

# **AMPLIACIÓN DE CONCEPTOS BÁSICOS DE QUÍMICA GENERAL**

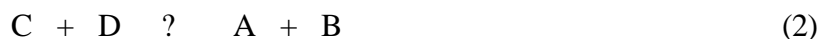
**Prof. Juan Luis Álvarez Jurado**

## EQUILIBRIOS. DEFINICIÓN.

Supóngase un compuesto químico, que vamos a llamar A, que puede reaccionar con otro compuesto químico, que vamos a llamar B; si se mezclan en un recipiente, al colisionar una molécula de A con una molécula de B, pueden reaccionar; denominemos por C y D a los productos que resultan de la reacción; también supóngase que C y D puedan reaccionar entre sí, resultando, como productos de su reacción, los compuestos A y B; la reacción de A con B sería:

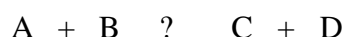


Dado que, al principio, en el recipiente nada más que hay moléculas de A y de B, la reacción solamente puede tener el sentido que indica la flecha de la expresión (1); momentos después de mezclar A con B, como aún hay pocas moléculas de C y de D, la posibilidad de que se junten estas moléculas y que reaccionen entre sí es muy remota; no obstante, conforme transcurre el tiempo y aumenta el número de moléculas de C y de D, aumenta la posibilidad de que reaccionen según:



Sigue pasando el tiempo y, al aumentar el número de moléculas de C y de D, comienza a apreciarse la existencia de la reacción (2); sin embargo, sigue produciéndose con mayor frecuencia la reacción (1) que la reacción (2) y sigue, por tanto, aumentando el número de moléculas de C y de D; como las moléculas de A y de B están reaccionando entre sí, cada vez hay menos moléculas de A y de B y cada vez se va produciendo con menos frecuencia la reacción (1); dado que se están formando moléculas de C y de D, cada vez hay más moléculas de C y de D, y cada vez se produce con mayor frecuencia la reacción (2); el proceso continúa, existiendo cada vez menos moléculas de A y de B y cada vez más moléculas de C y de D, **hasta que se alcanza un límite, y este límite se alcanza cuando se produce la reacción (2) el mismo número de veces que la reacción (1); las 2 reacciones siguen produciéndose, pero el mismo número de veces una que la otra.**

Obsérvese que si A y B, al ser mezclados, tenían unas concentraciones determinadas, cuando se está efectuando la reacción (1) sus concentraciones están disminuyendo; también obsérvese que, al mismo tiempo, las concentraciones de C y de D están aumentando; **al llegar al límite, como la reacción (1) se realiza el mismo número de veces que la reacción (2), las concentraciones de las 4 sustancias permanecen constantes. A esta situación límite se la denomina situación de equilibrio, y se expresa así:**



Los sistemas en equilibrio tienen **varias propiedades**, que han sido demostradas experimentalmente; **una de ellas es que son dinámicos**; en efecto, en el equilibrio anterior se están realizando **siempre** las reacciones (1) y (2), y el mismo número de veces una que la otra; no es, por tanto, un equilibrio estático.

**Otra de las propiedades de los equilibrios es que la relación:**

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K_c \quad (3)$$

es igual a una constante,  $K_c$ ; recuérdese que la concentración de una sustancia se expresa colocando la fórmula de la sustancia entre corchetes; la relación (3) suele denominarse **ley de acción de masas**, y también **ley de Guldberg y Waage**; la constante del equilibrio se designa por la nomenclatura  $K_c$ , con el subíndice **c**, que es la letra inicial de la palabra concentración, para distinguirla de otra constante de equilibrio, la  $K_p$ , con el subíndice **p**, que es la letra inicial de la palabra presión, porque para los gases también se cumple una relación análoga a la (3), pero con presiones; es la que sigue:

$$\frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} = K_p$$

siendo  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  y  $P_D$ , **las presiones parciales de cada uno de los gases que conforman el equilibrio.**

**Otra propiedad de los equilibrios** es que la constante  $K_c$ , y también la constante  $K_p$ , permanece invariable siempre que la temperatura sea fija; **para cada temperatura existe una constante de equilibrio distinta**; si la temperatura es fija la constante del equilibrio también es fija; esta propiedad es muy importante y por eso interesa tenerla siempre en cuenta.

**Otra propiedad de los equilibrios** es que un sistema en equilibrio es independiente de su origen; **más claro: se alcanza el mismo equilibrio si se parte de A y de B, que si se parte de C y de D.**

## PRINCIPIO DE L'CHATELIER

Este principio dice que si se ejerce alguna acción externa sobre un sistema que está en equilibrio, **el equilibrio se altera intentando anular el efecto de esa acción externa.** El principio de L'Chatelier es de notable importancia y, para comprenderlo bien, se analizan 4 ejemplos.

**Ejemplo 1°.-** En un recipiente **cerrado** se tiene este sistema en equilibrio:



en el que, como se sabe, el símbolo (g) quiere decir que los compuestos son gases; en el caso de líquidos se expresaría así: (l); en el caso de sólidos, así: (s); en el caso de un compuesto disuelto en una solución acuosa, así: (ac).

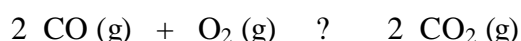
Si en el recipiente cerrado introducimos más cantidad del gas  $N_2O_4$ , ¿qué ocurre?; lo que ocurre es que **la acción externa**, que consiste en introducir más cantidad del gas  $N_2O_4$ , **altera al equilibrio**, y esto quiere decir que el equilibrio se tiene que desplazar en

este sentido ? , o en este otro sentido ? ; en el caso concreto del equilibrio (1), el desplazamiento es en este sentido ? , produciéndose la reacción:



Aclaremos porqué el equilibrio se desplaza de acuerdo con la reacción (2); el efecto de la acción externa es aumentar la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y, según el principio de L'Chatelier, el equilibrio tiene que alterarse de forma tal que se intente anular el efecto de esta acción externa, y el efecto de la acción externa se intenta anular mediante la reacción (2) ya que, con la reacción (2), desaparecen moles del gas  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

**Ejemplo 2°.-** En un recipiente cerrado se tiene este sistema en equilibrio:



Si se aumenta la presión, ¿qué ocurre?; lo que ocurre es que la acción externa, que consiste en un aumento de la presión, altera al equilibrio produciendo la reacción que sigue:



ya que, si el efecto de la acción externa es un aumento de la presión, según el principio de L'Chatelier, para intentar anular el efecto del aumento de la presión, **no se puede realizar esta reacción:**

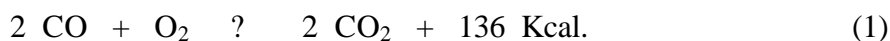


porque, en un recipiente cerrado, la reacción (2) implica un aumento de volumen; fíjense en que con la reacción (2) 2 moléculas del gas  $\text{CO}_2$  se convierten en 3 moléculas (2 del gas  $\text{CO}$  y 1 del gas  $\text{O}_2$ ), y como el recipiente es cerrado y su volumen no se puede aumentar, lo que se aumenta es la presión; **quiere decirse que la reacción (2) no intenta anular el efecto del aumento de la presión, ya que con la reacción (2) sucede todo lo contrario, porque aumenta la presión;** por eso la reacción que se produce es la (1), y se produce la reacción (1) hasta que nuevamente se alcanza el equilibrio, **con las mismas constantes de equilibrio,  $K_c$  ó  $K_p$ , iniciales, porque la temperatura no ha variado.**

**Ejemplo 3°.-** Se sabe que las reacciones exotérmicas son las que desprenden calor y las reacciones endotérmicas son las que absorben calor. Dada la reacción exotérmica en equilibrio:



y estando los gases en un recinto cerrado, si se aumenta la temperatura, ¿que ocurre?; como se está analizando el efecto del aumento de la temperatura, no va a tenerse en cuenta que el gas, al calentarse, se dilata y aumenta su presión; solamente tengamos en cuenta el efecto del aumento de la temperatura. Si esta reacción:

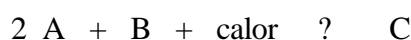


implica desprendimiento de calor y aumento, por consiguiente, de la temperatura, y esta otra reacción:



implica absorción de calor y descenso, por tanto, de la temperatura, según el principio de L'Chatelier **la reacción que tiene que producirse es la (2)**; fíjense en que la reacción (1), como implica aumento de la temperatura, ayuda al efecto de la acción externa, que es un aumento de la temperatura; sin embargo, la reacción (2), como implica enfriamiento, intenta anular el efecto del aumento de la temperatura.

**Ejemplo 4º.-** Este ejemplo es un resumen de los distintos casos a los que se puede aplicar el principio de L'Chatelier. Supóngase que, en un recipiente cerrado, existen 3 gases, A, B y C en equilibrio, y que su reacción sea la que sigue:



**Cuando aumenta la presión, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando disminuye la presión, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando aumenta la temperatura, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando disminuye la temperatura, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando aumenta el volumen, como implica disminución de la presión, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando disminuye el volumen, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando aumentan las concentraciones de A ó B, o las dos, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando disminuyen las concentraciones de A ó B, o las dos, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando aumenta la concentración de C, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

**Cuando disminuye la concentración de C, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .**

## ENTALPÍA

**La entalpía es una medida energética** que se estudia ampliamente en la Termodinámica Química; se designa por una  $H$  mayúscula; se van a exponer unos ligeros conceptos de ella.

En la reacción exotérmica:



la variación que experimenta la entalpía del sistema, al formarse un mol de  $\text{ CO}_2$  a partir de un mol de  $\text{ C}$  y de un mol de  $\text{ O}_2$ , tiene esta nomenclatura y este valor:

$$\Delta H = ? \quad 94 \text{ Kcal.} \cdot \text{ mol}^{-1}$$

Es decir, cuando en un sistema que contiene a las 3 materias C, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, se genera 1 mol de CO<sub>2</sub> a partir de 1 mol de C y de 1 mol de O<sub>2</sub>, la entalpía del sistema varía, y **como el sistema pierde calor al producirse el mol de CO<sub>2</sub>**, la variación que experimenta la entalpía del sistema es negativa; aún cuando el concepto de la entalpía es más complejo, admitamos, en este estudio, **que las variaciones de las entalpías sean iguales a las variaciones del calor** y que estas variaciones se designan anteponiendo, al símbolo de la entalpía, una delta mayúscula.

En esta otra reacción, ahora endotérmica:



la variación que experimenta la entalpía del sistema, al generarse un mol de C y un mol de O<sub>2</sub>, a partir de un mol de CO<sub>2</sub>, es:

$$\Delta H = 94 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

siendo en este caso la variación de la entalpía positiva, **porque para generar el mol de C y el mol de O<sub>2</sub>, a partir del mol de CO<sub>2</sub>, ha sido necesario añadir calor al sistema.**

## TENDENCIA AL EQUILIBRIO

En un proceso químico cualquiera adaptado para concluir en un equilibrio (por ejemplo, un sistema introducido en un recinto cerrado), y cuyos componentes químicos admitan reacciones en equilibrio, **los componentes integrantes del sistema tienden, espontáneamente, a un estado de equilibrio.**

Si en un recipiente cerrado se introducen unas cantidades cualesquiera de los gases CO, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, espontáneamente los gases reaccionan entre sí, hasta alcanzar un estado de equilibrio, que se expresa mediante la reacción de equilibrio siguiente:



cumpliendo las concentraciones, de los 3 gases, con esta igualdad:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot \sqrt{[\text{O}_2]}}$$

siendo K<sub>c</sub> la constante del equilibrio correspondiente **a la temperatura del sistema.**

**Se define como sistema al conjunto de los compuestos que integran al equilibrio; en nuestro caso, al conjunto de los 3 gases CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.**

Si un sistema no está en equilibrio y tiende hacia un equilibrio, **hay 2 tendencias que el sistema sigue hasta alcanzar el estado del equilibrio;** estas tendencias han sido demostradas experimentalmente y son:

**1ª Tendencia.-** Todo sistema tiende a la máxima movilidad molecular; la máxima movilidad molecular, en el equilibrio (1), se consigue cuando la reacción tiene este sentido:

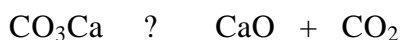


porque una molécula de CO y media molécula de O<sub>2</sub> tienen más movilidad que una sola molécula de CO<sub>2</sub>.

Si el equilibrio es este otro:



la máxima movilidad molecular se consigue cuando la reacción tiene el sentido:

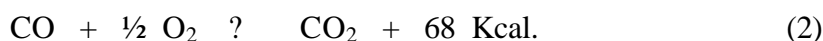


porque las moléculas de los gases tienen mayor movilidad que las moléculas de los sólidos.

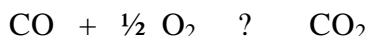
La movilidad molecular está directamente relacionada con la **entropía**, que es una medida energética estudiada ampliamente en la Termodinámica Química y de la que aquí sólo diremos que **a mayor movilidad mayor entropía**

**2ª Tendencia.-** Todo sistema tiende a la energía mínima, que es lo mismo que decir que tiende al mínimo calor, y también lo mismo que decir a la mínima entalpía.

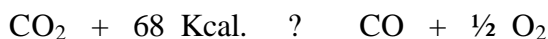
La reacción (1), a 25° C, completándola con el calor desprendido al generarse un mol de CO<sub>2</sub>, es:



Si al formarse el gas CO<sub>2</sub> se desprende calor, la energía del gas CO<sub>2</sub> será inferior a la del conjunto de los gases CO + ½ O<sub>2</sub>; **repetimos el concepto exponiéndolo de otra forma, quizás más clara**; si al desplazarse el sistema en este sentido:



se pierde calor, este sentido es el que corresponde a la mínima energía. **Pongamos, para aclarar aún más el mismo concepto, la reacción (2) con sus términos invertidos:**

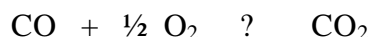


pudiéndose observar que, según esta última reacción, 1 mol de CO más 0,5 moles de O<sub>2</sub> tienen 68 Kcal. **más** que 1 mol de CO<sub>2</sub>, luego el gas CO<sub>2</sub> tiene que tener menos energía o, lo que es lo mismo, **menos entalpía** que el conjunto de los gases CO y O<sub>2</sub>.

Según la primera tendencia, **la tendencia a la mayor entropía, la reacción (2) tiende a desplazarse en este sentido ? .**

Según la segunda tendencia, **la tendencia a la menor entalpía, la reacción (2) tiende a desplazarse en este otro sentido ? .**

Cuando se alcanza el equilibrio:



se han equilibrado, al mismo tiempo, las 2 tendencias: **mayor entropía y menor entalpía**; la constante del equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot \sqrt{[\text{O}_2]}}$$

implica, al mismo tiempo, **el equilibrio entre la tendencia a la mayor entropía y la tendencia a la menor entalpía.**

## PROBLEMAS

**Ejemplo 1.-** El nitrato potásico, a una temperatura determinada y fija, se disuelve en el agua según la reacción:



deducir cual de los 2 nitratos tiene mayor entalpía.

De acuerdo con la reacción, la variación que experimenta la entalpía al formarse un mol de  $\text{NO}_3\text{K} (\text{ac})$ , a partir de un mol de  $\text{NO}_3\text{K} (\text{s})$ , es:

$$\Delta H = 2 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Quiere decirse que se verifica la expresión que sigue:

$$2 \text{ Kcal.} = \text{entalpía de 1 mol de } \text{NO}_3\text{K} (\text{ac}) \quad ? \quad \text{entalpía de 1 mol de } \text{NO}_3\text{K} (\text{s})$$

y la entalpía del  $\text{NO}_3\text{K} (\text{ac})$ , por ser el minuendo de esta diferencia, será la mayor.

**Ejemplo 2.-** El sulfato sódico, a una temperatura determinada y fija, se disuelve en el agua según la reacción:



deducir cual de los 2 sulfatos tiene mayor entalpía y mayor entropía.

La mayor entropía es la del sulfato disuelto, porque sus moléculas tienen mayor movilidad que las del sulfato sólido.



Para analizar la entalpía, calculemos la variación que experimenta la entalpía al generarse un mol del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  (ac), a partir de un mol del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  (s); es:

$$\Delta H = ? \cdot 1'5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

o sea, que **quien tiene mayor entalpía es el sulfato sólido**, pero lo aclaremos aun más diciendo que se cumple la expresión:

$$? \cdot 1'5 \text{ Kcal} = \text{entalpía de 1 mol de } \text{SO}_4\text{Na}_2 \text{ (ac)} - \text{entalpía de 1 mol de } \text{SO}_4\text{Na}_2 \text{ (s)}$$

y como la diferencia de las 2 entalpías es negativa, el sustraendo es mayor que el minuendo, luego quien cuenta con mayor entalpía es el sulfato sólido.

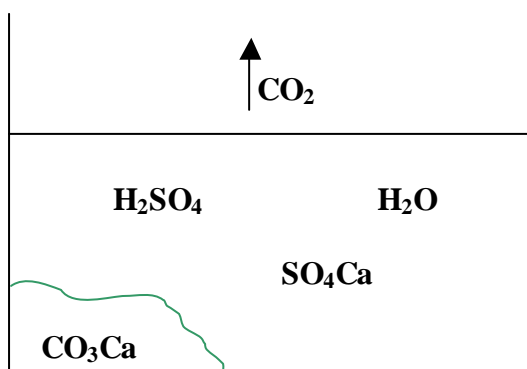
**Ejemplo 3.-** En un recipiente abierto, se vierte carbonato cálcico sólido en una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido. Calcular la constante del equilibrio de la reacción, en función de las concentraciones, sabiendo que la reacción es:



Si se aplica la fórmula de la constante del equilibrio se tiene:

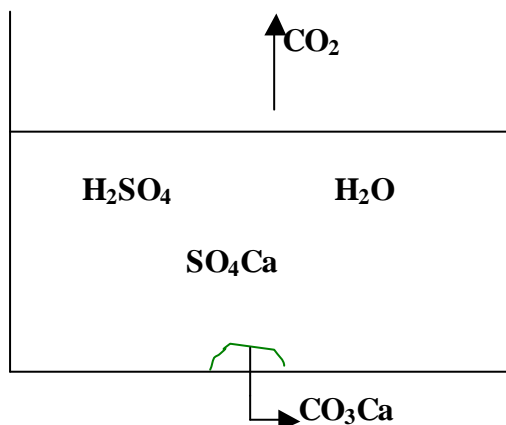
$$K_c' = \frac{[\text{SO}_4\text{Ca}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CO}_3\text{Ca}] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad (1)$$

No obstante, la fórmula de la constante del equilibrio es mucho más simple que la (1); demostrémoslo ayudándonos de este esquema del recipiente:



Obsérvese que el gas  $\text{CO}_2$ , como “se va”, no puede intervenir en el equilibrio.

El sólido,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , como indica el esquema, se encuentra en el fondo del recipiente, formando un bloque compacto o una masa triturada; quiere decirse que, como hay sólido en el fondo, **la solución no admite más moléculas de carbonato cálcico que las que ya han reaccionado**; la cantidad de sólido en el fondo del recipiente permanece inalterable al alcanzarse el equilibrio; ¿qué ocurre con su concentración?; se va a demostrar que es constante; para ello, disminuyamos la cantidad de sólido en el recipiente, como se indica en este otro esquema:



Si la concentración  $[\text{CO}_3\text{Ca}]$  disminuyera (**por disminuir la cantidad de sólido**), el equilibrio:



se desplazaría en este sentido ? , pero no se desplaza; el equilibrio permanece inalterable al disminuir la cantidad del sólido; igual ocurre si se aumenta la cantidad del sólido: el equilibrio permanece inalterable; por consiguiente, si al variar la cantidad del sólido el equilibrio no se altera, la concentración del sólido tiene que ser constante; **y es constante porque la solución no admite más moléculas de carbonato cálcico que las que ya han reaccionado (más claro aún: las concentraciones se calculan midiendo los moles que hay en un volumen, por ejemplo en un volumen de una solución y ¿es posible medir esos moles si están todos “apelmazados” en el fondo del recipiente?, evidentemente no)**; en general, cuando un sólido está presente en un equilibrio entre líquidos, y también en un equilibrio entre gases, existiendo sólido en el fondo del recipiente que contenga al sistema en equilibrio, la concentración del sólido puede considerarse como una constante que no interviene en el equilibrio.

Otro detalle es que la concentración  $[\text{H}_2\text{O}]$  es constante en las soluciones acuosas diluidas; experimentalmente se ha comprobado que también puede considerarse constante cuando la solución acuosa no es diluida.

Dado que son constantes las concentraciones  $[\text{CO}_3\text{Ca}]$  y  $[\text{H}_2\text{O}]$ , y si se prescinde de la concentración  $[\text{CO}_2]$ , porque el gas  $\text{CO}_2$  “se va” y no interviene en el equilibrio, la fórmula (1) puede ponerse, pasando todas las constantes al primer miembro, de esta forma:

$$\frac{K_c' \cdot [\text{CO}_3\text{Ca}]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{SO}_4\text{Ca}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = K_c$$

siendo esta  $K_c$  **la verdadera constante del equilibrio**; por eso se designó a la constante de la fórmula (1) como  $K'_c$ , con una “prima”, porque **no era la verdadera constante del equilibrio**.

**Resumen de los conceptos expuestos en el ejemplo 3.-** Las concentraciones de los sólidos (cuando existan sólidos en el recipiente en el que se realiza la reacción), en los equilibrios entre líquidos, y también en los equilibrios entre gases, no afectan a las constantes de los equilibrios; no intervienen en los equilibrios.

Las concentraciones del agua, en las soluciones acuosas, como pueden considerarse constantes, no influyen en las constantes de los equilibrios.

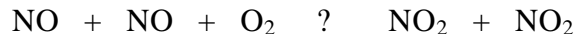
Los gases que “se van” a la atmósfera no influyen en los equilibrios, luego sus concentraciones no pueden incluirse en las constantes de los equilibrios.

**Ejemplo 4.-** En un recipiente cerrado, tenemos este equilibrio entre gases:



Calcular las constantes  $K_c$  y  $K_p$ , y la relación entre ellas.

Los coeficientes que tienen las moléculas en las reacciones, se incluyen, en las fórmulas de las constantes de los equilibrios, como exponentes de las concentraciones de los moles, porque la reacción (1) es realmente esta:



y su constante de equilibrio será:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_2]}{[\text{NO}] \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Por el mismo motivo, la constante del equilibrio que generan las presiones parciales de los gases, y aplicada a la reacción (1), tiene la siguiente expresión:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

Para relacionar las concentraciones con las presiones, aplicaremos la ley general del gas ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R T \quad (2)$$

a cada uno de los gases de la reacción; se sabe que, en la fórmula (2), **n es el número de moles y V es el volumen en litros**; al dividir n por V, en esta fórmula (2), se tiene:

$$\frac{n}{V} = \frac{\text{moles}}{\text{litros}} = \text{concentración} = \frac{P}{R \cdot T}$$

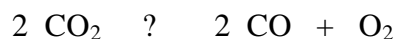
Quiere decirse que se cumplen las siguientes igualdades:

$$[\text{NO}_2] = \frac{P_{\text{NO}_2}}{R \cdot T} \quad ; \quad [\text{NO}] = \frac{P_{\text{NO}}}{R \cdot T} \quad ; \quad [\text{O}_2] = \frac{P_{\text{O}_2}}{R \cdot T}$$

Al sustituir, estos valores de las concentraciones, en la fórmula de  $K_c$ , obtenemos:

$$K_c = \frac{\frac{P_{\text{NO}_2}^2}{R^2 \cdot T^2}}{\frac{P_{\text{NO}}^2}{R^2 \cdot T^2} \cdot \frac{P_{\text{O}_2}}{R \cdot T}} = K_p \cdot \frac{\frac{1}{R^2 \cdot T^2}}{\frac{1}{R^2 \cdot T^2} \cdot \frac{1}{R \cdot T}} = K_p \cdot R \cdot T$$

**Ejemplo 5.-** En un recipiente cerrado (**repetimos lo de “cerrado” porque, si no fuera así, los gases pasarían a la atmósfera**) existe este equilibrio entre gases:



Calcular las constantes  $K_c$  y  $K_p$ , y la relación entre ellas.

