, 51, 54, 75, 81, 85, 87, 89, 92, 93, 95, 97, 101, 102, 104, 105, 113, 117, 127, 129, 132, 133, 134, 135, 140, 141, 142, 147, 149, 152, 153, 155, 158, 162, 163, 165, 166, 167, 168, 171, 186, 187, 189, 190, 194, 195, 196, 199, 200, 203, 204, 208, 209, 210, 228, 233, 234, 239, 249, 260, 307, 309, 310, 313, 314, 318, 319, 321, 329, 330, 336, 372, 385, 386, 389, 390, 391, 392, 393, 409, 415, 423, 426, 427, 428, 431, 438, 441, 443, 444, 448, 455, 456, 485, 489, 490, 495, 496, 500, 508, 522, 550, 551, 556, 566, 585
- sustancias actuantes, 46, 49, 141, 142, 144, 187, 196, 203, 385, 388, 394, 397, 399, 400, 401, 405, 406, 409, 474, 476, 490, 549, 552, 571, 576
- sustancias compuestas, 4, 43, 44, 45, 51, 52, 53, 91, 92, 139, 141, 148, 188, 190, 204
- sustancias simples, viii, x, 4, 43, 44, 45, 49, 51, 52, 53, 88, 90, 91, 92, 93, 139, 140, 147, 148, 149, 150, 187, 190, 203, 204, 209, 223, 224, 226, 232, 233, 234, 235, 252, 301, 302, 307, 311, 313, 320, 330, 372, 392, 456, 555
- T**
- tabla corta, x, 228
- tamizado, 33
- temperatura, vii, ix, xiii, xv, xvi, 6, 8, 9, 17, 18, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 37, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 48, 56, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 74, 75, 76, 77, 89, 90, 91, 93, 94, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 113, 114, 115, 121, 122, 123, 125, 128, 134, 142, 158, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 168,

- 169, 170, 174, 186, 187, 189, 192, 193, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 209, 210, 211, 223, 224, 235, 256, 274, 301, 306, 309, 313, 321, 322, 323, 327, 358, 359, 361, 362, 363, 370, 380, 381, 385, 387, 388, 389, 391, 392, 393, 394, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 403, 405, 406, 411, 412, 419, 420, 422, 424, 425, 426, 427, 428, 431, 434, 435, 436, 437, 438, 440, 441, 442, 443, 444, 446, 451, 462, 463, 467, 469, 470, 474, 477, 481, 482, 483, 484, 486, 495, 496, 499, 505, 511, 512, 513, 514, 520, 522, 526, 527, 529, 530, 536, 537, 538, 539, 546, 547, 548, 549, 552, 553, 554, 560, 572, 573, 574, 575, 576, 578, 585
- Temperatura infinita, 217
- temperatura negativa, 217, 218, 221**
- tensión superficial**, xv, 25, 173, 506, 510, 511, 512, 513, 514, 516, 518, 520, 522, 523, 524, 526, 529, 531, 533, 546, 547
- teoría atómica, vii, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 223, 224, 252, 265, 268
- Teoría de Debye - Hückel, xiv, 449
- teoría de la atracción interiónica, 466
- Teoría del flogisto, 85
- Tercer Principio de la Termodinámica, 72
- Termodinámica, ix, 71, 159, 178, 181, 182, 183, 186, 193, 195, 196, 197, 200, 201, 202, 207, 208, 390, 398, 399, 427, 439, 511, 512, 529, 548
- Termoquímica, ix, 186, 193, 194
- Thomas S. Kuhn, 2
- Tiselius, 493, 496
- título, 11, 36, 40, 41, 49, 198, 311
- trabajo, 9, 13, 17, 23, 79, 83, 84, 158, 159, 160, 162, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 192, 197, 198, 202, 203, 205, 208, 210, 211, 225, 226, 228, 245, 258, 397, 451, 473, 474, 499, 511, 515, 516, 522, 527, 528, 533, 539, 547
- Trabajo de expansión, ix, 173, 175, 183
- transformación, ix, 9, 28, 29, 43, 44, 48, 49, 65, 72, 73, 74, 76, 91, 141, 142, 160, 161, 163, 168, 169, 172, 173, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 188, 192, 194, 195, 199, 200, 202, 204, 205, 206, 208, 209, 210, 211, 307, 385, 386, 387, 389, 390, 396, 397, 398, 409, 411, 435, 455, 473, 503, 512, 553, 562, 575, 581
- transformación cíclica, 29, 178
- transformaciones inversas, 28
- transformaciones isobáricas, 29, 66, 68, 76, 184
- transformaciones isotérmicas, 29, 64
- Transformaciones polimórficas, 43
- transformaciones recíprocas, 28, 182, 389
- TREPEV, 336, 348, 350, 354
- U**
- ultrafiltración*, 491
- unión covalente polar*, 313, 322
- unión iónica, 306

V

valencia, 138, 139, 151, 152, 153, 154, 226, 227, 228, 229, 232, 233, 234, 235, 240, 311, 312, 315, 316, 318, 319, 320, 321, 328, 329, 336, 345, 346, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 359, 363, 365, 457

van der Waals, 123, 124, 128, 129, 359, 449, 509, 536

van Helmont, 56, 82

van't Hoff, xiv, 400, 410, 435, 436, 440, 576

vaporización, 31, 37, 167, 168, 196, 210, 213, 386, 389, 427, 429, 430

variables de estado, vi, 26, 27, 33, 56, 72, 73, 74, 76, 175, 183, 185, 385, 387, 390

variables extensivas, 25, 26, 33

variables intensivas, 25, 31, 32, 33, 392

velocidad de reacción, xvi, 394, 395, 396, 549, 550, 552, 553, 554, 560, 574, 580, 581, 582, 583

Vito Volterra, 590

volatilidad, 81, 426, 440

volumen molar, 104, 105, 106, 123, 124, 127, 128, 129, 145, 146, 513, 521

von Helmholtz, 159, 178, 541

W

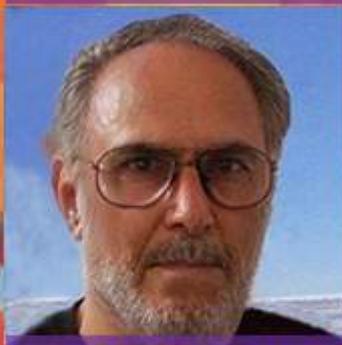
Waage, 396, 397, 553

Watt, 158

William Thomson, 71, 197, 199



En esta obra el autor nos presenta un curso de Química General para estudiantes de nivel terciario o universitario. Como esta asignatura se cursa no solamente en la especialidad Química, sino que forma el curriculum de otras carreras, como Física, Geología, Agronomía, Biología, etc. El desarrollo del libro comienza con los conceptos más elementales, que un lector con una buena base de esta disciplina podrá obviar, para ir profundizando los conceptos a medida que el lector va adquiriendo una base más sólida en esta especialidad.



Miguel Katz, no sólo es Profesor en Química sino que es Licenciado en Enseñanza de la Química y Doctor en Epistemología e Historia de la Ciencia. A lo largo de medio siglo ha sido docente en institutos terciarios y universitarios y ha publicado una veintena de libros sobre temas vinculados a la Química y a la Ciencia en general.

ISBN 978-987-47159-1-3



9 789874 715913