Las 2 constantes de equilibrio, con concentraciones y con presiones parciales, tienen las siguientes fórmulas:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2} \quad ; \quad K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}$$

Para deducir la relación entre las 2 constantes del equilibrio se utilizará la expresión obtenida, en el ejemplo 4, a partir de la ley general del gas ideal, o sea esta expresión:

$$\frac{n}{V} = \text{concentración} = \frac{P}{R \cdot T}$$

que aplicándola a cada uno de los 3 gases se obtienen las igualdades que siguen:

$$[\text{CO}_2] = \frac{P_{\text{CO}_2}}{R \cdot T} \quad ; \quad [\text{CO}] = \frac{P_{\text{CO}}}{R \cdot T} \quad ; \quad [\text{O}_2] = \frac{P_{\text{O}_2}}{R \cdot T}$$

Al sustituir estos valores de las concentraciones en la fórmula de  $K_c$ , resulta lo siguiente:

$$K_c = \frac{\frac{P_{CO}^2}{R^2 \cdot T^2} \cdot \frac{P_{O_2}}{R \cdot T}}{\frac{P_{CO_2}^2}{R^2 \cdot T^2}} = K_p \cdot \frac{\frac{1}{R^2 \cdot T^2} \cdot \frac{1}{R \cdot T}}{\frac{1}{R^2 \cdot T^2}} = K_p \cdot \frac{1}{R \cdot T} = K_p \cdot (R \cdot T)^{-1}$$

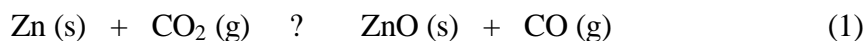
Obsérvese que siempre se verifica la relación:

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^x$$

siendo  $x$  un número entero, positivo ó negativo; cuando el número de moléculas, a un lado y al otro del símbolo  $\rightleftharpoons$ , es el mismo, entonces  $x = 0$  y existe igualdad entre las 2 constantes:

$$K_c = K_p$$

**Ejemplo 6.-** Calcular las constantes de equilibrio de la reacción:



Este equilibrio se efectúa en un medio gaseoso y, para que haya equilibrio, sus componentes han de estar dentro de un recipiente cerrado, **para que los gases no “se vayan” a la atmósfera.**

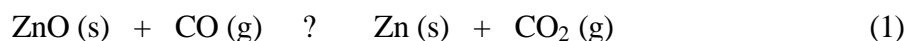
Como ya sabemos, las concentraciones de los sólidos no intervienen en las constantes de los equilibrios. Por consiguiente, la constante de equilibrio de la reacción (1), a partir de las concentraciones, es:

$$K_c = \frac{[CO]}{[CO_2]}$$

y a partir de las presiones parciales, esta es la constante:

$$K_p = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$$

**Ejemplo 7.-** Deducir la constante de equilibrio de la reacción:



Este equilibrio es el mismo del ejemplo 6, pero invirtiendo los reaccionantes y los productos; si se designan por  $K'_c$  y  $K'_p$  a sus constantes, sus valores serán:

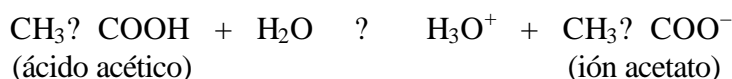
$$K'_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{1}{K_c}$$

$$K'_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{1}{K_p}$$

siendo  $K_c$  y  $K_p$  las constantes deducidas en el ejemplo 6.

Quiere decirse que si la reacción se expresa con sus componentes invertidos (**los productos como reaccionantes y los reaccionantes como productos**), **la nueva constante del equilibrio es igual a la inversa de la constante del equilibrio anterior**. Puede ser necesario aclarar que se llaman reaccionantes a los compuestos químicos que se unen, que son los que se colocan en primer lugar en la reacción; se llaman productos a los compuestos químicos que se producen, cuando reaccionan los reaccionantes, y que son los que se colocan después de los símbolos  $\rightarrow$  ó  $\rightleftharpoons$ .

**Ejemplo 8.-** Deducir la constante de equilibrio de la reacción:

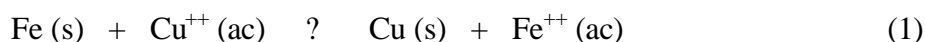


Como la reacción se produce en un medio líquido, no existe la constante  $K_p$ . La constante  $K_c$  es:

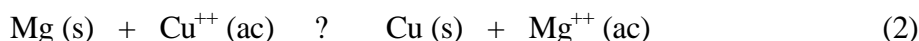
$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

porque la concentración  $[\text{H}_2\text{O}]$ , como ya se indicó, es constante.

**Ejemplo 9.-** La constante de equilibrio de la reacción:



es  $K_c = 3 \cdot 10^{26}$ , y la constante de equilibrio de la reacción:



es  $K_c = 6 \cdot 10^{90}$ ; cual de los 2 metales, Fe ó Mg, precipita mayor cantidad de cobre.

Para resolver este problema debe de suponerse que, tanto en la reacción (1) como en la reacción (2), las concentraciones  $[\text{Cu}^{++}]$  han de ser iguales; esto no lo dice el enunciado del problema, pero es evidente que si en la reacción (1) hay muy pocos iones  $\text{Cu}^{++}$ , y en la reacción (2) hay muchos iones  $\text{Cu}^{++}$ , no es necesario hacer cálculo alguno para deducir que donde se precipita más cantidad de cobre es en el equilibrio (2). Suponiendo que son iguales las 2 concentraciones  $[\text{Cu}^{++}]$ , expongamos las fórmulas de las constantes de los equilibrios de las 2 reacciones:

$$K_c = 3 \cdot 10^{26} = \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$

$$K_c = 6 \cdot 10^{90} = \frac{[\text{Mg}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$

Dividiendo estas dos últimas fórmulas, “se van” las concentraciones  $[Cu^{++}]$  ; hagámoslo:

$$\frac{3 \cdot 10^{26}}{6 \cdot 10^{90}} = \frac{[Fe^{++}]}{[Mg^{++}]}$$

Al despejar, en esta última igualdad, una de las 2 concentraciones, por ejemplo la  $[Mg^{++}]$ , se obtiene:

$$[Mg^{++}] = 2 \cdot 10^{64} \cdot [Fe^{++}]$$

por lo que, si por cada ión  $Fe^{++}$  que se forma, **se pueden formar  $2 \cdot 10^{64}$  iones  $Mg^{++}$ , el ión  $Mg^{++}$  es el que más cobre precipita**; téngase en cuenta que la formación de un ión  $Mg^{++}$  implica la desaparición de un ión  $Cu^{++}$ , precipitándose un átomo de cobre.

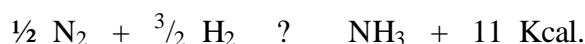
**Ejemplo 10.-** En unas determinadas condiciones de presión y de temperatura, al producirse amoníaco,  $NH_3$ , a partir de  $N_2$  y de  $H_2$ , la entalpía del sistema experimenta esta variación:

$$\Delta H = - 11 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

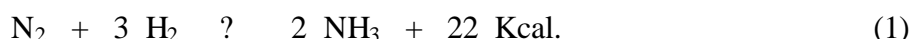
Deducir qué ocurre cuando el sistema se comprime.

Recuérdese que se denomina **sistema** al conjunto de los componentes de una reacción o de un equilibrio; en este ejemplo, **el sistema es el conjunto de los gases  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$** .

El equilibrio de la reacción, y dado que el sistema pierde calor, es:



o, al multiplicarlo por 2:

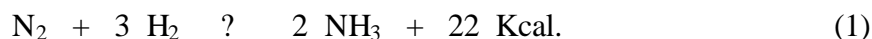


Trabajemos con la reacción (1) que, por tener coeficientes enteros, es más fácil.

De acuerdo con el principio de L'Chatelier, **si el efecto** de la acción externa es un aumento de la presión, tiene que producirse una alteración del equilibrio que **intente anular este efecto del aumento de la presión**; es decir, la alteración del equilibrio tiene que oponerse al aumento de la presión; por tanto, **si el efecto es presionar, la alteración del equilibrio tendrá que producir lo contrario: depresión**; **¿cómo puede generarse depresión en el equilibrio (1)?** ; muy fácil, alterándose el equilibrio en el sentido en el que **disminuya su volumen**; los gases están en un recinto cerrado de volumen fijo; si el equilibrio se desplaza en este sentido  $\rightarrow$ , 4 moléculas se convierten en 2 moléculas y, **como disminuye el número de moléculas**, al desplazarse el equilibrio en este sentido  $\rightarrow$  **se genera depresión, y esto es lo que ocurre cuando el sistema se comprime**.

Si la presión disminuyera (**en lugar de aumentar**), el equilibrio se desplazaría en este otro sentido  $\rightarrow$ , porque 2 moléculas se convierten en 4 moléculas, concepto que implica aumento de volumen pero, **como el volumen es fijo, lo que aumenta es la presión, y este aumento de la presión se opone al efecto de la disminución de la presión.**

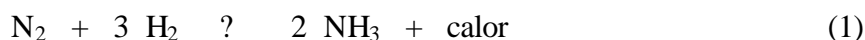
**Ejemplo 11.-** Dado el equilibrio del ejemplo 10:



averiguar que ocurre cuando se aumenta la temperatura.

De acuerdo con el principio de L'Chatelier, **el efecto de esta acción externa**, aumento de la temperatura, tiene que producir una alteración del equilibrio **que intente anular a este efecto**. Por tanto, si la acción externa es calentar, la alteración del equilibrio tiene que generar enfriamiento; **¿cómo puede generarse enfriamiento en el equilibrio (1)?, muy fácil: si al desplazarse el equilibrio en este sentido  $\rightarrow$  se genera calor, al desplazarse el equilibrio en este otro sentido  $\leftarrow$  se generará enfriamiento;** o sea que lo que ocurre cuando se aumenta la temperatura es que el equilibrio (1) se altera desplazándose en este sentido  $\leftarrow$ .

**Ejemplo 12.-** Dado el equilibrio de los 2 ejemplos anteriores:



averiguar qué ocurre cuando se aumenta la concentración  $[\text{H}_2]$ , **o sea cuando se introduce en el recipiente que contiene al equilibrio gas hidrógeno.**

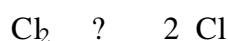
El equilibrio (1) cumple, **siempre**, con la relación de la constante de equilibrio:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

**siendo  $K_C$  constante mientras se mantenga constante la temperatura.**

Si aumenta la concentración  $[\text{H}_2]$ , aumentará el denominador de  $K_C$  y, para que  $K_C$  siga siendo constante, tendrá que aumentar su numerador; quiere decirse que tiene que aumentar la concentración  $[\text{NH}_3]$ . Por consiguiente, si aumenta la concentración  $[\text{H}_2]$ , el equilibrio (1) se desplazará en este sentido  $\rightarrow$ ; **también, en este mismo sentido, se desplazará el equilibrio (1) si se aumentara la concentración  $[\text{N}_2]$ .**

**Ejemplo 13.-** Sabiendo que el estado natural de una sustancia es el de energía mínima, deducir que sucede al aumentar la temperatura del equilibrio:



Cuando se fabrica el gas cloro, y se recoge en un depósito, su molécula es  $\text{Cl}_2$  luego este es su estado natural; **por tanto, en este estado natural cuenta con la mínima energía;** si la molécula  $\text{Cl}_2$  tiene menos energía que 2 átomos  $\text{Cl}$ , para transformar



$\text{Cl}_2$  en  $2 \text{Cl}$  hay que aportar energía y, debido a ello, el equilibrio que cita el enunciado del ejercicio, si le incluimos el término energía, se convierte en este otro equilibrio:



Solución al problema: aplicando el principio de L'Chatelier, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza en este sentido ? .

**Ejemplo 14.-** Analizar las variaciones de la entalpía y de la entropía del equilibrio del ejercicio 13. Comparar su constante de equilibrio con la constante de este otro equilibrio:



Por lo que respecta a la variación que experimenta la entalpía, para transformar el gas  $\text{Cl}_2$  en el gas  $\text{Cl}$ , y dado que el sistema absorbe calor, la variación de la entalpía será positiva.

En cuanto a la variación de la entropía, como 2 átomos de  $\text{Cl}$  tienen más movilidad que una molécula de  $\text{Cl}_2$ , también la variación que experimenta la entropía es positiva al pasar el gas  $\text{Cl}_2$  a gas  $\text{Cl}$ .

Por último, comparemos las 2 constantes de los equilibrios; la constante de equilibrio de la reacción:



es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

y la constante de equilibrio de la reacción:

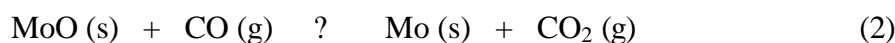
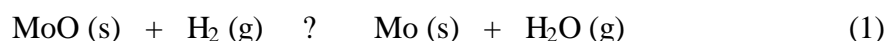


es esta otra:

$$K'_c = \frac{[\text{Cl}]}{\sqrt{[\text{Cl}_2]}}$$

Fíjense en que  $K_c = (K'_c)^2$ ; quiere decirse que **las constantes de los equilibrios varían cuando los coeficientes de los componentes de la reacción se multiplican, o dividen, por un mismo número**; en el problema que se ha analizado, la reacción (2) se obtiene al dividir por 2 la reacción (1). **En realidad las reacciones son las mismas, y también las constantes de los equilibrios, aunque una de ellas esté elevada al cuadrado (al compararla con la otra) en el caso de nuestro ejemplo.**

**Ejemplo 15.-** Dadas las reacciones en equilibrio:



y sus constantes de equilibrio a  $800^\circ\text{C}$ , que son  $K_{c1} = 70$  la de la reacción (1), y  $K_{c2} = 450$  la de la reacción (2), calcular la constante de equilibrio de la reacción:



también a  $800^\circ\text{C}$ , cuando los 4 gases están en un recipiente que contiene molibdeno y su óxido.

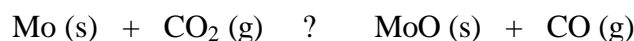
Según el enunciado del problema se sabe que, a  $800^\circ\text{C}$ , las concentraciones de los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , cuando están reaccionando y en equilibrio con el molibdeno y con el óxido de molibdeno, cumplen con la igualdad:

$$K_{c1} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} = 70 \quad (4)$$

También se sabe que, a  $800^\circ\text{C}$ , las concentraciones de los gases  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , cuando están reaccionando y en equilibrio con el molibdeno y con el óxido de molibdeno, cumplen con la igualdad:

$$K_{c2} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = 450 \quad (5)$$

El problema pide la constante de equilibrio de la reacción (3), y esta reacción (3) puede deducirse de las reacciones (1) y (2), ya que **si mezclamos en un mismo recipiente los equilibrios (1) y (2) sus reacciones admiten ser sumadas**; las sumemos, pero colocando la reacción (2) así:



siendo el resultado de la suma:



La reacción (6) expresa al equilibrio originado cuando los 4 gases, el molibdeno y el óxido de molibdeno están juntos en un mismo recipiente a la temperatura de  $800^\circ\text{C}$ ; fíjense en que, como el molibdeno y su óxido, contenidos en la reacción (6) a un lado y al otro lado del símbolo  $?$ , “se van”, la reacción (6) se convierte en la reacción (3), o sea en la reacción de la que hay que deducir su constante de equilibrio.

Las concentraciones de los gases en las reacciones (1) y (2) son iguales a las concentraciones de los gases en la reacción (6), ya que la reacción (6) ha resultado de la unión, mediante suma, de los equilibrios (1) y (2); por otro lado, estas concentraciones cumplen con las igualdades (4) y (5), pudiéndose obtener, de las igualdades (4) y (5), las relaciones entre concentraciones que siguen:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 70 \cdot [\text{H}_2] \quad \text{y} \quad [\text{CO}_2] = 450 \cdot [\text{CO}] \quad (7)$$

Expongamos la constante de equilibrio,  $K_c$ , de la reacción (3) sustituyendo, en ella, las concentraciones  $[\text{H}_2\text{O}]$  y  $[\text{CO}_2]$  por sus valores según las igualdades (7); el valor de  $K_c$  es:

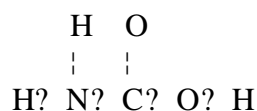
$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} = \frac{70 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot 450 \cdot [\text{CO}]} = \frac{70}{450} = 0'155$$

porque las concentraciones del numerador “se van” con las concentraciones del denominador.

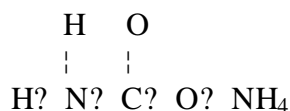
Designando por **productos** a los compuestos que están a la derecha del símbolo de equilibrio, es decir CO y H<sub>2</sub>O en el caso del equilibrio (3), y por **reaccionantes** a los compuestos que están a la izquierda del símbolo de equilibrio, se puede razonar lo siguiente:

- Cuando la constante del equilibrio es menor que 1, como sucede con  $K_c$ , en el equilibrio hay más moléculas (**y más moles**) de reaccionantes que de productos; en efecto, el término  $[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]$  tiene que ser mayor que el término  $[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]$ .
- Cuando la constante del equilibrio es mayor que 1, como sucede con  $K_{e1}$  y  $K_{e2}$ , en el equilibrio hay más moléculas (**y más moles**) de los productos que de los reaccionantes.

**Ejemplo 16.-** La fórmula desarrollada del ácido carbámico es:



y la del carbamato amónico esta otra:



El carbamato amónico es un sólido que se disocia según la reacción:



Si a 35° C la presión de los gases, en equilibrio con el sólido, es de 0'2 atmósferas, calcular la constante del equilibrio a 35° C.

Debe de tenerse siempre en cuenta que para que pueda establecerse un equilibrio entre sólidos y gases, o entre líquidos y gases, han de estar todos los compuestos en un recipiente cerrado, ya que si no fuera así los gases escaparían a la atmósfera y nunca podría realizarse esta reacción:



teniendo la reacción siempre un sólo sentido, que sería el siguiente:



y concluiría la reacción cuando todo el carbamato amónico se hubiera disociado.

Como cada molécula de carbamato amónico que se disocia **produce 2 moléculas de NH<sub>3</sub> y 1 molécula de CO<sub>2</sub>**, el número de moléculas de NH<sub>3</sub> tiene que ser igual al doble del número de moléculas de CO<sub>2</sub>; por otro lado, según el enunciado del problema, **la suma de las presiones parciales**, de las moléculas de NH<sub>3</sub> y de las moléculas de CO<sub>2</sub>, **es de 0'2 atmósferas**, ya que esta es la presión total de los gases en equilibrio con el sólido; puede, por consiguiente, establecerse la igualdad:

$$P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} = 0'2 \quad (1)$$

y como las presiones parciales de los gases son proporcionales a los números de moléculas que existen de cada gas (**proporcionales a los números de moles que existen en el recinto cerrado**), se verificará:

$$P_{\text{NH}_3} = 2 \cdot P_{\text{CO}_2}$$

Sustituyendo este valor de  $P_{\text{NH}_3}$  en la igualdad (1), se tiene:

$$2 \cdot P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}_2} = 0'2$$

de donde:

$$P_{\text{CO}_2} = 0'0666 \text{ atmósferas}$$

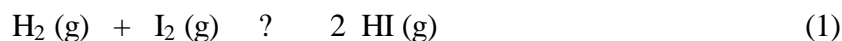
y si esta es la presión parcial del gas CO<sub>2</sub> en el equilibrio; la del gas NH<sub>3</sub> será:

$$P_{\text{NH}_3} = 2 \cdot P_{\text{CO}_2} = 0'1333 \text{ atmósferas}$$

Ya se puede calcular la constante del equilibrio que, por supuesto, hay que obtenerla a partir de las presiones, y su valor es el siguiente:

$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} = 1'18 \cdot 10^{-3}$$

**Ejemplo 17.-** Dada la reacción en equilibrio:



cuya constante de equilibrio, **a 750° C**, es  $K_p = 55$ , averiguar qué ocurre cuando, en un recipiente cerrado y **a 750° C**, introducimos los 3 gases con estas presiones parciales:

$$P_{\text{HI}} = 0'8 \text{ atmós} \quad ; \quad P_{\text{H}_2} = 0'02 \text{ atmós} \quad ; \quad P_{\text{I}_2} = 0'02 \text{ atmós}$$

Evidentemente los gases reaccionarán, hasta que se establezca el equilibrio (1); veamos en qué sentido se va a realizar la reacción; en el equilibrio se cumple esta expresión:

$$K_p = 55 = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} \quad (2)$$

Comprobemos que sucede cuando se sustituyen, las presiones parciales que cita el problema, en la ecuación (2):

$$\frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{0'8^2}{0'02 \cdot 0'02} = 1.600$$

Bien, pues ocurre que como 1.600 tiene que disminuir hasta valer 55, la presión parcial de los moles del HI es muy superior a la que debe de tener en el equilibrio; quiere decirse que la reacción que se genera es la que sigue:



Aunque no lo pide el enunciado del problema, **calculemos las presiones parciales de cada uno de los 3 gases en el equilibrio**; según la reacción (3), por cada molécula de  $\text{H}_2$  que se forme se forma, al mismo tiempo, una molécula de  $\text{I}_2$ ; recuérdese, por otro lado, que las presiones parciales de los gases son proporcionales a sus números de moléculas (**o, mejor, a sus números de moles**), y que si los números de moléculas de 2 gases son iguales, también son iguales sus presiones parciales; quiere decirse que si la presión parcial del gas  $\text{H}_2$  aumenta en el valor  $x$ , al producirse la reacción (3), también aumentará en el valor  $x$  la presión parcial del gas  $\text{I}_2$ ; y como por cada molécula de  $\text{H}_2$  que se forma desaparecen 2 moléculas del HI, la presión parcial del gas HI disminuirá, y disminuirá precisamente en el valor  $2 \cdot x$  cuando la presión parcial del gas  $\text{H}_2$  aumenta en el valor  $x$ ; resumiendo, en el equilibrio contamos con estas presiones parciales:

$$P_{\text{H}_2} = 0'02 + x \quad ; \quad P_{\text{I}_2} = 0'02 + x \quad ; \quad P_{\text{HI}} = 0'8 - 2 \cdot x$$

Sustituyamos, seguidamente, estos valores de las presiones parciales en la fórmula de la constante del equilibrio:

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{(0'8 - 2 \cdot x)^2}{(0'02 + x) \cdot (0'02 + x)} = 55 \quad (4)$$

y haciendo operaciones con los términos separados por el último signo = de la expresión (4), se obtiene esta ecuación de segundo grado:

$$51 \cdot x^2 + 5'4 \cdot x - 0'63 = 0$$

cuyas soluciones son: 0'07 y -0'176; de estos 2 valores, lógicamente, solo sirve el positivo (porque  $x$  no puede ser negativa), siendo las presiones parciales de los 3 gases en el equilibrio las siguientes:

$$P_{\text{H}_2} = 0'09 \text{ atmósf.} \quad ; \quad P_{\text{I}_2} = 0'09 \text{ atmósf.} \quad ; \quad P_{\text{HI}} = 0'66 \text{ atmósf.}$$

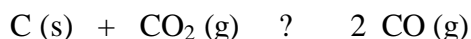
Fíjense en que la presión total no varía; comprobémoslo:

$$P_{\text{total inicial}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2} + P_{\text{HI}} = 0'8 + 0'02 + 0'02 = 0'84 \text{ atmósferas}$$

$$P_{\text{total final}} = 0'09 + 0'09 + 0'66 = 0'84 \text{ atmósferas}$$

**y no varía porque el número de moléculas, a un lado y al otro del símbolo ? de equilibrio, es el mismo e igual a 2; también por este motivo  $K_c = K_p$ , o sea que la constante del equilibrio a partir de las concentraciones también vale 55.**

**Ejemplo 18.-** A la temperatura de 1.000 K, la presión del gas  $\text{CO}_2$  en equilibrio con las sustancias  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y  $\text{CaO}$  es de 0'04 atmósferas; la constante de equilibrio de la reacción:



es igual a 2, también a 1.000 K y calculándola a partir de la presiones parciales; en un depósito cerrado **y con atmósfera inerte** se mezclan carbono y carbonato cálcico; se calienta la mezcla a 1.000 K ; averiguar la presión del gas  $\text{CO}$  en el equilibrio, cuando la mezcla de carbono y de carbonato cálcico se ha calentado a 1.000 K.

En el depósito hay carbono y carbonato cálcico y, al calentar, la primera reacción que se produce es:



Después, a mayor temperatura, se origina esta otra reacción:



Por consiguiente, después de calentar a 1.000 K, se generan los 2 equilibrios que siguen:



**y la atmósfera del depósito tiene que ser inerte, como se ha dicho, porque si no fuera inerte el oxígeno del aire reaccionaría con el  $\text{C}$  y con el  $\text{CO}$ .**

En el equilibrio (2), la presión parcial del gas  $\text{CO}_2$  tiene que ser igual a 0'04 atmósferas, **la misma que la del equilibrio (1)** ; en efecto, como están los 2 equilibrios juntos en el mismo depósito, si la presión parcial del gas  $\text{CO}_2$  fuera superior a 0'04 atmósferas, el equilibrio (1) se desplazaría en este sentido ? , hasta que la presión del gas  $\text{CO}_2$  disminuyera a 0'04 atmósferas y, al revés, si fuera inferior a 0'04 atmósferas el equilibrio (1) se desplazaría en este otro sentido ? , hasta que la presión del gas  $\text{CO}_2$  quedara igualada a 0'04 atmósferas.

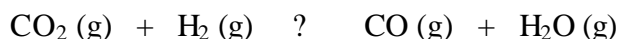
Sabiendo la presión parcial del gas  $\text{CO}_2$ , el problema es fácil, ya que se resuelve simplemente aplicando la fórmula de la constante de equilibrio a la reacción (2):

$$K_p = 2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{0'04}$$

de donde:

$$P_{\text{CO}} = \sqrt{0'08} = 0'28 \text{ atmósferas}$$

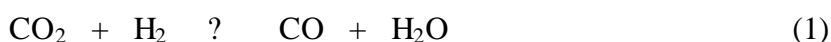
**Ejemplo 19.-** En un autoclave de 5 litros tenemos, a la temperatura de 700 K, medio mol de  $\text{CO}_2$  y medio mol de  $\text{H}_2$ . Averiguar la presión parcial de cada compuesto existente en el autoclave, sabiendo que se produce esta reacción:



y que su constante en el equilibrio es igual a 0'1, a la citada temperatura de 700 K.

Obsérvese que al tener el equilibrio el mismo número de moléculas a un lado que al otro del símbolo  $?$ , se verifica que  $K_c = K_p = 0'1$ ; por eso, el enunciado del problema no ha matizado que la constante del equilibrio sea  $K_c$ , a partir de las concentraciones, o que sea  $K_p$ , a partir de las presiones.

También obsérvese que al realizarse la reacción:



**la presión del conjunto no varía** porque cuando desaparece una molécula de  $\text{CO}_2$  y otra molécula de  $\text{H}_2$ , se generan otras 2 moléculas: una de  $\text{CO}$  y otra de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dado que en el autoclave hay medio mol de  $\text{CO}_2$  y medio mol de  $\text{H}_2$ , antes de producirse reacción alguna en total se cuenta con  $6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas, o sea con un mol de moléculas; y este mol de moléculas existirá después de que se efectúe la reacción (1), **porque el número de moléculas no varía**. Por consiguiente, admitiendo que pueda aplicarse, a la mezcla de los gases, la ley general de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

puede calcularse el valor de la presión total, ya que se conocen los valores de cada uno de los demás factores; hagámoslo:

$$P \text{ atmósf.} \cdot 5 \text{ litros} = 1 \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atmósf.} \cdot \text{litro}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 700 \text{ K}$$

$$\text{de donde, } P = 11'48 \text{ atmósferas}$$

Si en el equilibrio **la presión parcial del gas  $\text{H}_2\text{O}$  es  $x$ , la presión parcial del gas  $\text{CO}$  también será  $x$** , ya que hay el mismo número de moles de cada uno de los 2 gases. Por lo que respecta a los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ , antes de la reacción el autoclave contenía medio mol de moléculas de cada gas (**el mismo número de moléculas de cada gas**) pero, debido a la reacción (1), el número de moles de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{H}_2$  disminuye, **aunque en idéntica cuantía uno que el otro**; o sea que si, en el equilibrio,  **$y$**  es la presión parcial del gas  $\text{CO}_2$  también  **$y$**  será la presión parcial del gas  $\text{H}_2$ .

Por consiguiente, se pueden establecer estas igualdades:

$$P_{\text{CO}_2} = y \quad ; \quad P_{\text{H}_2} = y \quad ; \quad P_{\text{CO}} = x \quad ; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = x$$

Como la presión total es igual a la suma de todas las presiones parciales, tenemos:

$$P_{\text{total}} = 11'48 = x + x + y + y$$

Al plantear la igualdad de la constante del equilibrio, se tiene:

$$K_p = 0'1 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{x \cdot x}{y \cdot y}$$

Quiere decirse que hay que resolver este sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} 2 \cdot x + 2 \cdot y &= 11'48 \\ x^2 &= 0'1 \cdot y^2 \end{aligned}$$

Al despejar  $x$  en la primera ecuación del sistema, y sustituir su valor en la segunda ecuación, resulta esta ecuación de segundo grado:

$$3'6 \cdot y^2 - 45'92 \cdot y + 131'79 = 0$$

que al resolverla se obtienen para  $y$  dos valores: 8'39 y 4'36, pero como con el valor de 8'39 atmósferas resultarían para  $x$  valores negativos, la única cifra válida es 4'36; calculemos, a continuación, el valor de  $x$ :

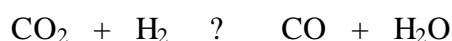
$$x = \frac{11'48 - 2 \cdot y}{2} = \frac{11'48 - 2 \cdot 4'36}{2} = 1'38 \text{ atmósferas}$$

Solución al problema:

$$\begin{aligned} P_{CO} = P_{H_2O} = x &= 1'38 \text{ atmósferas} \\ P_{CO_2} = P_{H_2} = y &= 4'36 \text{ atmósferas} \end{aligned}$$

**Ejercicio 20.-** Calcular las concentraciones, en el equilibrio, de cada uno de los gases del ejercicio anterior.

La reacción en el equilibrio es:



Antes de producirse la reacción, las concentraciones de las materias  $CO_2$  y  $H_2$  eran:

$$[CO_2] = [H_2] = \frac{\text{medio mol}}{5 \text{ litros}} = \frac{0'5}{5} = 0'1 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

En el equilibrio hay moléculas de  $CO$  y de  $H_2O$ , y el mismo número de moléculas de cada uno de los 2 gases, por lo que puede establecerse la relación:

$$[CO] = [H_2O] = x$$

pero por cada molécula de  $CO$  que se forme desaparece una molécula de  $CO_2$ ; también, si se generan  $x$  moles de  $CO$  desaparecen  $x$  moles de  $CO_2$ , luego al alcanzarse el equilibrio la concentración del gas  $CO_2$  será:

$$[CO_2] = 0'1 - x$$



y lo mismo que le sucede al gas  $\text{CO}_2$  le sucede al gas  $\text{H}_2$ , cuya concentración en el equilibrio será:

$$[\text{H}_2] = 0.1 - x$$

Por último, al sustituir las concentraciones en el equilibrio en la fórmula de la constante del equilibrio, se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{x \cdot x}{(0.1 - x) \cdot (0.1 - x)} = 0.1 \quad (1)$$

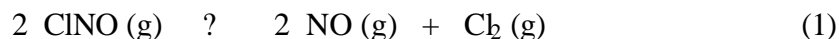
y operando con los términos de la última igualdad de la expresión (1), se obtiene esta ecuación de segundo grado:

$$0.9 \cdot x^2 + 0.02 \cdot x - 0.001 = 0$$

cuyas raíces son 0.024 y -0.046; como el valor de  $x$  no puede ser negativo, sólo nos vale la solución positiva, siendo estos los datos que pide el enunciado del ejercicio:

$$\begin{aligned} [\text{CO}] &= [\text{H}_2\text{O}] = 0.024 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [\text{CO}_2] &= [\text{H}_2] = 0.1 - x = 0.076 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \end{aligned}$$

**Ejemplo 21.-** En un recipiente cerrado existe este equilibrio:



si a  $200^\circ \text{C}$  las concentraciones de cada gas son:

$$\begin{aligned} [\text{ClNO}] &= 0.0156 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [\text{NO}] &= 0.0059 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [\text{Cl}_2] &= 0.00295 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \end{aligned}$$

calcular las constantes  $K_c$  y  $K_p$ .

Aclaremos que al compuesto  $\text{ClNO}$  se le suele llamar cloruro de nitrosilo, y que lo que se ha realizado en el recipiente cerrado es una disociación del cloruro de nitrosilo, es decir, inicialmente sólo había  $\text{ClNO}$ , y la reacción del equilibrio (1) procede de su disociación, porque fíjense en que se verifica:

$$[\text{NO}] = 2 \cdot [\text{Cl}_2] \quad (2)$$

que quiere decir que en el recipiente hay doble número de moles de  $\text{NO}$  que de moles de  $\text{Cl}_2$ , y esto sólo ocurre cuando se disocia el cloruro de nitrosilo; si se mezclan los 3 gases en cualquier proporción, las constantes del equilibrio a  $200^\circ \text{C}$  serían las mismas que se van a calcular, pero no se verificaría la igualdad (2); calculemos  $K_c$ :

$$K_C = \frac{0'0059^2 \cdot 0'00295}{0'0156^2} = 4'2 \cdot 10^{-4}$$

Para el cálculo de  $K_p$ , recordemos que, de la ley general de los gases ideales, se deduce la expresión:

$$\text{concentración} = \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}$$

Quiere decirse que, **para cada gas**, se cumple la relación:

$$[\text{ClNO}] = \frac{P_{\text{ClNO}}}{R \cdot T}$$

o lo que es lo mismo:

$$P_{\text{ClNO}} = [\text{ClNO}] \cdot R \cdot T$$

y para los otros 2 gases:

$$P_{\text{NO}} = [\text{NO}] \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{Cl}_2} = [\text{Cl}_2] \cdot R \cdot T$$

Al sustituir las presiones parciales por sus correspondientes valores en función de las concentraciones, en la fórmula de la constante del equilibrio a partir de las presiones parciales, o sea en esta fórmula:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{ClNO}}^2}$$

se obtiene:

$$K_p = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot R^2 \cdot T^2 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot R \cdot T}{[\text{ClNO}]^2 \cdot R^2 \cdot T^2} = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{ClNO}]^2} \cdot R \cdot T = K_C \cdot R \cdot T$$

**porque el último quebrado es igual a  $K_C$** ; como  $R$ , en atmósfera·litro, vale 0'082 y  $T$ , en grados absolutos, vale  $200 + 273 = 473$  K, si se sustituyen estas cifras y el valor de  $K_C$  en la relación anterior, se consigue el valor de  $K_p$ ; hagámoslo:

$$K_p = 4'2 \cdot 10^{-4} \cdot 0'082 \cdot 473 = 1'63 \cdot 10^{-2}$$

**Ejemplo 22.-** A la temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , la constante de equilibrio de esta reacción:



es  $K_p = 0'05$ ; calcular la fracción de etano descompuesto, si su presión inicial era de 0'5 atmósferas ( **$\text{C}_2\text{H}_6$  es el etano y  $\text{C}_2\text{H}_4$  es el eteno**).

Aún cuando no lo aclara el enunciado del problema, inicialmente sólo hay etano a la presión de 0'5 atmósferas; al efectuarse la disociación, se generan moléculas de eteno y moléculas de hidrógeno, **y el mismo número de moléculas de cada uno de los 2 compuestos**; quiere decirse que si, en el equilibrio, la presión parcial del eteno es de  $x$

atmósferas, también en el equilibrio  $x$  atmósferas será la presión parcial del hidrógeno; ¿y la del etano?, como cada molécula de etano produce una molécula de eteno, la presión parcial del etano se habrá reducido a  $0.5 - x$  atmósferas.

Planteemos la ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_p = 0.05 = \frac{P_{\text{ete}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{eta}}} = \frac{x \cdot x}{0.5 - x}$$

de la que se deduce la ecuación de segundo grado:

$$x^2 + 0.05 \cdot x - 0.025 = 0$$

cuyas raíces son  $-0.185$  y  $0.135$ ; como la presión no puede ser negativa, sólo nos vale la raíz positiva; por consiguiente, las presiones parciales en el equilibrio son

$$P_{\text{eta}} = 0.365 \text{ atmósf.}; \quad P_{\text{ete}} = 0.135 \text{ atmósf.}; \quad P_{\text{H}_2} = 0.135 \text{ atmósf.}$$

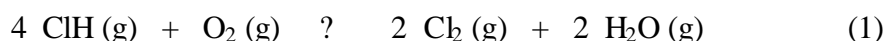
Obsérvese que la presión total ya no es de  $0.5$  atmósferas, sino superior. Calculemos finalmente la fracción de etano descompuesto, que es lo que pide el problema, planteando esta regla de tres:

$$\begin{array}{l} \text{si de } 0.5 \text{ partes de etano se han descompuesto } 0.135 \\ \text{de } 100 \text{ partes de etano se descompondrán } \quad \quad \quad x \end{array}$$

resultando para  $x$ , que es la fracción de etano descompuesto, el **27 %**.

**Se ha dicho ya, y se repite, que todos los equilibrios en los que intervienen gases, han de realizarse en recipientes cerrados; siempre. En este ejemplo y en los que siguen.**

**Ejemplo 23.-** Dada la reacción en equilibrio:



hallar el valor de la constante del equilibrio en función del **grado de transformación y de la presión total  $P$** ; la temperatura es constante y lo suficientemente alta como para que los 4 componentes de la reacción sean gases.

**El grado de transformación es el tanto por uno de lo que se ha transformado; siempre, el grado de “algo” es el tanto por uno de ese “algo”;** si partiendo de 1 mol de disocian  $0.4$  moles, el grado de disociación es  $0.4$ , que es el tanto por uno de lo que se ha disociado, es decir la cantidad disociada por cada mol.

El grado de transformación de la reacción (1), **es el tanto por uno de la cantidad del conjunto de moles  $4 \text{ ClH} + \text{O}_2$ , que se ha transformado en el conjunto de moles  $2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ .** Como el enunciado del problema no indica las cantidades que, en origen, hay de  $\text{HCl}$  y de  $\text{O}_2$ , se va a trabajar con las cantidades más fáciles: 4 moles de  $\text{HCl}$  y 1 mol de  $\text{O}_2$ ; es decir con 1 “mol” de  $4 \text{ ClH} + \text{O}_2$ .

Llamemos  $a$  al grado de transformación del “mol”  $4 \text{ ClH} + \text{O}_2$ ; como  $a$  es el tanto por uno transformado, y sólo hay 1 “mol”, los “moles” de  $4 \text{ ClH} + \text{O}_2$  transformados serán  $a$ ; como cada “mol”  $4 \text{ ClH} + \text{O}_2$  produce 2 moles de  $\text{Cl}_2$  y 2 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ , los  $a$  “moles” de  $4 \text{ ClH} + \text{O}_2$  transformados producirán  $2 \cdot a$  moles de  $\text{Cl}_2$  y  $2 \cdot a$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Deduzcamos, seguidamente, los moles de  $\text{ClH}$  y de  $\text{O}_2$  que hay en el equilibrio; para el caso del gas  $\text{O}_2$  es fácil, porque si en el “mol” inicial  $4 \text{ ClH} + \text{O}_2$  hay 1 mol de  $\text{O}_2$  y se han transformado  $a$  moles, en el equilibrio quedarán  $1 - a$  moles de  $\text{O}_2$ ; para el caso del gas  $\text{ClH}$ , el “mol” de partida,  $4 \text{ ClH} + \text{O}_2$ , contiene 4 moles de  $\text{ClH}$  y, al alcanzarse el equilibrio, han reaccionado  $4 \cdot a$  moles de  $\text{ClH}$  (porque los moles de cloro en estado atómico que hay, en los  $2 \cdot a$  moles de  $\text{Cl}_2$  producidos, son  $4 \cdot a$ , y estos moles proceden todos del  $\text{HCl}$  transformado) luego en el equilibrio quedarán  $4 - 4 \cdot a$  moles de  $\text{HCl}$ .

Resumiendo, los moles que existen en el equilibrio, de los 4 gases que integran la reacción, son:

de $\text{HCl}$	$4 - 4 \cdot a$
de $\text{O}_2$	$1 - a$
de $\text{Cl}_2$	$2 \cdot a$
de $\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot a$

y el número total de moles, sumando los moles acabados de relacionar, resulta ser igual a  $5 - a$  (por favor, súmelos el alumno).

Se sabe que la presión parcial de un gas, mezclado el gas con un conjunto de gases encerrados todos en un mismo recipiente, es igual al número de moles de ese gas dividido por el número total de moles, luego las presiones parciales de cada uno de los 4 gases serán:

$$P_{\text{ClH}} = \frac{4 - 4 \cdot \alpha}{5 - \alpha} ; P_{\text{O}_2} = \frac{1 - \alpha}{5 - \alpha} ; P_{\text{Cl}_2} = \frac{2 \cdot \alpha}{5 - \alpha} ; P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot \alpha}{5 - \alpha}$$

Por otro lado, la suma de las presiones parciales tiene que ser igual a la presión total; sume el alumno las presiones parciales anteriores y comprobará que el resultado es la unidad, o sea 1 atmósfera; lo que se ha analizado es el cálculo de las presiones parciales cuando la presión total es la atmosférica; **sin embargo, el enunciado del problema dice que la presión total no es la atmosférica, sino que es de  $P$  atmósferas; para que la suma de todas las presiones parciales sea igual a  $P$ , sus valores tienen que ser los siguientes:**

$$P_{\text{ClH}} = \frac{4 - 4 \cdot \alpha}{5 - \alpha} \cdot P ; P_{\text{O}_2} = \frac{1 - \alpha}{5 - \alpha} \cdot P ; P_{\text{Cl}_2} = \frac{2 \cdot \alpha}{5 - \alpha} \cdot P ; P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot \alpha}{5 - \alpha} \cdot P \quad (2)$$

sume el alumno estas últimas presiones parciales y comprobará que el resultado de la suma es  $P$ .

Bien, pues demostrado que las presiones (2) son las presiones parciales de los gases cuando la presión total es de  $P$  atmósferas, sustituyamos sus valores en la fórmula de la constante del equilibrio, o sea en esta fórmula:

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{ClH}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

Hagámoslo:

$$K_p = \frac{\frac{(2 \cdot \alpha)^2}{(5 - \alpha)^2} \cdot P^2 \cdot \frac{(2 \cdot \alpha)^2}{(5 - \alpha)^2} \cdot P^2}{\frac{(4 - 4 \cdot \alpha)^4}{(5 - \alpha)^4} \cdot P^4 \cdot \frac{1 - \alpha}{5 - \alpha} \cdot P} = \frac{5 \cdot \alpha^4 - \alpha^5}{16 \cdot (1 - \alpha)^5 \cdot P} \quad (3)$$

La expresión (3) puede utilizarse para calcular el valor de la constante de equilibrio en función del grado de transformación y de la presión total; la expresión (3) es lo que pide el enunciado del problema.

**Ejemplo 24.-** Dados los datos del ejercicio anterior, calcular la constante del equilibrio si, en el equilibrio, se ha transformado el 80 % del “mol 4 ClH + O<sub>2</sub>” y la presión es de 1 atmósfera. También, calcular la presión total cuando el grado de transformación es de 0’5 ; la temperatura se mantiene constante en todos los casos.

**Si se ha transformado el 80 %, quiere decirse que de 100 “moles 4 ClH + O<sub>2</sub>” se han transformado 80 moles luego, por cada “mol”, se habrán transformado 0’8 moles, luego el grado de transformación es 0’8.**

Sustituyendo a por 0’8 y P por 1, en la fórmula (3) del problema anterior, se tiene:

$$K_p = \frac{5 \cdot 08^4 - 08^5}{16 \cdot (1 - 08)^5 \cdot 1} = 336$$

Para resolver la segunda parte del problema se ha de tener en cuenta que, como la temperatura no varía, K<sub>p</sub> es igual a 336. Dice el enunciado que se calcule la presión total cuando el grado de transformación es 0’5 ; utilizaremos la misma fórmula (3) del problema anterior aunque sustituyendo a por 0’5:

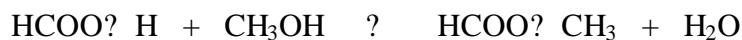
$$K_p = 336 = \frac{5 \cdot 05^4 - 05^5}{16 \cdot (1 - 05)^5 \cdot P}$$

de donde:

$$P = 1'674 \cdot 10^{-3} \text{ atmósferas}$$

y, ¿porqué una presión total tan pequeña?; **porque si el grado de transformación disminuye, el equilibrio (1) del ejemplo 23 se desplaza en este sentido ? , luego la presión total también disminuye (L’Chatelier).**

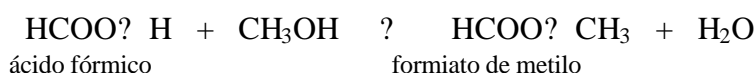
**Ejemplo 25.-** Una mezcla estequiométrica (**estequiometría es un vocablo establecido por el químico alemán Richter y que expresa, “más ó menos”, mezcla exacta ó mezcla equi-molar**) de ácido fórmico y de metanol reacciona así:



Si en el equilibrio se han transformado los  $\frac{2}{3}$  de la mezcla, calcular la fracción de ácido que se transforma cuando 1 mol de ácido reacciona con 4 moles de alcohol.

La frase **“la fracción de ácido que se transforma”** es lo mismo que decir la **fracción de ácido que reacciona**, y también lo mismo que decir el **tanto por ciento de ácido que reacciona**.

Como mezcla estequiométrica se escogerá la más fácil: 1 mol y 1 mol ; expongamos el equilibrio:



El hecho de que en el equilibrio se hayan transformado los  $\frac{2}{3}$  de la mezcla estequiométrica implica que  $\frac{2}{3}$  de la mezcla han reaccionado, y como se parte de 1 mol de ácido y de 1 mol de alcohol, **en el equilibrio existirán  $\frac{2}{3}$  de moles de formiato de metilo,  $\frac{2}{3}$  de moles de agua** (como no estamos analizando una solución acuosa, la concentración del agua ha de tenerse en cuenta en la constante del equilibrio),  **$\frac{1}{3}$  de moles de ácido fórmico y  $\frac{1}{3}$  de moles de alcohol (de metanol)**.

Supóngase que el volumen del líquido, en el equilibrio, es  $V$ ; las concentraciones de los 4 componentes del equilibrio serán:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{1}{3V} ; [\text{CH}_3\text{OH}] = \frac{1}{3V} ; [\text{HCOOCH}_3] = \frac{2}{3V} ; [\text{H}_2\text{O}] = \frac{2}{3V}$$

Calculemos la constante del equilibrio:

$$K_C = \frac{\frac{2}{3V} \cdot \frac{2}{3V}}{\frac{1}{3V} \cdot \frac{1}{3V}} = 4$$

Si se mezclan 1 mol de ácido y 4 moles de alcohol, que es lo que indica el enunciado del problema, reaccionarán, generando  $x$  moles de formiato de metilo y  $x$  moles de agua; los moles de ácido que existirán, en el equilibrio, serán  $1 - x$ , y los moles de alcohol que habrá, en el equilibrio, serán  $4 - x$ , **ya que  $x$  moles de cada uno de los 2 reaccionantes han reaccionado**; si el volumen del líquido en el equilibrio es  $V$ , las concentraciones serán:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{1-x}{V} ; [\text{CH}_3\text{OH}] = \frac{4-x}{V} ; [\text{HCOOCH}_3] = \frac{x}{V} ; [\text{H}_2\text{O}] = \frac{x}{V}$$

Como la constante del equilibrio es la calculada antes, **porque cuando el enunciado de un problema no cita a la temperatura es porque la temperatura es constante**, se puede establecer:

$$K_C = 4 = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V} \cdot \frac{4-x}{V}} = \frac{x \cdot x}{(1-x) \cdot (4-x)}$$

de donde se deduce la ecuación de segundo grado:

$$3 \cdot x^2 - 20 \cdot x + 16 = 0$$

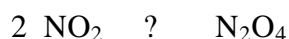
de cuyas raíces, 5'7 y 0'9296, sólo nos sirve 0'9296 **porque x no puede ser mayor que la unidad**.

El valor de  $x = 0'9296$  indica que, en el equilibrio, **hay 0'9296 moles de formiato de metilo, procedentes de 1 mol de ácido fórmico**, luego el grado de transformación del ácido fórmico en formiato de metilo es **0'9296**, y el tanto por ciento transformado es del **92'96 %**.

**Ejemplo 26.** A la temperatura de 0° C y a la presión de 0'1 atmósferas, 1 litro del gas  $\text{NO}_2$  se encuentra **dimerizado** muy débilmente. Hallar la constante del equilibrio generado en la **dimerización**, suponiendo que la cantidad del gas producido por la **dimerización** es despreciable al compararla con la cantidad total de gas.

**Aclaremos que dimerizar es lo contrario de disociar; mejor dicho, polimerizar es lo contrario de disociar; polimerizar es la unión de muchas moléculas (ó átomos); dimerizar es la unión de 2 moléculas (ó átomos).**

La reacción de **dimerización**, en el equilibrio, del gas  $\text{NO}_2$  es:



y la constante de equilibrio de esta reacción, que es lo que pide el problema, será:

$$K_C = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \quad (1)$$

Pensemos en los datos que se indican en el enunciado del problema; se indica un volumen, una temperatura y una presión, añadiéndose además que el gas está dimerizado muy débilmente; si se supone que, en el equilibrio, las moléculas dimerizadas son 20.000, el gas está dimerizado muy débilmente; si se supone que, en el equilibrio, las moléculas dimerizadas son 50.000, también el gas está dimerizado muy débilmente; **fíjense en que en el segundo caso, con 50.000 moléculas dimerizadas, en la fórmula (1) la concentración  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  es mucho mayor que en el primer caso, luego la constante del equilibrio será distinta en uno y en otro caso**; quiere decirse que, con los datos expuestos en el enunciado del problema, no puede calcularse la constante del equilibrio.

Sin embargo, como en algunos libros de texto se contempla el cálculo de  $K_c$  sin más datos que los citados en este problema, en el ejemplo siguiente se va a redactar un planteamiento correcto, porque el problema es interesante.

**Ejemplo 27.-** Con los datos del ejemplo 26, calcular la constante del equilibrio si, antes de dimerizarse, el gas  $\text{NO}_2$  tiene un volumen de 1 litro y, después de dimerizarse, el volumen total de los gases disminuye en  $1 \text{ mm}^3$ .

Resumamos los datos, antes y después de la dimerización; antes de la dimerización se tiene:

1 litro del gas  $\text{NO}_2$ , a 0'1 atmósferas y a  $0^\circ \text{C}$ ; su concentración se puede calcular y más adelante se calcula.

Después de la dimerización tenemos:

1 litro menos  $1 \text{ mm}^3$  de los gases  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ , también a 0'1 atmósferas de presión total y a  $0^\circ \text{C}$ .

Lo primero que se va a hacer es calcular la concentración del gas  $\text{NO}_2$  antes de dimerizarse, y la vamos a denominar  $[\text{NO}_2^0]$  con un cero a modo de exponente; apliquémosle al gas  $\text{NO}_2$  la ley general del gas ideal pero expuesta de esta manera:

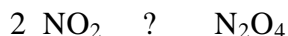
$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}$$

Apliquémosla:

$$\frac{n}{V} = [\text{NO}_2^0] = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{0'1}{0'08206 \cdot 273} = 4'464 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

ya que  $R$  hay que expresarlo en atmósfera  $\cdot$  litro; como el volumen que cita el enunciado del problema es de 1 litro, los moles de  $\text{NO}_2$  que hay, antes de la dimerización, son  $4'464 \cdot 10^{-3}$  moles.

En el equilibrio, que es este:



**se habrán formado  $x$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y, para ello, han de reaccionar y desaparecer  $2 \cdot x$  moles de  $\text{NO}_2$** ; quiere decirse que, en el equilibrio, los moles que hay de  $\text{NO}_2$  serán:

$$(4'464 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot x) \text{ moles}$$

Para calcular la constante del equilibrio, lógicamente, es necesario conocer las concentraciones de los 2 componentes del equilibrio; el volumen de los gases es:

$$1 \text{ litro} - 1 \text{ mm}^3 = (1 - 10^{-6}) \text{ litros}$$

Como la presión total es de 0'1 atmósferas, apliquemos la ley de Dalton a los dos gases en el equilibrio:



$$P = 0'1 = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} = R \cdot T \cdot ([\text{NO}_2] + [\text{N}_2\text{O}_4]) \quad (1)$$

Sustituyamos, en la fórmula (1), las concentraciones por sus valores, que se obtendrán lógicamente dividiendo los moles por los litros; se consigue esta ecuación:

$$0'1 = R \cdot T \cdot \left\langle \frac{4'464 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot x}{1 - 10^{-6}} + \frac{x}{1 - 10^{-6}} \right\rangle = \frac{R \cdot T}{1 - 10^{-6}} \cdot (4'464 \cdot 10^{-3} - x)$$

e igualando 0'1 con la última expresión de esta fórmula se obtiene para  $x$  el valor:

$$x = 4'464 \cdot 10^{-9}$$

Conocida  $x$  se conocen las concentraciones en el equilibrio, que son las siguientes:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{x}{1 - 10^{-6}} \approx 4'464 \cdot 10^{-9} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{4'464 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 4'464 \cdot 10^{-9}}{1 - 10^{-6}} \approx 4'464 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

porque cifras del orden de  $10^{-9}$  pueden ser despreciadas al estar sumando, o restando, a cifras del orden de  $10^{-3}$ ; en efecto, 2 números como por ejemplo estos dos:

$$0'001 = 10^{-3} \text{ y} \\ 0'0010000001 = 10^{-3} + 10^{-9} \sim 10^{-3}$$

son, prácticamente, el mismo número; por la misma razón,  $1 \pm 10^{-6}$  es, prácticamente, igual a la unidad.

Bien, pues ya puede ser calculada la constante del equilibrio; calculémosla:

$$K_C = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{4'464 \cdot 10^{-9}}{4'464^2 \cdot 10^{-6}} = 2'24 \cdot 10^{-4}$$

**Ejemplo 28.-** Supóngase que, a una temperatura determinada, la constante de equilibrio de la reacción:



es  $K_p = 0'12$ ; calcular las presiones parciales, de los 2 gases, cuando se introduce cloruro amónico sólido en un recipiente que contiene amoníaco a la presión de 1 atmósfera.

Al disociarse el sólido, se originan moléculas de ClH y de  $\text{NH}_3$ , pero el mismo número de moles de cada uno de los dos gases, por lo que cada gas tendrá la misma presión parcial; designemos por  $x$  a estas presiones parciales. **Como el amoníaco cuenta ya, desde el principio, antes de disociarse el cloruro amónico, con una**

presión de 1 atmósfera, después de disociarse el cloruro amónico su presión parcial será igual a  $1 + x$  atmósferas. Conocidas las presiones parciales de los 2 gases, apliquemos la fórmula de la constante del equilibrio:

$$K_p = 0'12 = x \cdot (1 + x)$$

de donde resulta esta ecuación de segundo grado:

$$x^2 + x - 0'12 = 0$$

y de cuyas raíces sólo nos vale la positiva, que es 0'108 ; por consiguiente, las presiones parciales de los 2 gases son:

$$P_{\text{ClH}} = 0'108 \text{ atmósf.} ; P_{\text{NH}_3} = 1'108 \text{ atmósf.}$$

Aún cuando ya esté resuelto el problema, calculemos las presiones parciales de los 2 gases en el caso de que no existiera amoníaco en el recipiente; el cloruro amónico se disocia en el recipiente, y como produce el mismo número de moles de cada uno de los 2 gases, sus presiones parciales serán iguales; las designemos por una  $x$ ; al aplicar la fórmula de la constante del equilibrio, se tiene:

$$K_p = 0'12 = x \cdot x$$

resultando para  $x$  el valor 0'364, por lo que las presiones parciales, en este caso, son:

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{ClH}} = 0'364 \text{ atmósf.}$$

y como la presión parcial del gas ClH es superior a la presión anteriormente deducida, se llega a la conclusión de que **la presencia de amoníaco en el recipiente “frena” la disociación del cloruro amónico, concepto lógico según el principio de L'Chatelier.**

**Ejemplo 29.-** Supóngase que a 200° C la constante de equilibrio de esta reacción:



es  $K_p = 10$ ; calcular el grado de disociación del pentafluoruro de fósforo, cuando lo introducimos en un recipiente cerrado y lo calentamos hasta la temperatura de 200° C, sabiendo que si no se disociara su presión sería de 2 atmósferas; hacer el mismo cálculo con doble cantidad de pentafluoruro de fósforo, y en el mismo recipiente.

Como al disociarse el  $\text{PF}_5$  se produce el mismo número de moles de  $\text{PF}_3$  que de  $\text{F}_2$ , las presiones parciales de estos 2 gases serán iguales; designemos a estas presiones parciales por una  $x$ ; y como el número de moles de  $\text{PF}_5$  que **se han disociado es igual al número de moles que se han formado, de cada uno de sus 2 productos, su presión parcial será igual a  $2 - x$  atmósferas**, porque 2 atmósferas es la presión que tendría el  $\text{PF}_5$  si no se disociara, de acuerdo con lo que dice el enunciado del problema; conocidas las presiones parciales de los 3 gases en el equilibrio, planteemos la ecuación de la constante del equilibrio:

$$K_p = 10 = \frac{x \cdot x}{2 - x} \quad (1)$$

y resolviendo la ecuación de segundo grado resulta para  $x$  el valor 1'708 (tiene la ecuación otra raíz negativa, pero esta raíz negativa no nos sirve porque la presión nunca puede ser negativa); presiones parciales, por tanto, de los 3 gases:

$$P_{F_2} = P_{PF_3} = 1'708 \text{ atmósferas} \quad ; \quad P_{PF_5} = 2 - 1'708 = 0'292 \text{ atmósferas}$$

El problema pide el grado de disociación, es decir el tanto por uno que de  $PF_5$  se ha disociado; el enunciado dice que si el  $PF_5$  no se disociara su presión sería de 2 atmósferas. Si  $m$  es el número de moles iniciales de  $PF_5$  (o sea los moles que tendría el recipiente si el  $PF_5$  no se disociara), y si  $a$  es el grado de disociación, el número de moles disociados sería  $a \cdot m$ , y el número de moles sin disociar será  $m - m \cdot a = m \cdot (1 - a)$ ; quiere decirse que en el equilibrio el número de moles de cada gas es:

de $PF_5$	$(1 - a) \cdot m$
de $PF_3$	$a \cdot m$
de $F_2$	$a \cdot m$

Apliquemos ahora, a cualquiera de los 3 gases, el concepto de que su presión parcial es igual al número de moles de ese gas dividido por el número total de moles, y **multiplicado el cociente resultante por la presión total**; por ejemplo, apliquemos este concepto al gas  $F_2$ :

$$P_{F_2} = 1'708 = \frac{m \cdot a}{m \cdot (1 - a) + m \cdot a + m \cdot a} \cdot (P_{F_2} + P_{PF_3} + P_{PF_5}) = \frac{a}{1 + a} \cdot 3'708$$

de donde se deduce que  $a$  es igual a 0'854.

**La segunda parte del problema pide el grado de disociación con doble cantidad de  $PF_5$** ; como el recipiente es el mismo, la doble cantidad de  $PF_5$  producirá doble presión; por tanto, si el gas  $PF_5$  no se disociara, su presión, en lugar de ser de 2 atmósferas, sería de 4 atmósferas.

Vamos a partir de la ecuación (1) que quedaría ahora de esta forma:

$$10 = \frac{x \cdot x}{4 - x}$$

y al resolver la ecuación de segundo grado resultante, se obtienen, como raíces, los valores 3'06 y -13'06 (ya sabemos que los valores negativos no nos sirven); presiones parciales, por tanto:

$$P_{PF_3} = P_{F_2} = 3'06 \text{ atmósferas} \quad ; \quad P_{PF_5} = 4 - 3'06 = 0'94 \text{ atmósferas}$$

Aplicando los mismos razonamientos desarrollados anteriormente se obtiene ahora, para el grado de disociación, el valor:

$$\alpha = \frac{3'06}{4} = 0'765$$

El grado de disociación, en este segundo caso, es inferior al grado de disociación del primer caso; es lógico que así suceda, porque un aumento de la cantidad de  $\text{PF}_5$ , conservando el volumen, tiene el mismo efecto que un aumento de la presión, y si se aumenta la presión en el equilibrio:



el sistema se desplaza en este sentido  $?$ , de acuerdo con L'Chatelier.

**Ejemplo 30.-** Dado el equilibrio:



si a la presión de 1 atmósfera el grado de disociación del gas  $\text{N}_2\text{O}_4$  es 0'5, calcular el grado de disociación a la presión de 2 atmósferas. La temperatura es la misma en los 2 casos.

Supóngase que partimos de 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , y que  $a$  es su grado de disociación cuando se alcanza el equilibrio; en esta situación de equilibrio existirán  $2 \cdot a$  moles de  $\text{NO}_2$  y  $1 - a$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; es decir que, por cada mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , en el equilibrio hay estos moles:

$$\begin{array}{ll} \text{de } \text{N}_2\text{O}_4 & 1 - a \text{ moles} \\ \text{de } \text{NO}_2 & 2 \cdot a \text{ moles} \end{array}$$

Si en lugar de partir de 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  partimos de  $m$  moles, y el grado de disociación sigue siendo igual a  $a$ , en el equilibrio habrá estos moles:

$$\begin{array}{ll} \text{de } \text{N}_2\text{O}_4 & (1 - a) \cdot m \text{ moles} \\ \text{de } \text{NO}_2 & 2 \cdot a \cdot m \text{ moles} \end{array}$$

Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio, como se sabe, son iguales a los moles de ese gas divididos por el número total de moles, es decir:

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot \alpha \cdot m}{2 \cdot \alpha \cdot m + (1 - \alpha) \cdot m} = \frac{2 \cdot \alpha \cdot m}{(1 + \alpha) \cdot m} = \frac{2 \cdot \alpha}{1 + \alpha}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(1 - \alpha) \cdot m}{(1 + \alpha) \cdot m} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

**(obsérvese que las presiones parciales son independientes de los números de moles)**

Interesa repasar unos conceptos que ya se han explicado, **pero que se vuelven a analizar porque son muy interesantes**; considérese que los gases están en un cilindro como el del esquema que sigue:





y que la presión a la que están sometidos los gases no es la atmosférica, sino que es una presión cualquiera de  $P$  atmósferas; **las presiones parciales que se acaban de deducir tendrían que ser multiplicadas por  $P$ , para calcular las verdaderas presiones parciales de los gases cuando la presión total es  $P$** ; en efecto, el cálculo que se acaba de realizar de las presiones parciales es el que hay que efectuar cuando la presión total es igual a 1 atmósfera; **sumen las anteriores presiones parciales y comprobarán que su suma es igual a 1**. Si la presión total es  $P$ , las presiones parciales tendrían que ser estas otras:

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot \alpha}{1 + \alpha} \cdot P \quad ; \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P$$

**súmense estas últimas presiones parciales y se comprobará que su suma es igual a  $P$ .**

Calculemos la constante del equilibrio, de la reacción (1), cuando la presión total es una presión cualquiera  $P$ :

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\frac{2^2 \cdot \alpha^2}{(1 + \alpha)^2} \cdot P^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P} = \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 + \alpha)} \cdot P \quad (2)$$

Si se aplica la fórmula (2) a la presión de 1 atmósfera, con lo que, según el enunciado del ejemplo, el grado de disociación es 0'5, se puede calcular la constante del equilibrio; hagámoslo:

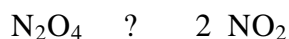
$$K_p = \frac{4 \cdot 0'5^2}{(1 - 0'5) \cdot (1 + 0'5)} \cdot 1 = 1'3333$$

**Dice también el enunciado del problema que la temperatura es constante; debido a que la temperatura es constante  $K_p$  tendrá el mismo valor, 1'3333, sea cual sea la presión total;** por consiguiente, para la presión de 2 atmósferas se puede calcular el grado de disociación aplicando la fórmula (2); hagámoslo:

$$1'3333 = \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 + \alpha)} \cdot 2$$

y resolviendo la ecuación de segundo grado que ha resultado, se deduce para  $\alpha$  el valor de 0'378.

Este grado de disociación es inferior al anterior, cosa lógica porque, al aumentar la presión, el equilibrio:



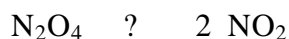
se desplaza en este sentido  $?$ , de acuerdo con L'Chatelier, incrementándose el número de moles  $\text{N}_2\text{O}_4$  sin disociar.

**Ejemplo 31.-** Deducir el grado de dimerización del equilibrio del problema anterior, sabiendo que la presión total es de 1 atmósfera y que la temperatura es la misma que la del ejemplo 30.

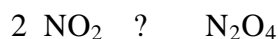
Como este ejemplo pide el grado de dimerización, se debe de colocar la reacción en el sentido en el cual las moléculas se dimerizan, es decir en este sentido:



y si la constante de equilibrio, de este equilibrio:



es 1'3333, la constante de equilibrio de este otro equilibrio:



será:

$$K_p = \frac{1}{1'3333} = 0'75$$

Así como el ejemplo anterior, porque interesaba, se iniciaba diciendo que se partía de 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , en este problema, analizando la reacción (1), es fácil intuir que interesa partir de 2 moles de  $\text{NO}_2$ . Recuérdese que una de las propiedades de los equilibrios es que son independientes de los compuestos iniciales: **se consigue el mismo equilibrio si se parte del gas  $\text{N}_2\text{O}_4$ , que si se parte del gas  $\text{NO}_2$ , o que si se parte de una mezcla de los 2 gases.**

Llamemos  $a$  al grado de dimerización, que es el tanto por uno de  $\text{NO}_2$  dimerizado; si de cada mol de  $\text{NO}_2$  se dimerizan  $a$  moles, de 2 moles de  $\text{NO}_2$  se dimerizarán  $2 \cdot a$  moles; **los moles de  $\text{NO}_2$  que quedarán sin dimerizar serán  $2 - 2 \cdot a = 2 \cdot (1 - a)$  moles del gas  $\text{NO}_2$ .**

Como 2 moléculas de  $\text{NO}_2$  generan al dimerizarse 1 molécula de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  **$2 \cdot a$  moles de  $\text{NO}_2$  generarán al dimerizarse  $a$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$** ; resumiendo, en el equilibrio hay estos moles:

$$\begin{array}{ll} \text{de NO}_2 & 2 \cdot (1 - a) \text{ moles} \\ \text{de N}_2\text{O}_4 & a \text{ moles} \end{array}$$

Si la presión es la atmosférica, las presiones parciales de los 2 gases serán las siguientes:

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot (1 - \alpha)}{\alpha + 2 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{2 \cdot (1 - \alpha)}{2 - \alpha} \quad ; \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{\alpha}{2 - \alpha}$$

Apliquemos, seguidamente, la fórmula de la constante del equilibrio a la reacción (1):

$$K_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{\frac{\alpha}{2-\alpha}}{\frac{2^2 \cdot (1-\alpha)^2}{(2-\alpha)^2}} = \frac{\alpha \cdot (2-\alpha)}{4 \cdot (1-\alpha)^2} = 0,75$$

de donde se deduce la ecuación de segundo grado:

$$4 \cdot a^2 - 8 \cdot a + 3 = 0$$

y de cuyas raíces, 0,5 y 1,5, solamente nos sirve 0,5 porque  $a$  no puede ser mayor que la unidad; ha resultado un grado de dimerización, 0,5, que coincide con el grado de disociación del problema anterior; **ocurre así porque su valor es 0,5 ; para comprender este concepto se exponen 4 ejemplos simples:**

- si tenemos 10 moles de  $N_2O_4$  y se disocian la mitad, en el equilibrio habrá 5 moles de  $N_2O_4$  y 10 moles de  $NO_2$ .
- si tenemos 10 moles de  $NO_2$  y se dimerizan la mitad, en el equilibrio habrá 5 moles de  $NO_2$  y 2,5 moles de  $N_2O_4$ .
- si tenemos 10 moles de  $N_2O_4$  y el grado de disociación es 0,2, en el equilibrio habrá 8 moles de  $N_2O_4$  y 4 moles de  $NO_2$ .
- si tenemos 10 moles de  $NO_2$  y el grado de dimerización es 0,2, en el equilibrio habrá 8 moles de  $NO_2$  y 1 mol de  $N_2O_4$ .

pudiendo observarse que en los casos a) y b) los equilibrios tienen la misma composición, pero en los casos c) y d) no.

## CONCENTRACIONES EFECTIVAS

Se entienden como soluciones diluidas a las que tienen unas concentraciones inferiores a  $10^{-3}$  M ; como gases diluidos se entienden a los que cuentan con unas presiones inferiores a la atmosférica. Estas soluciones, y estos gases, tienen un comportamiento análogo a las soluciones ideales y a los gases ideales.

Experimentalmente se ha comprobado que la fórmula de las constantes de los equilibrios, **que se cumple exactamente para las soluciones ideales y para los gases ideales**, si se aplica a las soluciones reales diluidas, o a los gases reales diluidos, se cumple con notable exactitud.

Supongamos un equilibrio entre unos compuestos que se van a denominar A, B, C y D, y que están muy diluidos en el agua; el equilibrio es:



y su constante de equilibrio será:

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (2)$$

siendo el valor de  $K_c$  constante siempre que la temperatura no varíe; sin embargo, si los mismos compuestos de la reacción (1) están concentrados, la constante de su equilibrio calculada según la fórmula (2) no es constante, **ya que varía al variar las concentraciones**; lo que ocurre es que cuando la solución acuosa está concentrada, una molécula A que haya de reaccionar con una molécula B, tiene muchas moléculas A, C ó D a su alrededor, que le impiden llegar con facilidad al lugar que ocupa la molécula B con la que vaya a reaccionar; debido a esta dificultad se creó el concepto de **la concentración efectiva**, que es la concentración de los moles que efectivamente intervienen en la reacción; **la concentración efectiva también suele denominarse actividad**; el valor de la concentración efectiva **o, lo que es lo mismo, el valor de la actividad**, es inferior al valor de la concentración real pudiendo, incluso, ser igual a la mitad del valor de la concentración real.

En el caso de que el equilibrio (1) se estableciera entre compuestos concentrados disueltos en el agua, y que se conocieran sus concentraciones efectivas, su constante de equilibrio se expresa de la manera que sigue:

$$K_c \text{ efectiva} = \frac{\{C\} \cdot \{D\}}{\{A\} \cdot \{B\}}$$

denominándose a la constante, como se ha indicado,  $K_c$  efectiva; se distinguen las concentraciones efectivas, de las concentraciones reales, porque sus componentes se “encierran” entre llaves, en lugar de entre corchetes.

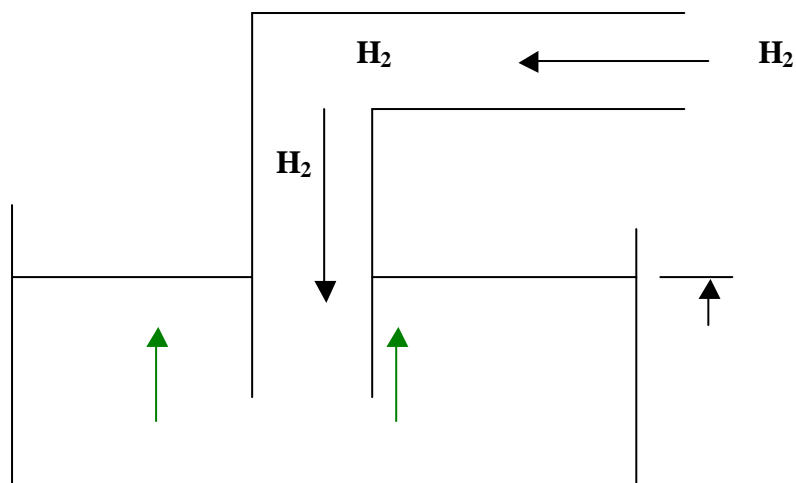
También la constante del mismo equilibrio puede expresarse de este otro modo:

$$K_c \text{ efectiva} = \frac{A_C \cdot A_D}{A_A \cdot A_B}$$

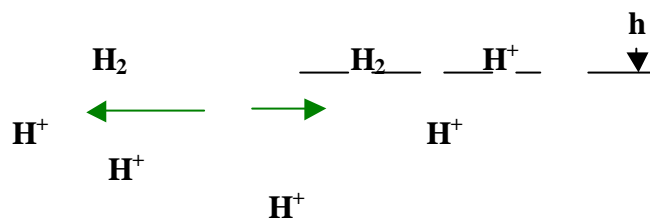
siendo  $A_A$ ,  $A_B$ ,  $A_C$  y  $A_D$  las respectivas actividades.

Debido a que las constantes de los equilibrios de las soluciones concentradas varían, al variar las concentraciones, no suelen ser empleadas en la práctica.

Con los gases ocurre un hecho muy curioso, **comprobado experimentalmente** y que es difícil de explicar con razonamientos teóricos: **si la presión de un gas es igual a la atmosférica, o inferior a la presión atmosférica, su actividad puede igualarse a su presión en atmósferas**. Aclaremos este concepto; supóngase que tenemos una solución del ión  $H^+$  (que realmente es  $H_3O^+$ ) de concentración igual a  $10^{-4}$  moles · litro<sup>-1</sup>, o sea diluida; supóngase también que se hace burbujear, dentro de la solución del ión  $H^+$ , gas hidrógeno a la presión de 0.5 atmósferas, mezclado con un gas inerte **para que la presión total (suma de las presiones parciales de los 2 gases) sea ligeramente superior a la presión atmosférica, según expresa este esquema:**







La presión total de los gases tiene que ser ligeramente superior a la presión atmosférica para que los gases puedan burbujear a través del líquido, porque tienen que “vencer” a la presión atmosférica más la presión de la columna de líquido de altura  $h$ .

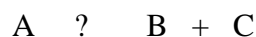
Supongamos, finalmente, que entre el gas  $H_2$  y el ión  $H^+$  se establece el siguiente equilibrio:



De acuerdo con los conceptos expuestos, la actividad del ión  $H^+$  es igual a su concentración, y la actividad del gas  $H_2$  es igual a su presión expresada en atmósferas; la constante de equilibrio de la reacción (3) será, por consiguiente:

$$K_C = \frac{A_{H_2}}{A_{H^+}^2} = \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} = \frac{0.5}{(10^{-4})^2} = 5 \cdot 10^7$$

Fíjense en que admitir esta última expresión implica el admitir que, en la fórmula de  $K_C$ , puedan intervenir las presiones; se ha explicado que en un equilibrio entre gases, por ejemplo en este equilibrio:



pueda calcularse la constante:

$$K_C = \frac{[B] \cdot [C]}{[A]}$$

o esta otra constante:

$$K_P = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A}$$

pero nunca calcular una constante así:

$$K = \frac{[B] \cdot P_C}{[A]}$$

mezclando concentraciones con presiones.

Pero, además de esta aparente anomalía hay otra, y es que si se calcula la constante del equilibrio de la reacción (3) a partir de las concentraciones, o sea de esta forma:

$$K_C = \frac{[H_2]}{[H^+]^2}$$

la concentración  $[H_2]$  es muy inferior a 0'5; en efecto, la concentración del gas  $H_2$  a la temperatura de  $0^\circ C$  y a la presión de 1 atmósfera, y dado que 1 mol ocupa un volumen de 22'4 litros, es:

$$\text{concentración} = \frac{\text{moles}}{\text{litros}} = \frac{1}{22'4} = 0'0446 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y si la presión es de 0'5 atmósferas, que es el caso del supuesto que se ha estado analizando, su concentración será igual a la mitad de la acabada de calcular, o sea **siempre** muy inferior a la cifra de 0'5 que se adoptó al calcular el valor de la constante  $K_c$  de la reacción (3).

Quiere decirse que el hecho de igualar la actividad de un gas a su presión en atmósferas, no se puede explicar mediante razonamientos teóricos; sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que, **cuando un gas burbujea a través de un líquido, y sólo cuando el gas burbujea a través del líquido**, su concentración puede ser sustituida por su presión en atmósferas, **siempre que el gas reaccione con algún ión del líquido, y siempre que su presión sea del orden de 1 atmósfera, ó inferior.**

## EQUILIBRIOS FÍSICOS

Si tenemos un trozo de un metal cualquiera, a la temperatura ambiente, se puede afirmar que el metal se encuentra en **una situación estable**, pero no se puede afirmar que esté en equilibrio "con algo" porque, como en el sistema solo hay un metal en estado sólido, no tiene con quien equilibrarse.

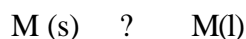
Calentemos el trozo del metal, que denominaremos M, hasta la temperatura a la cual se **inicia** su fusión, por ejemplo a  $1.000^\circ C$  (**exactamente a  $1.000^\circ C$ , ni un grado más y ni un grado menos**); a esta temperatura existen, al mismo tiempo, metal sólido y metal líquido estableciéndose la relación de equilibrio:



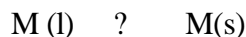
y entonces sí hay un equilibrio; en esta situación de equilibrio existen un sólido y un líquido, es decir 2 estados del metal, y se produce el equilibrio porque el sólido puede pasar al estado líquido y el líquido puede pasar al estado sólido; **quiere decirse que, para que pueda producirse un equilibrio, la materia tiene que poder estar en 2 estados físicos al mismo tiempo.**

Estos tipos de equilibrios son **los equilibrios físicos**, también llamados **equilibrios de fases ó equilibrios de estados**; son los equilibrios que se producen entre los 3 estados físicos de la materia.

Cuando el metal M está a la temperatura de  $1.000^\circ C$ , y se está produciendo el equilibrio (1) en un tiempo determinado pasan, un conjunto de átomos, del estado sólido al estado líquido y, en el mismo tiempo, **el mismo número de átomos pasan desde el estado líquido al estado sólido**, ya que en caso contrario no existiría equilibrio, sino desplazamiento de la reacción en este sentido:

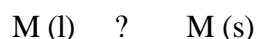


o en este otro sentido:



Por consiguiente, **los equilibrios físicos son dinámicos**, igual que los equilibrios químicos.

Si en lugar de partir del metal  $M$  a la temperatura ambiente, partimos del metal fundido, por ejemplo a  $1.300^{\circ}C$ , y lo enfriamos, al llegar a los  $1.000^{\circ}C$  (**insistimos,  $1.000^{\circ}C$  exactamente**) el metal comienza a solidificarse, produciéndose el equilibrio:



que es el mismo equilibrio (1) expuesto antes; quiere decirse que **el estado de equilibrio**, en los equilibrios físicos, **es independiente del origen (sólido ó líquido en nuestro caso)**, igual que sucede con los equilibrios químicos.

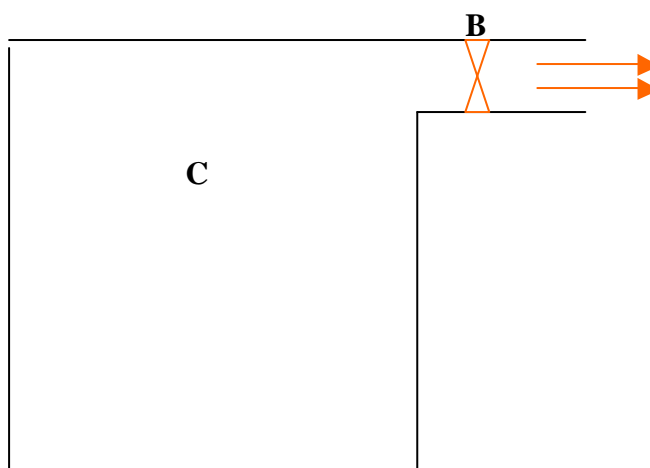
Como para fundir el metal, y en general para fundir cualquier materia, es necesario añadirle calor, si se introduce el término calor en el equilibrio (1) quedará de la manera que sigue:

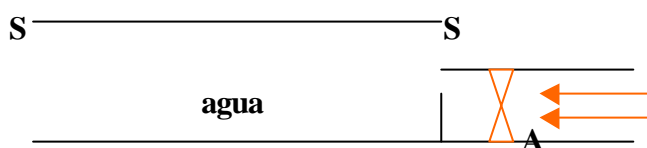


y este equilibrio permanece estable mientras no actúe, sobre él, alguna acción externa; hagamos que actúe sobre el equilibrio la acción externa consistente en aumentar la temperatura; al aumentar la temperatura el sólido se funde totalmente, luego el equilibrio se habrá desplazado en este sentido  $?$  y, al desplazarse el equilibrio en este sentido  $?$  el sistema absorbe calor, atenuándose el efecto de la acción externa; por tanto, en los equilibrios físicos también se cumple el principio de L'Chatelier.

**Consideremos ahora al agua**; si en un recipiente abierto tenemos agua a la temperatura ambiente, las moléculas del agua, como las moléculas de todos los líquidos, **están en constante movimiento** y, si algunas de estas moléculas, **de las que llegan a la superficie del líquido**, cuentan con energías suficientes para vencer a sus fuerzas intermoleculares, las moléculas “escapan” al ambiente; como el recipiente es abierto, las moléculas que salen al ambiente se quedan en la atmósfera, y las pierde el líquido; el proceso puede continuar hasta que todo el agua se evapore. Por consiguiente, el agua contenida en un recipiente abierto está en una **situación inestable** no existiendo equilibrio alguno, porque **una de las características de los equilibrios es la estabilidad (siempre que sobre el equilibrio no actúe una acción externa)**.

Hagamos otra operación con el agua; introduzcámosla en un recipiente **cerrado** que contenga aire **seco** a la presión atmosférica; el recipiente en esquema es este:





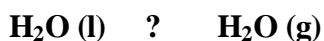
Comencemos la operación abriendo la válvula A, para introducir agua en el recipiente; al mismo tiempo hay que abrir la válvula B para que salga aire y se mantenga dentro del recinto C la presión atmosférica; cerremos las 2 válvulas, A y B, cuando el agua alcance un nivel cualquiera S-S. Después de estas operaciones, en el recinto C hay aire seco; las moléculas del agua están en constante movimiento; algunas de estas moléculas de agua, próximas a la superficie S-S, cuentan con unas energías tales que puedan “vencer” a sus fuerzas intermoleculares y, las que cuentan con esas energías, pasan al estado de vapor, introduciéndose en el recinto C y originándose este cambio de estado:



Conforme se va produciéndose la reacción (1), se van acumulando moléculas del vapor de agua en el recinto C; al transcurrir el tiempo, cada vez hay más moléculas del vapor de agua en el recinto C, **ocupando siempre todo el volumen del recinto C**; llega un momento en que hay tantas moléculas del vapor de agua en el recinto C que algunas, próximas a la superficie S-S del agua, chocan con el líquido y se quedan dentro del agua, generándose este cambio de estado:



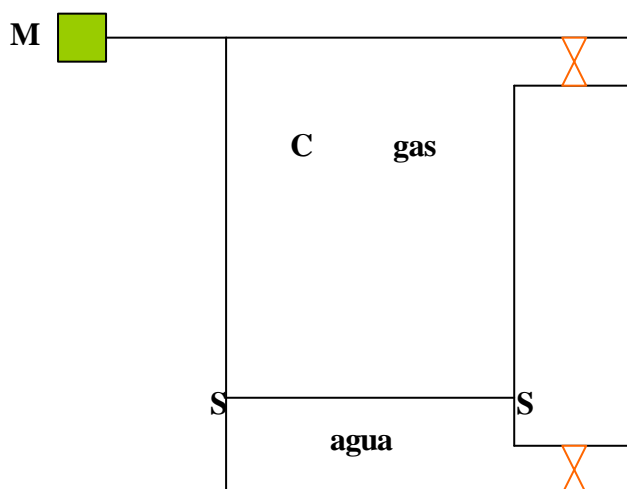
pero aún la reacción (1) se efectúa con más frecuencia que la reacción (2) y, por este motivo, sigue creciendo el número de moléculas del vapor de agua existentes en el recinto C y, como sigue creciendo este número de moléculas del vapor de agua, la reacción (2) se efectúa cada vez con más frecuencia; la reacción (1) se realiza con una velocidad prácticamente fija, pero la velocidad con la que se realiza la reacción (2) está constantemente creciendo; **hasta que se llega a un límite, y el límite se alcanza cuando la reacción (2) se realiza el mismo número de veces que la reacción (1), estableciéndose el equilibrio:**



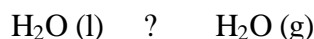
**y ahora sí está el agua en estado líquido en equilibrio con el agua en el estado de vapor;** constantemente se están produciendo las reacciones (1) y (2), pero igual número de veces una que la otra, cumpliéndose la característica de los equilibrios de ser dinámicos.

## DIAGRAMAS DE FASES

Si en un recipiente cerrado, análogo al que se acaba de exponer y cuyo esquema reproducimos:



se instala un manómetro  $M$ , como la presión de los gases del aire seco, inicialmente, era la atmosférica, el manómetro marcará **(cuando se haya alcanzado el equilibrio entre las moléculas del agua y las moléculas del vapor del agua)** una presión ligeramente superior a la atmosférica; en efecto, a los gases del aire seco se la han añadido, cuando se ha alcanzado este equilibrio:



moléculas del vapor de agua, y el exceso de presión sobre la presión atmosférica, que marca el manómetro  $M$ , es la presión del vapor de agua en equilibrio con el agua a la temperatura del experimento **(los manómetros suelen marcar un cero cuando la presión es la atmosférica; quiere decirse que lo que marcaría el manómetro sería directamente la presión del vapor del agua)**; designemos por  $t_1$  a la temperatura a la que se ha realizado el experimento, y por  $P_1$  a la presión del vapor del agua que indica el manómetro  $M$ .

Calentemos, a continuación, el conjunto del recipiente a una temperatura  $t_2$ , mayor que  $t_1$ ; la presión de **los gases del aire seco** aumentará, pasando de la presión de 1 atmósfera a la presión de  $1 + p$  atmósferas, y  $p$  se puede calcular aplicando la fórmula:

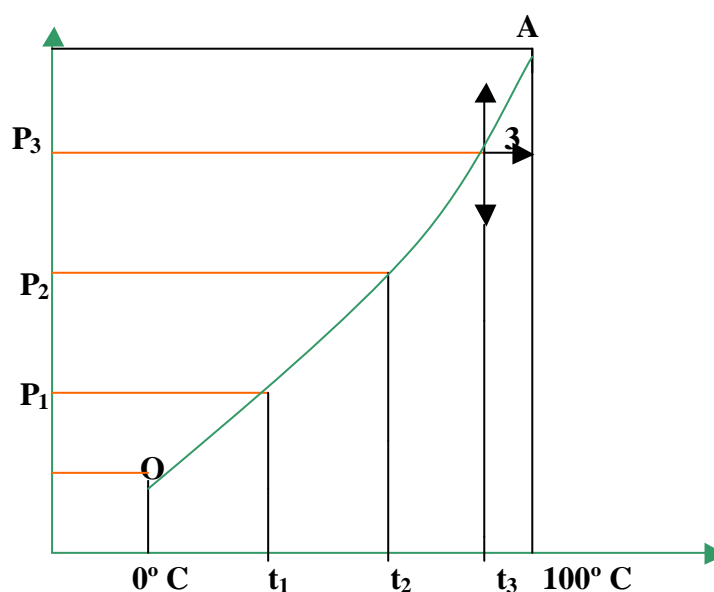
$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P' \cdot V'}{T'} \quad (1)$$

porque, como el volumen es prácticamente constante, la fórmula (1) queda así:

$$\frac{1}{273 + t_1} = \frac{1 + p}{273 + t_2}$$

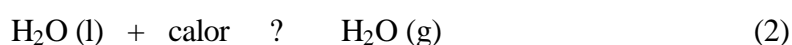
pudiéndose calcular el valor de  $p$ ; pero el manómetro no marca la presión  $p$  (estamos suponiendo que el manómetro marca la presión cero, cuando la presión es de 1 atmósfera); el manómetro marcará una presión superior a la presión  $p$ , y el exceso de presión sobre la presión  $p$  (el exceso que marca el manómetro) es la presión  $P_2$  del vapor del agua, en equilibrio con el agua, a la temperatura  $t_2$ .

Esta operación de calentar el conjunto del recipiente se puede repetir todas las veces que queramos, calculándose, **para cada temperatura**, la presión del vapor de agua que está en equilibrio con el agua. Si, sobre unos ejes de coordenadas, se indican los valores de las presiones del vapor del agua en el eje de las ordenadas, y los valores de las temperaturas en el eje de las abscisas, se obtiene este “esquemático” gráfico:



Bien, pues esto es lo que se llama **un diagrama de fases**; las curvas de los diagramas de fases se determinan como se ha explicado, calculando sus puntos, punto a punto, con los datos que se obtienen en la práctica.

La línea OA, que es continua, está formada por los puntos en los cuales existe equilibrio entre el agua-líquida y el agua-vapor, estando el agua-vapor contenido en un **recipiente** análogo al anteriormente esquematizado, o sea mezclado con aire en el recinto C de **dicho recipiente**, y el aire que contiene a este vapor de agua, como el agua-vapor está en equilibrio con el agua-líquida (**que es lo mismo que decir que el agua-líquida no puede “soltar” más cantidad de agua-vapor que la ya ha “soltado”**), el aire, repetimos, está saturado de vapor del agua, es decir, **el aire no admite más cantidad de agua que la que ya contiene**. Consideremos, por ejemplo, el punto 3 de la línea continua OA; su temperatura es  $t_3$  y la presión del vapor de agua es  $P_3$ ; dado que en el punto 3 existe este equilibrio (en el equilibrio vamos a introducir el término calor):



si la presión total (**presión parcial del aire y presión parcial del vapor del agua**) en el recinto C disminuye, ¿qué ocurre?; pues sucede que el equilibrio se desplaza en este sentido ? (recordemos a L'Chatelier) pero, **como la temperatura no ha variado, ya**

que continúa siendo  $t_2$ , el sistema sigue la dirección de la flecha vertical hacia abajo, introduciéndose en la zona que está debajo de la línea OA y **desapareciendo el equilibrio**; la zona que está debajo de la línea OA es una zona en la que solo hay vapor de agua, pero, ojo, suponiendo que todo el agua se haya evaporado.

Analicemos la acción contraria; aumentemos la presión total (y seguimos en el punto 3) en el equilibrio (2); ¿qué ocurre?, pues sucede que el equilibrio se desplaza en este sentido ? y, como la temperatura sigue siendo  $t_2$ , el sistema sigue la dirección de la flecha vertical hacia arriba, introduciéndose en la zona que está por encima de la línea OA, **desapareciendo el equilibrio**; la zona que está por encima de la línea OA es una zona en la que hay agua y, también, **vapor de agua pero no en equilibrio con el agua**.

**Analicemos otra acción externa**; conservando la presión, si aumentamos la temperatura en la misma situación del punto 3, ¿qué ocurre?, pues ocurre que el equilibrio (2) se desplaza en este sentido ? y, como la presión no ha variado, el sistema sigue la dirección de la flecha horizontal hacia la derecha, introduciéndose en la zona del vapor de agua, siendo las consecuencias las mismas que cuando disminuye la presión, **y también insistiendo (como cuando se dijo que la presión total disminuye) en que se evapore todo el agua (es fácil evaporar todo el agua porque los experimentos se realizan con pequeñas cantidades de agua)** No hace falta decir lo que ocurre cuando disminuye la temperatura; el alumno puede deducirlo fácilmente.

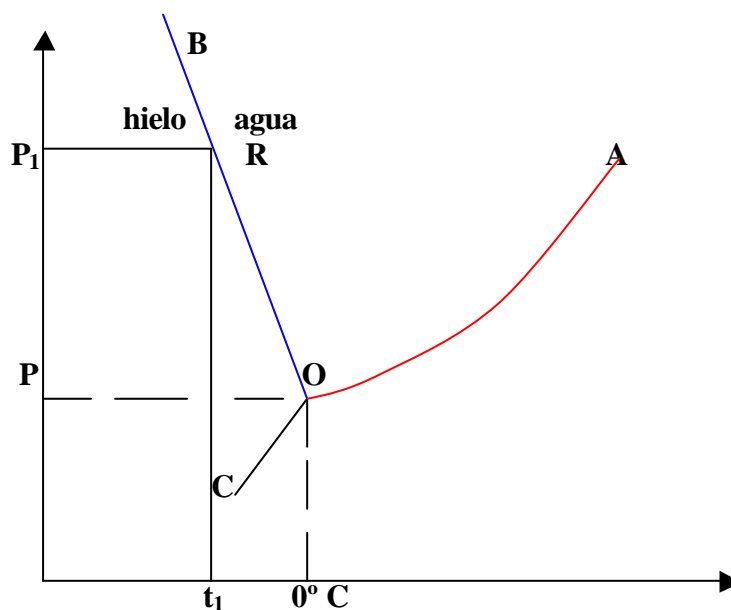
Cuando la temperatura es de  $100^\circ\text{C}$ , **considerando que trabajamos al nivel del mar**, la presión del vapor de agua, del agua-líquida, es de 1 atmósfera, y el agua alcanza su punto de ebullición; se ha dicho al nivel del mar porque si nos encontramos a 1.000 metros de altura, o a 2.000 metros de altura, el agua llega a su punto de ebullición a temperaturas inferiores a los  $100^\circ\text{C}$ , por ejemplo a  $90^\circ\text{C}$ , **y esto es así porque en las zonas altas de la corteza terrestre la presión atmosférica disminuye**; disminuye la presión atmosférica porque sobre esas zonas altas de la atmósfera hay menos gases atmosféricos sobre la corteza terrestre.

**A temperaturas superiores a los  $100^\circ\text{C}$  todo el agua se transforma en vapor de agua; no hay equilibrio alguno, porque no existen 2 estados físicos distintos.**

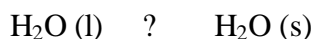
Cuando la temperatura es de  $0^\circ\text{C}$  la presión del vapor de agua en equilibrio con el agua es, aproximadamente, de 4'6 mm de columna de mercurio (**muy baja**), pero a esa temperatura el agua también está en equilibrio con el hielo, produciéndose un equilibrio triple que es:



Completemos el diagrama de fases del agua, analizando los equilibrios del agua y del hielo; el hielo y el agua, además de en el punto O del esquema anterior, también están en equilibrio a temperaturas inferiores a los  $0^\circ\text{C}$ , y lo están según la línea OB de este nuevo diagrama (se ha exagerado la inclinación de la línea OB para que el diagrama “resulte más claro”):



La línea continua OB contiene a todos los puntos en los cuales se mantienen en equilibrio el agua y el hielo; para comprender la inclinación de esta línea OB, recuérdese que el agua es la única materia pura que, al solidificarse, se dilata; por tanto, si solidificamos agua según la reacción:



existe un aumento de volumen; quiere decirse que **el aumento de la presión, al oponerse al aumento del volumen, se opone a la solidificación.**

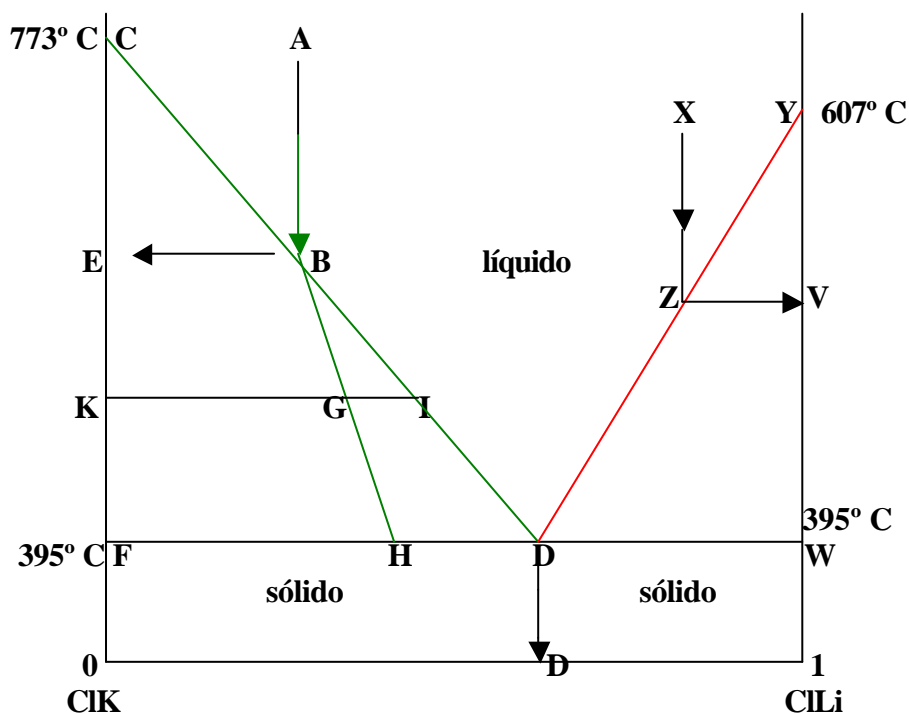
Vamos a partir del hielo a  $0^\circ\text{C}$  y a la presión atmosférica, que es P; si la presión es superior a la atmosférica, como es  $P_1$ , para solidificar al agua-líquida hay que enfriarla por debajo de los  $0^\circ\text{C}$ ; por ello, la línea OB está ligeramente inclinada hacia la izquierda y en un punto cualquiera de la línea OB, como es el R, el agua y el hielo están en equilibrio a la presión  $P_1$  y a la temperatura  $t_1$ .

No debe confundir al alumno la línea OB con la línea OC, porque la línea OC contiene a los puntos en los que el hielo está en equilibrio con el vapor de agua, de la misma manera que la línea OA contiene a los puntos en los que el agua está en equilibrio con el vapor del agua. Estas 2 líneas, la OA y la OC, se han puesto en este último diagrama con el único objeto de explicar que la línea del hielo, OC, está más inclinada que la línea del agua, OA; además obsérvese que las presiones de estas 2 últimas líneas, la OA y la OC indican las presiones del vapor de agua en equilibrio con el agua (la línea OA) y con el hielo (la línea OC), presiones muy pequeñas, y las presiones de la línea OB se miden en atmósferas, presiones altas.



### DIAGRAMA DE FASES DE LA MEZCLA ClK-ClLi

El diagrama es este:



En el eje de las abscisas se indican las fracciones molares de cloruro de litio que tienen las distintas mezclas; en el punto 0 no hay nada de ClLi, y todo es cloruro de potasio; en el punto 1 todo es ClLi y no hay nada de ClK.

En el eje de las ordenadas se indican las temperaturas;  $773^{\circ}\text{C}$  es la temperatura a la que funde el ClK;  $607^{\circ}\text{C}$  es la temperatura a la que funde el ClLi.

En estado líquido, las 2 sales pueden mezclarse en cualquier proporción; veamos como se interpreta el diagrama; supóngase que tenemos una mezcla fundida de los 2 cloruros, por ejemplo la representada por el punto A; enfriamos la mezcla fundida; como su composición no varía, la mezcla fundida seguirá la línea AB hasta llegar a la línea CBD.

La línea CBD, que normalmente es una curva continua, está formada por los puntos en los que el líquido desprende cloruro de potasio, y el ClK desprendido estará en estado sólido por encontrarse a una temperatura inferior a  $773^{\circ}\text{C}$ ; en el punto B se empieza a formar ClK sólido y, si se sigue enfriando la mezcla, la composición del líquido varía según la línea BID, aumentando su proporción en ClLi; el ClK que el líquido va “soltando”, en estado sólido, sigue la línea EKF.

Antes de llegar a los  $395^{\circ}\text{C}$ , nos “paremos” y analicemos la situación representada por los puntos KGI, para mejor comprender lo importante que es el punto G; si el segmento KI se divide en 2 partes proporcionales al peso del sólido y al peso del

**líquido que existen a la temperatura K, se obtiene ese punto G mediante la relación:**

$$\frac{\text{peso de sólido}}{\text{peso de líquido}} = \frac{GI}{GK} \quad (1)$$

porque piénsese que, por ejemplo, en el caso del punto B la cantidad del sólido es cero; por eso, **el peso del sólido siempre es menor que el peso del líquido pero, ¿cómo averiguamos la situación del punto G?**; muy fácil, si en la situación que se está analizando se pesan el sólido y el líquido, se deduce la situación del punto G; veamos como; supongamos que, a la temperatura K (**que es la temperatura en la que nos hemos “parado”**) el peso del sólido es de 500 gramos y el peso del líquido es de 6.500 gramos; analizando el líquido se calcula la distancia KI, y como:

$$GI = KI - KG$$

aplicando la igualdad (1) obtenemos:

$$\frac{500}{6.500} = \frac{KI - KG}{KG}$$

y de esta expresión se deduce la distancia KG, y puede situarse el punto G.

Vamos a seguir enfriando, pero antes definamos lo que es la **mezcla eutéctica**; si fundimos una mezcla de 0'58 moles de  $ClLi$  y de 0'42 moles de  $ClK$  y, después, la enfriamos, la mezcla se enfría con total normalidad, sin desprenderse ninguna de las 2 sales, hasta llegar, en nuestro diagrama, al punto D y en este punto D se solidifican, juntas y mezcladas, las 2 sales; **esta es la mezcla eutéctica, la del punto D, y que en el diagrama que se está analizando tiene las proporciones molares acabadas de citar de cada uno de los 2 cloruros, 0'58 moles de  $ClLi$  y 0'42 moles de  $ClK$ .** Quiere decirse que si se sigue enfriando la mezcla eutéctica, al llegar a los  $395^{\circ} C$ , el líquido se solidifica y lo que se obtiene es la **mezcla eutéctica sólida, mezcla que se mantiene invariable enfriándola hasta la temperatura ambiente.**

Después de explicar el concepto de la mezcla eutéctica, sigamos enfriando la mezcla inicial, la que se inició en el punto A. La igualdad (1) también puede exponerse así:

$$\frac{\% \text{ de sólido}}{\% \text{ de líquido}} = \frac{GI}{GK} \quad (2)$$

ya que el tanto por ciento es:

$$\% \text{ de sólido} = \text{peso del sólido} \cdot \frac{100}{\text{peso total}}$$

y si se multiplica el numerador y el denominador, del primer miembro de la igualdad (1), por la cifra  $100/\text{peso-total}$ , resulta la igualdad (2) pero, ¿para qué nos sirve la igualdad (2)?; para muy poco; solamente para exponer que al llegar a los  $395^{\circ} C$ , la igualdad (2) se convierte en la relación:

$$\frac{\% \text{ de } ClK}{\% \text{ de eutéctico}} = \frac{HD}{HF}$$

y esta relación se mantiene invariable por debajo de los 395° C.

El punto G puede considerarse como punto de equilibrio, entre el líquido, representado por el punto I, y el sólido, representado por el punto K; la línea BID, por contener solo a estados líquidos, no puede considerarse como línea de puntos de equilibrio; igual ocurre con la línea EKF, que contiene solo a estados sólidos; sin embargo, la línea BGH puede considerarse que expresa a este equilibrio:

líquido ? sólido

ya que, en un punto cualquiera de ella, como es el G, puede considerarse que se está cumpliendo la siguiente relación:

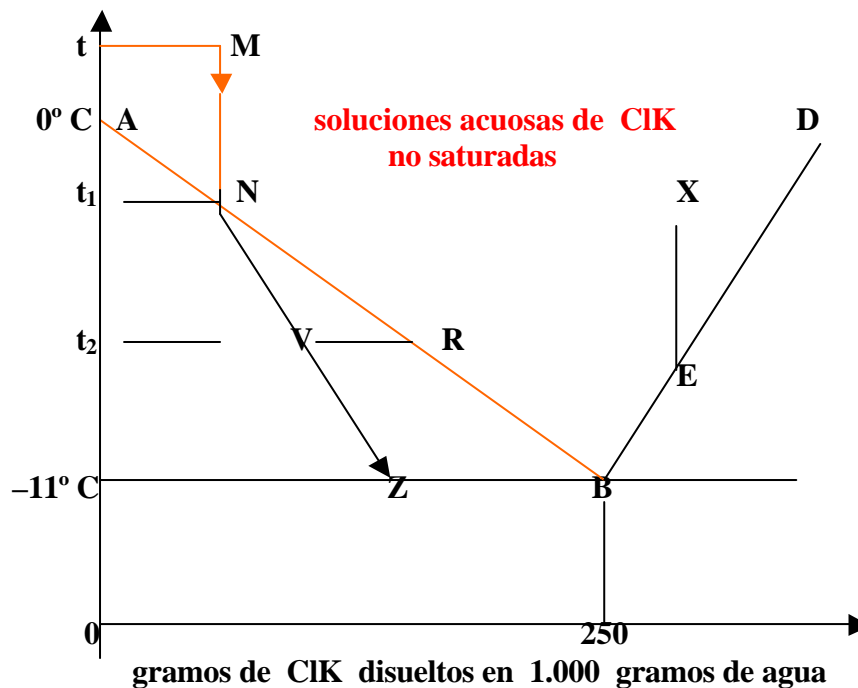
líquido de I ? sólido de K

Si la mezcla líquida contiene mayor proporción de ClLi que la correspondiente al punto eutéctico (al punto D también se le puede llamar punto eutéctico), la interpretación del diagrama es idéntica a la que se acaba de explicar. Por ejemplo, vamos a partir de la mezcla fundida representada por el punto X; la enfriamos; al llegar al punto Z se desprende ClLi que, como su temperatura es inferior a los 607° C, se encontrará en estado sólido; el líquido sigue la línea ZD, el sólido sigue la línea VW,...

Aunque ya se haya dicho, repetimos que todos los diagramas se obtienen experimentalmente calculando los puntos suficientes, punto a punto, para poder trazar las líneas; los puntos se deducen, como se acaba de decir, mediante experimentos.

## DIAGRAMA DE FASES DE LA MEZCLA AGUA-CLORURO POTÁSICO

El diagrama es:



Veamos como se interpreta el diagrama; vamos a partir de la solución representada por el punto M, que puede tener unos 80 gramos de ClK disueltos en 1.000 gramos de agua (**ojo, que esta solución es la misma que esta otra: 40 gramos de ClK disueltos en 500 gramos de agua; lo que “manda” es la proporción**) y cuya temperatura es  $t$ ; enfriemos la solución; al alcanzar al punto N, cuya temperatura es  $t_1$ , en la solución comienza a desprenderse agua en el estado físico de hielo, porque la temperatura está por debajo de los  $0^\circ\text{C}$ ; ¿por qué se desprende hielo?; **porque la solución que estamos analizando tiene menos cantidad de soluto que la solución eutéctica (en pocas palabras: la solución tiene exceso de agua).**

Si la solución tuviera disueltos, por cada 1.000 gramos de agua, más de 250 gramos de ClK (**observen que, de acuerdo con el diagrama, la mezcla eutéctica está formada por 250 gramos de ClK y por 1.000 gramos de agua**), como es la solución representada por el punto X, al enfriarla y llegar a la situación del punto E de la línea BD, entonces sí comenzaría a desprenderse ClK.

Al seguir enfriando la solución inicialmente considerada, la del punto M, después de alcanzar la situación del punto N, la solución sigue la línea NRB y el hielo desprendido sigue la línea  $t_1-t_2$  hasta que la temperatura sea de  $-11^\circ\text{C}$ ; **a esta temperatura se solidifica, además del hielo, la mezcla eutéctica.**

Se habrá comprobado que las interpretaciones de los distintos diagramas son análogas; las mayores diferencias se encuentran en las magnitudes indicadas en las abscisas.

En este diagrama también hay una línea cuyos puntos pueden considerarse como puntos de equilibrio, y los puntos de esta línea se calculan igual que se explicó para el diagrama ClK-ClLi; la línea a la que nos referimos es la NVZ, cuyos puntos se deducen según la relación (aplicada al punto V):

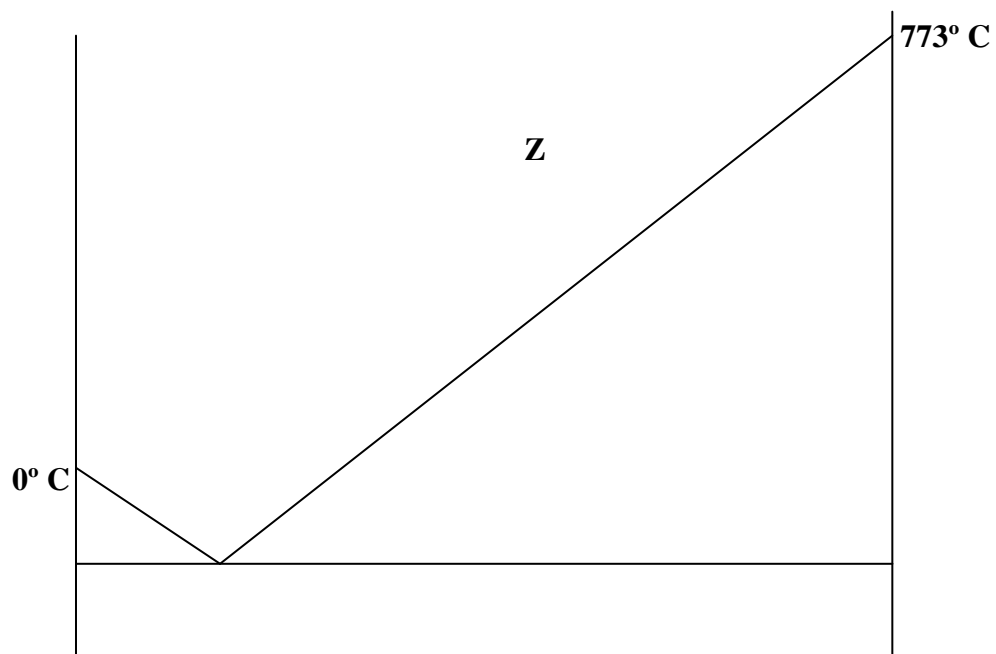
$$\frac{\text{peso del sólido}}{\text{peso del líquido}} = \frac{\text{VR}}{t_2 \text{ V}}$$

y en esa línea, la NVZ, puede considerarse que se verifica el equilibrio:

líquido ? sólido

Al punto B también se le denomina **punto crioscópico**; al estudio del punto de congelación de las soluciones acuosas lo llamó Raoult **crioscopía**, y de aquí deriva la denominación de punto crioscópico. Las sales muy solubles en el agua, como es el caso del cloruro potásico, suelen ser utilizadas en las industrias frigoríficas porque sus soluciones congelan (solidifican) a muy bajas temperaturas.

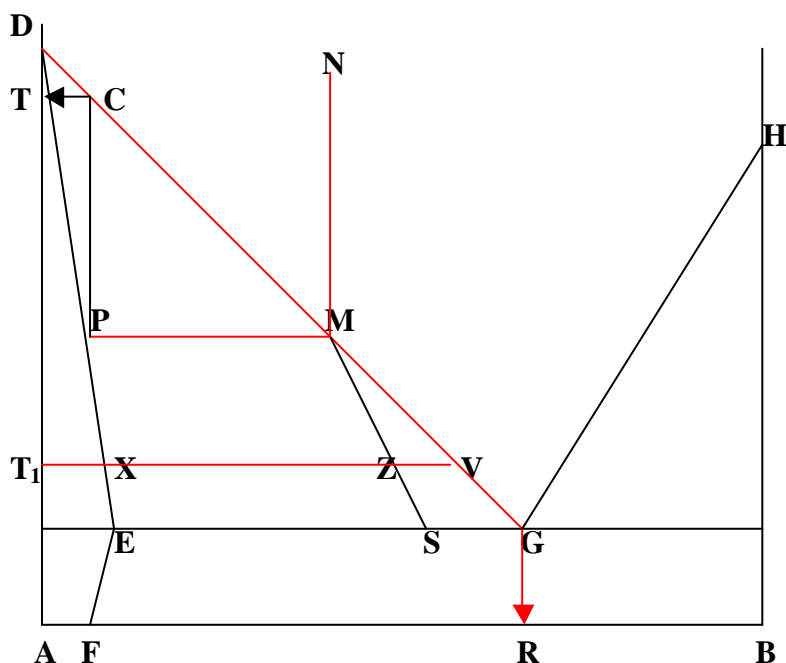
Terminemos el diagrama aclarando que su zona de la derecha no es posible completarla; supongamos que la hubiéramos trazado y que ha resultado esto:



Imaginemos una solución como la representada por el punto  $Z$ , cuya temperatura puede ser del orden de los  $600^{\circ}\text{C}$ ; ¿existe, en la práctica, una mezcla líquida de agua y de  $\text{ClK}$  a la temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ ?, evidentemente no, **porque el agua se evapora. Dado que los diagramas de fases se deducen experimentalmente, lo que no se pueda experimentar no se puede trazar.**

## DIAGRAMAS DE FASES COMPLEJOS

Son de esta forma:



Como en los demás diagramas, **las temperaturas se indican en las ordenadas**; las 2 materias a mezclar se han designado por las letras **A** y **B** (el estaño y el plomo **generan diagramas parecidos a este**); en las abscisas se indican las **fracciones molares** de las distintas mezclas; en **A** toda la materia es **A** y su punto de fusión es **D**; en **B** toda la materia es **B** y su punto de fusión es **H**.

El diagrama complejo se diferencia de los demás diagramas en que el sólido sigue la línea **D-P-X-E**, en lugar de la línea **D-T-T<sub>1</sub>**, y **sucede así porque, al solidificarse la materia A, esta materia A retiene con ella “a parte” de la materia B.**

**Supongamos** que partimos de la mezcla fundida representada por el punto **N**; la enfriamos hasta alcanzar la línea **D-C-M-V-G**; en el punto **M** comienza a separarse el sólido cuya composición es la del punto **P**; **la mezcla en el punto P se encuentra en estado sólido** porque el punto **P** tiene la misma composición que el punto **C** cuya temperatura de fusión es **T**, y **la temperatura a la que se genera P es inferior a la temperatura T**; vamos a explicar este mismo concepto de una forma que se comprenda mejor; la línea **D-C-M-V-G** está integrada por los puntos en los cuales las distintas mezclas se funden (**si están en el estado sólido**) o se solidifican (**si están en el estado líquido**); como la mezcla **P** tiene la misma composición que la mezcla **C**, **al ser la temperatura de la mezcla P inferior a la temperatura T** (que es la temperatura a la que se solidifica la mezcla **C**), **la mezcla P se encontrará en el estado sólido.**

Continuemos enfriando; las mezclas líquidas siguen la línea **M-V-G** y las mezclas sólidas la línea **P-X-E**, hasta que se llega a la temperatura del punto eutéctico y, a esa temperatura, la mezcla eutéctica se comporta como otras veces se ha dicho siguiendo la línea **G-R**, **pero la materia A (al continuar enfriando) desprende parte de la**

**materia B, siguiendo la línea E-F; quiere decirse que, a la temperatura ambiente, la materia A impurificada con la materia B, se purifica “algo” aunque sigue estando impurificada por la misma materia B.**

Igual que con los otros diagramas, la línea M-Z-S puede considerarse como línea de puntos de equilibrio pero, ¿cómo se traza esa línea M-Z-S?; calculando sus puntos igual que se explicó para los otros diagramas; por ejemplo el punto Z se calcula así:

$$\frac{\text{peso del sólido}}{\text{peso del líquido}} = \frac{ZV}{ZX}$$

y el punto Z puede considerarse como punto de equilibrio, pudiendo interpretarse que en él, y en toda la línea M-Z-S, se verifica esta relación:

$$\text{líquido} \quad ? \quad \text{sólido}$$

Concluamos con los diagramas complejos aclarando que cuando, en las mezclas fundidas, la proporción de la materia B es superior a la correspondiente al punto eutéctico, nos referimos a la zona que está a la derecha del diagrama, el trazado es análogo al que se acaba de analizar; queremos decir que todo lo que se ha explicado para la zona izquierda del diagrama es válido para la zona de la derecha del diagrama; **no se explica porque sería repetir lo mismo que se ha dicho**; no obstante, y como ejercicio, el alumno debe de realizar e interpretar ese diagrama que omitimos, el de la zona de la derecha del diagrama.

Terminemos con los diagramas de fases aclarando que las líneas, que se han dibujado rectas, suelen tener pequeñas curvaturas; **se ha preferido el trazado de las líneas rectas porque con las líneas rectas las explicaciones son más sencillas; porque con las líneas rectas los diagramas de fases son más fáciles de interpretar y, sobre todo, de dibujar.**

## CINÉTICA QUÍMICA

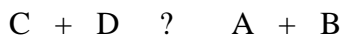
### DEFINICIÓN

La Cinética Química estudia las velocidades de las reacciones químicas, **y también los diversos conceptos que influyen en las velocidades de las reacciones químicas.**

Si, por ejemplo, reaccionan 2 compuestos que vamos a denominar A y B, según esta reacción:



siendo C y D los productos resultantes, antes de que comience la reacción sólo existen, **en el recinto en el que se verifica la reacción**, las sustancias A y B; en el supuesto de que C y D también puedan reaccionar según:



la reacción concluye cuando se alcance el equilibrio:



Sea  $[A]$  la concentración de  $A$  al iniciarse la reacción (1), y  $[A_1]$  la concentración de  $A$  cuando se ha alcanzado el equilibrio (2); **lo que ha variado la concentración de  $A$  desde la situación inicial hasta que se alcanza el equilibrio (2), será:  $[A] - [A_1]$**  y si el tiempo transcurrido entre una y otra situación es igual a  $t$  segundos, la **relación:**

$$\frac{[A] - [A_1]}{t}$$

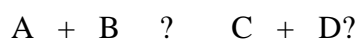
es la velocidad a la que ha reaccionado el compuesto  $A$ , ya que es igual a la variación de la concentración de  $A$ , durante el tiempo que ha durado la reacción, dividida por el citado tiempo.

Esta velocidad que se acaba de definir es la denominada **velocidad de reacción media**; la velocidad de la reacción es variable, **siendo al principio mayor que cuando se está acabando la reacción**; por este motivo es más útil en la práctica la **velocidad instantánea**, que tiene la expresión:

$$V_A = - \frac{d[A]}{dt}$$

es decir, relación entre la variación infinitesimal de la concentración de la materia  $A$  y la variación infinitesimal del tiempo; para que  $V_A$  sea positiva, como la concentración de  $A$  está disminuyendo y, por tanto,  $d[A]$  es negativa, hay que incluir un signo menos delante de la fracción, que es lo que se ha hecho; obsérvese que como las unidades de las concentraciones son  $\text{moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ , **las unidades de las velocidades de las reacciones serán  $\text{moles} \cdot \text{litro}^{-1} \cdot \text{segundo}^{-1}$ .**

Las 2 velocidades, media e instantánea, son también aplicables a las reacciones químicas que no concluyen en un equilibrio; en efecto, si por ejemplo  $A$  y  $B$  son líquidos y uno de los productos, el  $D$ , es un gas que escapa a la atmósfera, la reacción (1) tendrá esta forma:



que también puede expresarse así:

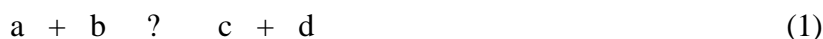


La reacción (3) concluye cuando uno de los 2 cuerpos,  $A$  ó  $B$ , desaparece; para las velocidades de reacción, de la reacción (3), son aplicables las mismas expresiones que se han expuesto antes, o sea cuando se establece un equilibrio; la única diferencia que hay entre ellas es que cuando existe el equilibrio el tiempo finaliza al llegar a él, y cuando no hay equilibrio el tiempo concluye al desaparecer una de las 2 materias reaccionantes,  $A$  ó  $B$ .



## RELACIÓN ENTRE LAS VELOCIDADES INSTANTÁNEAS DE LOS DISTINTOS COMPUESTOS QUÍMICOS

Supongamos una reacción entre gases, realizada en un recipiente cerrado que tenga un volumen de  $V$  litros, y que la reacción sea:



Si en un tiempo infinitesimal,  $dt$ , reaccionan  $m$  moléculas del gas  $a$ , la velocidad de reacción instantánea del gas  $a$  será:

$$v_a = - \frac{\frac{m}{6'023 \cdot 10^{23}}}{dt} \quad (2)$$

porque los moles que han reaccionado son  $\frac{m}{6'023 \cdot 10^{23}}$ , y dividiendo los moles que han reaccionado por el volumen  $V$ , se consigue lo que ha variado la concentración al reaccionar las  $m$  moléculas, es decir lo que obtenemos es  $d[a]$ ; como  $m$  es positivo, se ha colocado un signo “menos” delante de él, para que  $v_a$  siga siendo positiva.

Por si algún alumno tiene dudas acerca de la fórmula (2) planteemos la regla de tres que sigue:

$$\begin{array}{l} \text{si } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas forman 1 mol} \\ m \text{ moléculas formarán } x \text{ moles} \end{array}$$

de donde:

$$x = \frac{m}{6'023 \cdot 10^{23}} \text{ moles}$$

y este número de moles es una cifra infinitesimal (téngase en cuenta que  $m$  puede ser, incluso, inferior a la unidad), y al dividir esta cifra infinitesimal por otra cifra finita, como es  $V$ , lo que resulta, que es la variación de la concentración, **o sea el numerador de la fórmula (2)**, también será infinitesimal.

Por otro lado, si en un tiempo  $dt$  reaccionan  $m$  moléculas de  $a$ , también tienen que reaccionar, en el mismo tiempo,  $m$  moléculas de  $b$ , de acuerdo con la expresión (1), y también se formarán  $m$  moléculas de  $c$  y  $m$  moléculas de  $d$ ; quiere decirse que la igualdad (2) es válida para las velocidades de reacción de los 4 gases, o sea:

$$v_a = v_b = v_c = v_d$$

o lo que es lo mismo:

$$- \frac{d[a]}{dt} = - \frac{d[b]}{dt} = \frac{d[c]}{dt} = \frac{d[d]}{dt}$$

Obsérvese que  $d[c]$  y  $d[d]$  son positivos **porque las concentraciones de  $c$  y de  $d$  están creciendo al efectuarse la reacción**, por lo que no es necesario que estas concentraciones vayan precedidas del signo “menos” para que las velocidades  $v_c$  y  $v_d$  sean positivas.

Complicuemos la reacción, también entre gases; ahora va a ser esta otra:



Si el volumen del recipiente, en el que se realiza la reacción (3), sigue siendo de  $V$  litros, la velocidad de la reacción instantánea del **gas a**, cuando en el tiempo  $dt$  reaccionan  $2 \cdot m$  moléculas del gas **a**, será:

$$v_a = - \frac{\frac{-2 \cdot m}{6'023 \cdot 10^{23}}}{\frac{V}{dt}}$$

y como 2 moléculas de **a** reaccionan con 3 moléculas de **b**,  $2 \cdot m$  moléculas de **a** reaccionarán con  $3 \cdot m$  moléculas de **b**, en el mismo tiempo infinitesimal  $dt$ ; en este ejemplo, la velocidad de la reacción de **b** es distinta de la velocidad de la reacción de **a**, ya que su valor será:

$$v_b = - \frac{\frac{-3 \cdot m}{6'023 \cdot 10^{23}}}{\frac{V}{dt}}$$

Si a los gases **c** y **d** se les aplica el mismo razonamiento que se ha expuesto para el **gas b**, también se obtienen para ellos velocidades de reacciones distintas; se obtienen estas velocidades:

$$v_c = \frac{\frac{2 \cdot m}{6'023 \cdot 10^{23}}}{\frac{V}{dt}} \quad ; \quad v_d = \frac{\frac{4 \cdot m}{6'023 \cdot 10^{23}}}{\frac{V}{dt}}$$

**Para los gases c y d es más correcto decir velocidades de formación**, porque se están produciendo.

A la expresión común de las 4 velocidades que se han conseguido, o sea a la expresión:

$$\frac{\frac{m}{6'023 \cdot 10^{23}}}{V} = dH$$

la vamos a denominar  $dH$ ; los valores de las 4 velocidades quedarán, entonces, de la forma:

$$v_a = - \frac{-2 \cdot dH}{dt} \quad ; \quad v_b = - \frac{-3 \cdot dH}{dt} \quad ; \quad v_c = \frac{2 \cdot dH}{dt} \quad ; \quad v_d = \frac{4 \cdot dH}{dt} \quad (4)$$

Hasta ahora se han definido las velocidades de reacción de los diversos compuestos que intervienen en la reacción, pero aún no fue definida **la velocidad de la reacción conjunta o, lo que es lo mismo, la velocidad de la reacción (3)**; la velocidad de la reacción conjunta no puede ser la uno de sus componentes porque, en ese caso, **la**

**velocidad de la reacción conjunta variaría según el componente que se escogiera, ya que las velocidades de las reacciones de cada compuesto son distintas, y solamente puede haber una velocidad de la reacción conjunta**; para definir la velocidad de la reacción conjunta, expongamos la reacción (3) de la forma que sigue:



Fíjense en que si en un tiempo infinitesimal,  $dt$ , reaccionan  $m$  moléculas de a, **estas  $m$  moléculas de a reaccionarán con otras  $m$  moléculas del mismo compuesto a y, también, con  $3 \cdot m$  moléculas del compuesto b; y con la materia b sucede lo mismo:** si en el mismo tiempo infinitesimal,  $dt$ , reaccionan  $m$  moléculas de b, **estas  $m$  moléculas de b reaccionarán con  $2 \cdot m$  moléculas del mismo compuesto b y, también reaccionarán, con  $2 \cdot m$  moléculas del compuesto a**; bien, pues estas  $m$  moléculas, que reaccionan en el tiempo infinitesimal,  $dt$ , definen a **la velocidad de la reacción conjunta**; las  $m$  moléculas forman  $\frac{m}{6'023 \cdot 10^{23}}$  moles y, al reaccionar estas  $m$  moléculas, siendo el volumen de  $V$  litros, la concentración de la reacción conjunta experimenta la siguiente variación:

$$\frac{\frac{m}{6'023 \cdot 10^{23}}}{V} = dH$$

**adoptándose, para la velocidad de la reacción conjunta, el valor:**

$$v = \frac{dH}{dt} \quad (5)$$

Operemos en las igualdades (4) poniéndolas así:

$$\frac{v_a}{2} = \frac{dH}{dt} ; \frac{v_b}{3} = \frac{dH}{dt} ; \frac{v_c}{2} = \frac{dH}{dt} ; \frac{v_d}{4} = \frac{dH}{dt} \quad (6)$$

De las igualdades (5) y (6), se deduce la siguiente relación entre la velocidad de la reacción conjunta y las velocidades de las reacciones de cada uno de los compuestos:

$$v = \frac{v_a}{2} = \frac{v_b}{3} = \frac{v_c}{2} = \frac{v_d}{4} \quad (7)$$

Si, en la relación (7), se sustituyen las velocidades  $v_a$ ,  $v_b$ ,  $v_c$  y  $v_d$  por sus valores en función de las variaciones infinitesimales de las respectivas concentraciones, la misma relación (7) se transforma en esta otra relación:

$$v = \frac{-d[a]}{2 \cdot dt} = \frac{-d[b]}{3 \cdot dt} = \frac{d[c]}{2 \cdot dt} = \frac{d[d]}{4 \cdot dt} \quad (8)$$

Obsérvese que **los coeficientes que tienen cada uno de los componentes de la reacción (3) son denominadores en la fórmula (8)**; **la fórmula (8) es la expresión de la velocidad instantánea de la reacción conjunta.**

## LA LEY DE LA VELOCIDAD

La ley de la velocidad (ó ley de velocidad) de una reacción, es la igualdad que relaciona a la velocidad de la reacción, en un instante determinado, con las concentraciones de los reaccionantes, en ese instante determinado. La ley de la velocidad es consecuencia de **la ley de acción de masas, que dedujeron Guldberg y Waage**, y que dice así: **la velocidad de una reacción en un instante determinado, es proporcional a las concentraciones de los reaccionantes, en ese instante**; téngase en cuenta que se están analizando velocidades instantáneas.

Sea, por ejemplo, la reacción:



Si la concentración  $[B]$  es fija, y se hace reaccionar al compuesto  $B$  con 3 concentraciones distintas del compuesto  $A$ , como son las que siguen:

$$\begin{aligned} [A_1] &= 0.01 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [A_2] &= 0.1 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [A_3] &= 1 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \end{aligned}$$

las velocidades de las reacciones, según la ley de acción de masas, son:

$$\begin{aligned} v_1 &= k \cdot [A_1] \cdot [B] = k \cdot 0.01 \cdot [B] \\ v_2 &= k \cdot [A_2] \cdot [B] = k \cdot 0.1 \cdot [B] \\ v_3 &= k \cdot [A_3] \cdot [B] = k \cdot 1 \cdot [B] \end{aligned}$$

y la mayor velocidad de reacción, que es  $v_3$ , se consigue con la mayor concentración de  $A$ ;  $k$  es una constante que se llama **constante de velocidad, y que únicamente varía cuando varía la temperatura**; quiere decirse que la **constante de velocidad de la reacción de  $A$  con  $B$ , si la temperatura es fija, la constante también es fija**; además, la **constante de velocidad es “propiedad” de la reacción de 2 (ó más) materias**, es decir si, a la misma temperatura, reaccionan  $A$  y  $C$  **su constante de velocidad es distinta de la constante de velocidad** de la reacción de  $A$  con  $B$ ; pero hay más: si existiera la posibilidad de que reaccionaran  $A$ ,  $B$  y  $C$ , los 3 compuestos a la vez, **existiría otra constante de velocidad distinta de las anteriores**.

En el supuesto de que en la reacción (1) las concentraciones  $[A]$  y  $[B]$  fueran iguales a la unidad, la velocidad de la reacción sería:

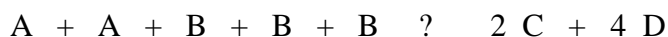
$$v = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot 1 \cdot 1 = k$$

o sea, igual a la constante de velocidad.

Complicuemos un poco la reacción, por ejemplo que sea esta:



En el caso de que la materia A reaccione directamente con el compuesto B, como la reacción (2) puede ponerse así:

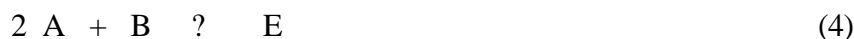


la velocidad de la reacción será:

$$v = k \cdot [A] \cdot [A] \cdot [B] \cdot [B] \cdot [B] = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^3 \quad (3)$$

es decir, las concentraciones están elevadas a un exponente que es igual al coeficiente, del correspondiente reaccionante, en la reacción (2).

Se acaba de destacar la frase “caso de que A reaccione directamente con B”, porque hay reacciones en las que se forman productos intermedios; por ejemplo, la reacción (2) podría efectuarse de esta manera:



existiendo un producto intermedio, E, **que aparece y desaparece**; fíjense en que las reacciones (4) son iguales a la reacción (2); **súmense las 2 reacciones (4) y comprobarán que el resultado de la suma es la reacción (2)**; sin embargo, la velocidad de la reacción entre A y B, en las reacciones (4), que es la velocidad de esta reacción:



será:

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \quad (5)$$

distinta de la velocidad (3), **llegándose a la conclusión de que cuando los exponentes de las concentraciones, en la ley de la velocidad, coinciden con los coeficientes de los reaccionantes, la reacción es directa, sin productos intermedios; de no existir esa coincidencia, como sucede con la ley de la velocidad (5), la reacción no es directa existiendo algún producto intermedio.**

La ecuación (3), y también la ecuación (5), son **leyes de la velocidad**; quiere decirse que **la ley de la velocidad de una reacción es la relación que existe entre la velocidad de la reacción, la constante de la velocidad y las concentraciones de los reaccionantes**. Esta definición es más correcta que la citada al principio del capítulo.

**Los exponentes de las concentraciones, en la ley de velocidad, se llaman órdenes de la velocidad**; por ejemplo, en el caso de la ley de velocidad (3):

- la velocidad es del orden 2 con respecto a A.
- la velocidad es del orden 3 con respecto a B.
- la velocidad es del orden 5 con respecto a A y a B. Para deducir este último orden se han sumado los exponentes, 2 y 3, de las concentraciones de A y de B.

Un detalle importante, y además curioso, como se comprobará en algunos ejemplos, es que **el orden de la velocidad puede ser igual a un número entero dividido por 2**; los órdenes de la velocidad son siempre estos:

$$\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots$$

### RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE LOS EQUILIBRIOS Y LAS CONSTANTES DE LAS VELOCIDADES

Las constantes de los equilibrios están relacionadas con las constantes de las velocidades; las relaciones son sencillas, pero varían de unos equilibrios a otros, como se comprobará mediante ejercicios.

### PROBLEMAS

**Ejemplo 1.-** El gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  se descompone según esta reacción:



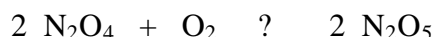
Si la ley de velocidad de la descomposición es:

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

deducir de que orden es la velocidad de la reacción.

Como el exponente de la concentración  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  es la unidad, el orden de la velocidad de la reacción es 1, y también 1 es el orden de la velocidad de la reacción con respecto al gas  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

**Ejemplo 2.-** Dada la reacción:



si la ley de velocidad es:

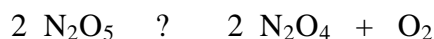
$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_4] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$$

deducir el orden de la velocidad de **la reacción**.

El orden de la velocidad de la reacción con respecto al gas  $\text{N}_2\text{O}_4$  es 1; el orden de la velocidad de la reacción con respecto al gas  $\text{O}_2$  es  $\frac{1}{2}$ ; luego el **orden de la velocidad de la reacción**, como es la suma de los órdenes de las velocidades de los componentes de la reacción, será:

$$1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

**Ejemplo 3.-** Dado el equilibrio:



deducir la relación que existe entre la constante del equilibrio y las constantes de las velocidades, conociendo las leyes de velocidad, que son las indicadas en los ejemplos 1 y 2, o sea estas:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5], \text{ cuando el equilibrio se deslaza en este sentido } \rightarrow \text{ y}$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_4] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}, \text{ cuando el equilibrio se deslaza en este otro sentido } \leftarrow .$$

Para que haya equilibrio tendrá que producirse la igualdad  $v_1 = v_2$ , porque en el equilibrio **la velocidad de la reacción en un sentido tiene que ser igual a la velocidad de la reacción en el sentido contrario**; en el equilibrio, por tanto, ha de cumplirse la expresión:

$$v_1 = v_2 = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_4] \cdot [\text{O}_2]^{1/2} \quad (1)$$

Pide el ejercicio la relación existente entre la constante del equilibrio y las constantes de velocidad; la constante del equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_5]^2} \quad (2)$$

y observando la analogía que hay, entre la expresión (1) y la expresión (2), se deduce que si la última igualdad de la expresión (1) la ponemos así:

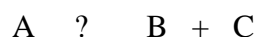
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$$

obtenemos:

$$K_c = \frac{k_1^2}{k_2}$$

**Las leyes de velocidad se calculan experimentalmente; las relaciones** entre las constantes de los equilibrios y las constantes de las velocidades varían según cuales sean las leyes de velocidad, deducidas experimentalmente; quiere decirse que no existe una regla que sirva para **relacionar** las constantes de los equilibrios con las constantes de las velocidades; para cada equilibrio hay que calcular **la relación entre ambas constantes** como se ha hecho en este problema.

**Ejemplo 4.-** Sea un gas A que se descompone según la reacción:



en los gases B y C; si los gases B y C también pueden reaccionar entre sí, dando como producto al gas A, deducir las relaciones entre las velocidades y las concentraciones de los gases **en el equilibrio**, sabiendo que las leyes de velocidad son de primer orden con respecto a los gases que reaccionan (concentraciones elevadas a la

potencia 1), y sabiendo también que **solamente se descomponen las moléculas A inestables.**

El enunciado del problema dice que **solamente se descomponen las moléculas A inestables**; este concepto es lógico porque, entre todas las moléculas A, hay moléculas que son estables y que no se descomponen, y hay otras moléculas que son inestables y que se descomponen con relativa facilidad ; en efecto, si todas las moléculas fueran inestables, **la descomposición podría verificarse instantáneamente.** Esto no quiere decir que no haya descomposiciones instantáneas, porque efectivamente las hay, pero este no es el caso que se va a analizar.

Designemos por  $A_1$  a las moléculas que, por ser inestables, pueden descomponerse según la reacción:



Las moléculas  $A_1$  se producen de acuerdo con esta otra reacción:



y adquieren la inestabilidad por muy diversos motivos, entre ellos los choques; **también las moléculas acabadas de producir son inestables...**

Si se designa por  $k_1$  a la constante de velocidad de la reacción (2), su ley de velocidad es:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]$$

Si se designa por  $k_2$  a la constante de velocidad de la reacción (1), su ley de velocidad será:

$$v_2 = k_2 \cdot [A_1]$$

Cuando la reacción está iniciándose, hay pocas moléculas B y C y es difícil que se junte una molécula B con una molécula C para que puedan reaccionar pero, conforme se va produciendo la reacción (1), cada vez hay más moléculas B y más moléculas C, y cada vez existe mayor posibilidad de que se verifique la reacción:



**produciéndose moléculas  $A_1$  porque las moléculas acabadas de generar son inestables, concepto que se acaba de comentar.**

Si se designa por  $k_3$  a la constante de velocidad de la reacción (3), su ley de velocidad será:

$$v_3 = k_3 \cdot [B] \cdot [C]$$

Tanto  $k_1$ , como  $k_2$  y como  $k_3$ , son fijas (constantes) **siempre que la temperatura no varíe**;  $v_1$  y  $v_2$  están constantemente disminuyendo, porque al descomponerse las moléculas A las concentraciones  $[A]$  y  $[A_1]$  cada vez son más pequeñas; por otro lado,  $v_3$  está aumentando constantemente porque, como cada vez hay más moléculas de B y de C, sus concentraciones están creciendo. El proceso continúa **hasta que se**



**llega a un límite, y este límite se alcanza cuando la reacción (1) se produce el mismo número de veces que la reacción (3), estableciéndose el equilibrio:**



y este equilibrio se consigue cuando  $v_2$  sea igual a  $v_3$ , o sea cuando se cumpla la igualdad:

$$k_2 \cdot [A_1] = k_3 \cdot [B] \cdot [C]$$

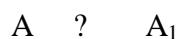
Pero el problema es algo más complicado, porque hay moléculas  $A_1$  que pueden estabilizarse, es decir que puede efectuarse esta otra reacción:



y esta reacción tiene su constante de velocidad y su ley de velocidad, que expresaremos así:

$$v_4 = k_4 \cdot [A_1]$$

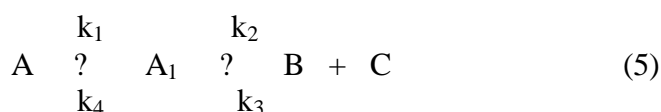
Al iniciarse la descomposición de  $A$ ,  $v_1$  cuenta con los valores más altos, porque la concentración de  $A$  es la mayor de todo el proceso; conforme van desapareciendo moléculas  $A$ ,  $v_1$  está disminuyendo;  $v_4$  puede ir, poco a poco, aumentando porque puede aumentar la concentración de las moléculas  $A_1$ , **aunque también se puede dar el caso de que el número de moléculas  $A_1$  no aumente, y que  $v_4$  sea fijo, ó prácticamente fijo;** de todos modos, como  $v_1$  está constantemente disminuyendo, disminuirá hasta que se llegue a un límite, y este límite se alcanza **cuando la reacción (2) se efectúe el mismo número de veces que la reacción (4)**, es decir cuando se establezca el equilibrio.



y este equilibrio se genera cuando  $v_1$  sea igual a  $v_4$  o, lo que es lo mismo:

$$k_1 \cdot [A] = k_4 \cdot [A_1]$$

En resumen, el equilibrio conjunto es triple, teniendo la siguiente expresión:



en la que se han indicado las constantes de las velocidades: **las constantes de arriba cuando el sentido de la reacción es  $\rightleftharpoons$ , y las constantes de abajo cuando el sentido de la reacción es  $\leftleftharpoons$ .**

Como en el equilibrio (5) las concentraciones han de permanecer constantes, se deduce que la velocidad de descomposición de  $A$ , que es  $v_1$ , tiene que ser igual a la velocidad de la reacción de  $B$  con  $C$ , es decir  $v_3$ ; quiere decirse que se ha de cumplir:

$$v_1 = k_1 \cdot [A] = v_3 = k_3 \cdot [B] \cdot [C]$$

Conclusión: en el equilibrio todas las velocidades son iguales.

**Ejemplo 5.-** Resolver el ejemplo 4 en el caso de que B y C no puedan reaccionar entre sí.

Si B y C no pueden reaccionar entre sí, no puede haber equilibrio, luego no se pueden deducir relaciones en el equilibrio; analicemos el proceso; designando por  $A_1$  a las moléculas inestables, que son las que se descomponen, la reacción de descomposición es:



Las moléculas  $A_1$  se producen según esta otra reacción:



Si la constante de velocidad de la reacción (1) es  $k_1$  su ley de velocidad será:

$$v_1 = k_1 \cdot [A_1]$$

Si la constante de velocidad de la reacción (2) es  $k_2$  su ley de velocidad será:

$$v_2 = k_2 \cdot [A]$$

Existe la posibilidad de que algunas moléculas inestables se estabilicen, según la reacción:

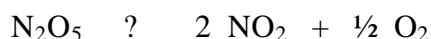


pero como las moléculas  $A_1$  que se transforman en las moléculas B y C no se recuperan, porque B y C no reaccionan entre sí, no es posible que entre las reacciones (2) y (3) puede alcanzarse un equilibrio.

En resumen, las leyes de velocidad citadas son las únicas que actúan sobre el sistema; como la concentración de A está constantemente disminuyendo, la velocidad  $v_2$  será cada vez más pequeña; si cada vez hay menos moléculas A, cada vez se producirá con menos frecuencia la reacción (2), con lo que también tendrá que ir disminuyendo la concentración de  $A_1$  y, por tanto,  $v_1$ .

El proceso continúa hasta que desaparece la sustancia A.

**Ejemplo 6.-** A una temperatura determinada, la constante de velocidad de la disociación del gas pentóxido de nitrógeno es la unidad, y también es 1 el orden de velocidad de la reacción con respecto al gas. Supóngase que en 1 litro hay 1 mol de pentóxido de nitrógeno; calcular el tiempo que ha de transcurrir para que su concentración sea 0'5 molar. El pentóxido de nitrógeno se disocia así:



Debido a la alta presión a la que está sometido el gas  $N_2O_5$ , el problema es imaginario porque a alta presión no se puede descomponer el gas  $N_2O_5$  (L'Chatelier); el problema es tan imaginario que es posible que a esa presión el gas

**N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> esté licuado, pero de lo que se trata es de enseñar a los alumnos a resolver este tipo de problemas.**

Si, en origen, hay 1 mol de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 1 litro, su concentración será 1 M ; al finalizar la descomposición la concentración del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es 0'5 M ; según el enunciado del problema la ley de velocidad de la descomposición del gas N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es:

$$v = k \cdot [N_2O_5]$$

y esta velocidad de descomposición tiene que ser igual a la velocidad instantánea de descomposición del gas (**es imposible que haya 2 velocidades de descomposición distintas**); igualémoslas:

$$k \cdot [N_2O_5] = - \frac{d[N_2O_5]}{dt}$$

para agilizar las operaciones pongamos en lugar de [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] la letra c con lo que esta última igualdad se simplificaría así:

$$k \cdot c = - \frac{dc}{dt}$$

o lo que es lo mismo:

$$k \cdot dt = - \frac{dc}{c}$$

y esta ecuación diferencial se puede integrar entre el tiempo inicial, que es cero, y el tiempo final, que es lo que pide el problema; en cuanto a la concentración, los límites de la integral serán 1 y 0'5 ; integremos, poniendo en lugar de k la unidad que es su valor:

$$\text{(recuérdese que } \int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante)}$$

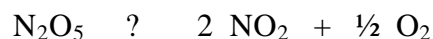
Resolviendo las integrales, se obtiene:

$$t - 0 = -(\ln 0'5 - \ln 1)$$

de donde:

$$t = \ln 1 - \ln 0'5 = 0'69 \text{ segundos}$$

**Ejemplo 7.-** Se parte de la misma reacción de descomposición del ejercicio anterior:



En un recipiente cerrado tenemos N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro, de concentración 3 M ; el gas N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comienza a descomponerse y, al cabo de 3 segundos, se analiza su concentración resultando ser 0'5 M. Calcular la constante de velocidad, sabiendo que la ley de velocidad es de primer orden. Este problema, por análoga razón que el ejemplo 6, también es imaginario.

Exponiendo el mismo análisis que en el ejemplo 6, se consigue esta ecuación diferencial:

$$k \cdot dt = -\frac{dc}{c}$$

que vamos a integrar entre los límites que indica el enunciado del problema y que son, para el tiempo 0 y 3 segundos, y para la concentración del gas  $N_2O_5$  3 y 0'5; integremos:

$$k \cdot \int_0^3 dt = - \int_3^{0.5} \frac{dc}{c}$$

de donde:

$$k \cdot 3 = -(\ln 0.5 - \ln 3)$$

resultando para  $k$  el valor  $0.597 \text{ segundo}^{-1}$  pero, ¿porque son estas las unidades de  $k$ ?; porque si se despeja  $k$  de la igualdad:

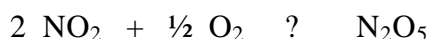
$$k \cdot [N_2O_5] = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$$

resulta:

$$k = \frac{-d[N_2O_5]}{dt \cdot [N_2O_5]} = \frac{-d[N_2O_5] \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}}{dt \text{ segundos} \cdot [N_2O_5] \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}}$$

**y las unidades moles · litro<sup>-1</sup> del numerador “se van” con las unidades moles · litro<sup>-1</sup> del denominador.**

**Ejemplo 8.-** En un recipiente cerrado de 20 litros de capacidad, tenemos 2 moles de  $NO_2$  y 0'5 moles de  $O_2$ , que reaccionan así:



siempre en el mismo sentido, por lo que se supone que el gas  $N_2O_5$  no se disocia. Calcular el tiempo que ha de transcurrir para que las concentraciones de los gases  $NO_2$  y  $O_2$  se reduzcan a la mitad, sabiendo que la constante de velocidad es 0'5 y que la ley de velocidad es:

$$v = k \cdot [NO_2]^2 \cdot [O_2] \quad (1)$$

Las concentraciones iniciales son:

$$[NO_2] = \frac{2}{20} = 0.1 \text{ M} \quad ; \quad [O_2] = \frac{0.5}{20} = 0.025 \text{ M}$$

y las concentraciones finales serán:

$$[\text{NO}_2] = \frac{1}{20} = 0'05 \text{ M} \quad ; \quad [\text{O}_2] = \frac{0'25}{20} = 0'0125 \text{ M}$$

Además de por la fórmula (1), la velocidad instantánea **de la reacción conjunta** también puede expresarse de esta otra manera:

$$v = \frac{-d[\text{NO}_2]}{2 \cdot dt} = \frac{-d[\text{O}_2]}{0'5 \cdot dt} \quad (2)$$

Al igualar las expresiones (1) y (2) se tiene:

$$k \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = \frac{-d[\text{NO}_2]}{2 \cdot dt} = \frac{-2 \cdot d[\text{O}_2]}{dt} \quad (3)$$

Para resolver las integrales de la ecuación diferencial (3) podemos designar a la concentración de  $\text{NO}_2$  por  $c$  ó también designar por  $c$  a la concentración de  $\text{O}_2$ ; sin embargo en este problema es indiferente, porque el enunciado está preparado para que así lo sea; en efecto, cuando 2 moles de  $\text{NO}_2$  se reducen a la mitad, es decir a 1 mol de  $\text{NO}_2$ , también el medio mol de  $\text{O}_2$  se habrá reducido a la mitad, es decir a 0'25 moles de  $\text{O}_2$ , ya que si la reacción es la que sigue:



cuando desaparece 1 mol de  $\text{NO}_2$ , **que es la mitad de 2  $\text{NO}_2$** , tendrán que desaparecer, de acuerdo con la reacción, la mitad de los moles que hay en 0'5 moles de  $\text{O}_2$ , o sea **0'25 moles de  $\text{O}_2$** ; si se parte de 0'5 moles de  $\text{O}_2$ , **como indica el enunciado**, y desaparecen 0'25 moles, quedarán la mitad de los 0'5 moles, o sea 0'25 moles; quiere decirse que siempre **la concentración de  $\text{NO}_2$  es igual a 4 veces la concentración de  $\text{O}_2$** .

Otra cosa muy distinta sería que el enunciado del problema hubiera expuesto que, en los 20 litros, hay 2 moles de  $\text{NO}_2$  y 1 mol de  $\text{O}_2$ ; en este caso, cuando la concentración de  $\text{NO}_2$  es la mitad de la inicial, la concentración de  $\text{O}_2$  no es la mitad de la inicial, porque cuando ha reaccionado 1 mol de  $\text{NO}_2$ , **que es cuando su concentración ha pasado a ser la mitad**, del gas  $\text{O}_2$  sólo han reaccionado 0'25 moles, y su concentración será igual a  $1 - 0'25 = 0'75$  moles, **que no es la mitad de la concentración inicial**; quiere decirse que en este último caso no podría establecerse la relación simple citada, entre las concentraciones de los gases  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

Aclarado que en este problema es lo mismo designar por  $c$  a una ó a otra concentración, elijamos  $[\text{O}_2] = c$ ; la concentración de  $\text{NO}_2$  será igual a  $4 \cdot c$ .

Seguidamente, de la expresión (3) vamos a escoger los términos que contienen a la concentración de  $\text{O}_2$  (**pero, ojo, sólo porque las operaciones son más fáciles, ya que el resultado sería el mismo si se escogieran los términos que contienen a la concentración de  $\text{NO}_2$** ), o sea:

$$k \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = -2 \cdot \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

y al sustituir, en esta última igualdad, las concentraciones por sus valores en función de  $c$  queda:

$$k \cdot (4 \cdot c)^2 \cdot c = -2 \cdot \frac{dc}{dt}$$

y dejando los términos que contienen “la”  $c$  solos en un miembro, queda:

$$-\frac{dc}{c^3} = 8 \cdot k \cdot dt$$

Integremos la ecuación diferencial que ha resultado entre el tiempo inicial de valor cero, y el tiempo final, que es lo que pide el problema; para las concentraciones, los límites de la integral serán 0'025 y 0'0125; integremos:

$$\int_{0'025}^{0'0125} \frac{dc}{c^3} = -8 \cdot k \cdot \int_0^t dt \quad (4)$$

(recuérdese que  $\int x^m \cdot dx = \frac{x^{m+1}}{m+1} + \text{constante}$ )

(también recuérdese que  $\int_a^b x^m \cdot dx = \left[ \frac{x^{m+1}}{m+1} \right]_a^b = \frac{b^{m+1}}{m+1} - \frac{a^{m+1}}{m+1}$ )

Resolvamos la primera integral de la ecuación (4):

$$\begin{aligned} \int_{0'025}^{0'0125} \frac{dc}{c^3} &= \int_{0'025}^{0'0125} c^{-3} \cdot dc = \left[ \frac{c^{-3+1}}{-3+1} \right]_{0'025}^{0'0125} = \frac{0'0125^{-2}}{-2} - \frac{0'025^{-2}}{-2} = \\ &= ? \quad 2'4 \cdot 10^3 \end{aligned}$$

La segunda integral de la ecuación (4), sabiendo que  $k$  es igual a 0'5, vale:

$$? \quad 8 \cdot k \cdot \int_0^t dt = -8 \cdot 0'5 \cdot (t - 0) = -4 \cdot t$$

y, por último, **igualando los resultados de las 2 integrales resulta para  $t$  un tiempo de 600 segundos.**

Aún cuando esté resuelto el problema vamos a ratificar el resultado haciendo a la concentración de  $\text{NO}_2$  igual a  $c$ ; la concentración del oxígeno será  $c$  dividido por 4.

De la fórmula (3) vamos a escoger los términos que contengan a la concentración de  $\text{NO}_2$ ; son:

$$k \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = \frac{-d[\text{NO}_2]}{2 \cdot dt}$$

y al sustituir, en esta última igualdad, las concentraciones por sus valores en función de  $c$ , queda la expresión:

$$k \cdot c^2 \cdot \frac{c}{4} = \frac{-dc}{2 \cdot dt}$$

o lo que es lo mismo:

$$-\frac{dc}{c^3} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot dt$$

y al integrar la ecuación diferencial (**ya conoce el alumno como se calculan estas integrales**), dado que los límites de  $c$  ahora son 0'1 y 0'05, la primera integral resulta ser igual a 150 ; la segunda integral, como  $k$  vale 0'5, resulta ser igual a  $t$  dividido por 4, o sea:

$$t/4 = 150$$

resultando para  $t$  el mismo valor que se obtuvo antes.

**Ejemplo 9.-** Resolver el ejemplo 8 cuando la ley de velocidad sea:

$$v = k \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$$

permaneciendo la constante de velocidad igual a 0'5.

De la igualdad de las velocidades instantáneas, obtendremos ahora esta expresión:

$$k \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]^{1/2} = \frac{-d[\text{NO}_2]}{2 \cdot dt} = \frac{-2 \cdot d[\text{O}_2]}{dt} \quad (1)$$

Se va a hacer el cálculo a partir de la concentración  $\text{O}_2$  a la que se llamará  $c$  ; la concentración del gas  $\text{NO}_2$  será igual a  $4 \cdot c$  (**se consigue, como se ha dicho, el mismo resultado si hacemos la concentración del  $\text{NO}_2$  igual a  $c$  siendo, entonces, la concentración del  $\text{O}_2$  igual a  $c$  dividido por 4**). Escogiendo, de la fórmula (1), los términos que contienen a la concentración del  $\text{O}_2$  (**se consigue el mismo resultado si se escogen los términos que contienen a la concentración del  $\text{NO}_2$  ; quiere decirse con todo esto que estamos escogiendo el proceso más fácil, como se explicó en el problema anterior, pero estos problemas se pueden resolver siguiendo el proceso que se quiera**), se tiene:

$$k \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]^{1/2} = \frac{-2 \cdot d[\text{O}_2]}{dt}$$

y al sustituir las concentraciones por sus valores en función de  $c$ :

$$k \cdot (4 \cdot c)^2 \cdot c^{1/2} = \frac{-2 \cdot dc}{dt}$$

o lo que es lo mismo:

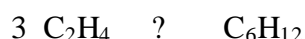
$$-\frac{dc}{c^{2.5}} = 8 \cdot k \cdot dt$$

y esta ecuación diferencial hay que integrarla (**ya conoce el alumno como se calculan estas integrales, siendo conveniente que realice los cálculos para adquirir “soltura” con las operaciones**) entre los límites de  $c$  que, como se sabe, son 0'025 y 0'0125 y los límites del tiempo, que son cero y  $t$ ; la primera integral resulta ser igual a 308, y la segunda integral resulta ser igual a  $4 \cdot t$ , siendo el resultado final:

$$t = 77 \text{ segundos}$$

quiere decirse **que las leyes de velocidad influyen en los resultados finales de los datos que pidan los enunciados de los problemas.**

**Ejemplo 10.-** El eteno, reaccionando consigo mismo, se transforma en hexeno según la reacción:



Si la ley de velocidad es:

$$v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]^3$$

calcular la constante de velocidad, sabiendo que para pasar el eteno de la concentración 4 moles · litro<sup>-1</sup> a la concentración 0'5 moles · litro<sup>-1</sup>, ha de transcurrir un tiempo de 25 segundos.

La velocidad instantánea de la reacción del eteno es:

$$v = \frac{-d[\text{C}_2\text{H}_4]}{3 \cdot dt}$$

Al igualar, esta velocidad instantánea, a la velocidad instantánea deducida de la ley de velocidad se tiene:

$$v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]^3 = \frac{-d[\text{C}_2\text{H}_4]}{3 \cdot dt} \quad (1)$$

y al poner, en lugar de la concentración, la letra  $c$ , (**se ha elegido la letra  $c$ , en todos estos problemas, por ser la primera letra de la palabra concentración**), y ordenar la ecuación resultante, se obtiene:

$$-\frac{dc}{c^3} = 3 \cdot k \cdot dt$$



ecuación diferencial que puede ser integrada (**ya sabemos como se hace**); la primera integral se integrará entre los límites de las concentraciones, que son 4 y 0'5, resultando ser igual a 1'9687 ; la segunda integral se integrará entre los límites de los tiempos, que son 0 y 25 resultando ser igual a  $75 \cdot k$  ; o sea que:

$$k = 0'026 = 2'6 \cdot 10^{-2}$$

**Ejemplo 11.-** Deducir las unidades de la constante de velocidad del ejemplo 10.

Si despejamos  $k$  de la igualdad (1) del ejemplo anterior, se tiene:

$$k = \frac{-d[C_2H_4]}{3 \cdot dt \cdot [C_2H_4]^3}$$

las unidades de  $d[C_2H_4]$  son moles  $\cdot$  litro<sup>-1</sup>

la unidad de  $dt$  es el segundo

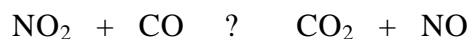
las unidades de  $[C_2H_4]^3$  son moles<sup>3</sup>  $\cdot$  litro<sup>-3</sup>

luego las unidades de  $k$  serán:

$$\frac{\text{moles} \cdot \text{litro}^{-1}}{\text{segundo} \cdot \text{moles}^3 \cdot \text{litro}^{-3}} = \text{litro}^2 \cdot \text{moles}^{-2} \cdot \text{segundo}^{-1}$$

Las constantes de las velocidades tienen unidades variables; distintas unas de las otras.

**Ejemplo 12.-** Dada la reacción:



si a altas temperaturas la velocidad de formación del gas  $CO_2$  es:

$$v = k \cdot [NO_2] [CO] = \frac{d[CO_2]}{dt} \quad (1)$$

y a bajas temperaturas la velocidad de formación del gas  $CO_2$  es:

$$v = k' \cdot [NO_2]^2 = \frac{d[CO_2]}{dt} \quad (2)$$

razonar porqué puede ocurrir esta aparente anomalía.

Según la ley de velocidad (1), la formación del gas  $CO_2$  depende de las concentraciones de los gases  $NO_2$  y  $CO$ ; según la ley de velocidad (2), la formación del gas  $CO_2$  depende solamente de la concentración del gas  $NO_2$  y, además, **“por partida doble”** porque está elevada al cuadrado.

El razonamiento que explica la “anomalía” es el siguiente: a bajas temperaturas, **no reacciona el gas  $NO_2$  con el gas  $CO$  para formar el gas  $CO_2$ , sino que el gas  $NO_2$  reacciona consigo mismo.** El problema está contestado con esta explicación, pero

vamos a intentar aclarar lo que ocurre. A bajas temperaturas, primero se verifica la reacción:



y, una vez formado el gas  $\text{N}_2\text{O}_4$ , se generan las reacciones:



Como la velocidad de formación del gas  $\text{CO}_2$  es la indicada por la expresión (2), se intuye que depende solo de la ley de velocidad de la reacción (3); si las reacciones (4) no influyen en la velocidad de formación del gas  $\text{CO}_2$  es porque, en cuanto se produce el gas  $\text{N}_2\text{O}_4$ , las reacciones (4) se realizan con más rapidez que la reacción (3).

Consecuencia: la reacción (3) es la más lenta; las reacciones (4) son más rápidas que la reacción (3); la reacción conjunta se realiza con una velocidad igual a la velocidad de la reacción (3); **la velocidad de la reacción conjunta siempre es igual a la velocidad de la reacción más lenta cuando, en el proceso, hay reacciones intermedias.**

**Ejemplo 13.-** En un recipiente cerrado de volumen  $V$  tenemos el gas pentóxido de nitrógeno a la temperatura de  $0^\circ \text{C}$  y a la presión de 1 atmósfera, que se descompone según esta reacción:



Se comienza a descomponer el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  y, cuando han transcurrido 10 minutos, se analiza el gas y se comprueba que se ha descompuesto el 15 % del  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; cuando han transcurrido 30 minutos, se vuelve a analizar el gas y se comprueba que se ha descompuesto el 35 % del  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Deducir la ley de velocidad de la reacción de descomposición del pentóxido de nitrógeno.

La ley de velocidad tiene que tener una fórmula de este tipo:

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^x$$

Como la temperatura es de  $0^\circ \text{C}$  y la presión es de 1 atmósfera, 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_5$  ocupará el volumen de 22'4 litros, luego la concentración del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  antes de descomponerse será:

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{1}{22'4} = 0'0446 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Comienza a descomponerse el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  y, según la reacción (1), como 2 moléculas se transforman en 5 moléculas se tiene que generar una expansión pero, **como el volumen es constante, lo que se produce es un aumento de la presión** (éste es solamente un concepto aclaratorio, que no influye en la resolución del problema).

El volumen es  $V$  y esto es lo mismo que decir que, cualquiera que sea el volumen, el resultado es el mismo; **elijamos como volumen el de 22'4 litros**; o sea que partimos de 1 mol de  $N_2O_5$ ; cuando han transcurrido 10 minutos, desde que comenzó a descomponerse el gas  $N_2O_5$ , si se ha descompuesto el 15 % del mol inicial, quedarán  $1 - 0'15 = 0'85$  moles de  $N_2O_5$  y como el volumen es de 22'4 litros su concentración será:

$$[N_2O_5] = \frac{0'85}{22'4} = 0'0379 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Después de 30 minutos de descomposición del gas, sólo quedarán  $1 - 0'35 = 0'65$  moles que, divididos por el volumen, resulta una concentración:

$$0'0290 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Planteemos, seguidamente, la fórmula que iguala a la ley de velocidad con la velocidad instantánea de descomposición del gas  $N_2O_5$ :

$$k \cdot [N_2O_5]^x = \frac{-d[N_2O_5]}{2 \cdot dt}$$

Bien, pues sustituyendo, en esta última igualdad, la concentración por la letra  $c$  y ordenando, queda:

$$-\frac{dc}{c^x} = 2 \cdot k \cdot dt$$

Vamos a integrar la ecuación diferencial; los tiempos hay que "pasarlos" a segundos; resumamos los límites de las integrales, distinguiéndolos mediante subíndices:

$$t_0 = 0 \text{ segundos} \quad c_0 = 0'0446$$

$$t_1 = 600 \text{ segundos} \quad c_1 = 0'0379$$

$$t_2 = 1.800 \text{ segundos} \quad c_2 = 0'0290$$

Integrando (**que sabemos hacerlo**) la ecuación diferencial entre los límites  $t_0$  y  $c_0$  y los límites  $t_1$  y  $c_1$  se consigue esta igualdad:

$$\frac{0'0446^{-x+1}}{-x+1} - \frac{0'0379^{-x+1}}{-x+1} = 2 \cdot k \cdot 600 \quad (2)$$

y haciendo la misma operación entre los límites  $t_0$  y  $c_0$  y los límites  $t_2$  y  $c_2$  se obtiene esta otra igualdad:

$$\frac{0'0446^{-x+1}}{-x+1} - \frac{0'0290^{-x+1}}{-x+1} = 2 \cdot k \cdot 1.800 \quad (3)$$

Dividiendo las igualdades (2) y (3) eliminamos la  $k$  y, haciendo operaciones, resulta esta complicada ecuación:

$$\frac{0'0446^{-x+1} - 0'0379^{-x+1}}{0'0446^{-x+1} - 0'0290^{-x+1}} = \frac{1}{3} \quad (4)$$

En la ecuación (4) **es muy complicada la operación de despejar la  $x$** ; sin embargo, como se sabe que los valores de los órdenes de las leyes de las velocidades son  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$ , 2,  $\frac{5}{2}$ ,...y dado que  $x$  es el orden de una ley de velocidad, la ecuación puede resolverse tanteando, en ella, las cifras de los órdenes de las leyes de las velocidades.

Tanteemos primeramente, por ser más sencillo, los órdenes de números enteros de las leyes de velocidad; si no existiera solución con los números enteros tantearíamos los números fraccionarios. Empecemos con  $x = 1$ ; la expresión (4) queda así:

$$\frac{1 - 1}{1 - 1} = \frac{0}{0} = \frac{1}{3}$$

y como cero dividido por cero es un número indeterminado, es posible que  $x$  sea igual a 1, pero tanteemos  $x = 2$  en la igualdad (4); resulta:

$$\frac{22'4 - 26'4}{22'4 - 34'4} = \frac{-4}{-12} = \frac{1}{3}$$

o sea, exacto; quiere decirse que la solución es  $x = 2$ ; para concluir el problema hay que calcular la constante de velocidad, **lo cual es fácil ya que sustituyendo  $x$  por 2 en cualquiera de las expresiones (2) ó (3) se obtiene para  $k$  el valor de  $3'33 \cdot 10^{-3}$** ; luego la ley de velocidad es, por tanto:

$$v = 3'33 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^2$$

**Ejemplo 14.-** De acuerdo con los datos del ejemplo 13, comprobar si  $x$  puede ser igual a 1.

Si  $x$  fuera igual a 1, al igualar la ley de velocidad con la velocidad instantánea de descomposición del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$ , se obtiene:

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{2 \cdot dt}$$

y al sustituir las concentraciones por  $c$  y ordenar la igualdad resultante queda:

$$-\frac{dc}{c} = 2 \cdot k \cdot dt$$

que es una ecuación diferencial que vamos a integrar, exactamente, entre los mismos límites que integramos la ecuación diferencial del problema anterior; con los primeros límites,  $t_0$  y  $t_1$  por lo que respecta a los tiempos, y  $c_0$  y  $c_1$  por lo que respecta a las concentraciones, se consigue una igualdad con  $k$  como única incógnita; al despejar  $k$  resulta:

$$k = \frac{0'16278}{1.200} = 0'1356 \cdot 10^{-3}$$

Con los 2 segundos límites,  $t_0$  y  $t_2$  por lo que respecta a los tiempos, y  $c_0$  y  $c_2$  por lo que respecta a las concentraciones, se consigue otra igualdad también con  $k$  como única incógnita de la que, al despejar la  $k$ , resulta:

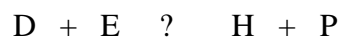
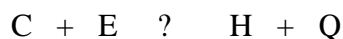
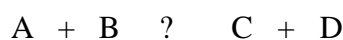
$$k = \frac{0'43044}{3.600} = 0'1196 \cdot 10^{-3}$$

que son 2 valores muy iguales pero, para compararlos mejor, dividámoslos:

$$\frac{0'1356 \cdot 10^{-3}}{0'1196 \cdot 10^{-3}} = 1'134 \quad (1)$$

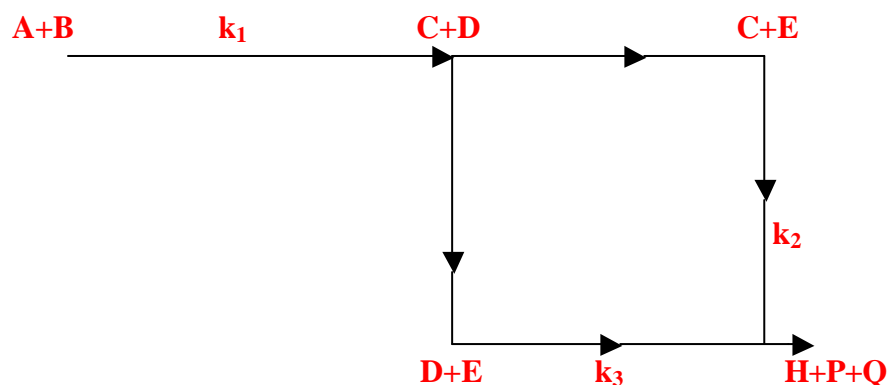
Dado que la temperatura es constante,  $0^\circ \text{C}$ , la constante de velocidad será fija; la expresión (1) nos demuestra que hay diferencia entre los 2 valores obtenidos para  $k$ , cuando  $x$  es igual a 1; quiere decirse que no se debe de admitir para  $x$  el valor 1.

**Ejemplo 15.-** Unos compuestos, que se van a designar con las letras A, B y E, reaccionan dando unos productos, que se van a designar con las letras H, Q y P, de acuerdo con las reacciones:



analizar el proceso sabiendo que la reacción entre C y E es la más lenta, y **sabiendo también que los órdenes de las velocidades son todos iguales a la unidad.**

Fíjense en que se generan 2 sustancias intermedias, la C y la D, que aparecen y que desaparecen, porque las 2 sustancias reaccionan con E; el proceso, en esquema, es el que sigue:



y en el esquema se han incluido las constantes de las velocidades de las 3 reacciones.

La ley de velocidad de la primera reacción es:

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \quad (1)$$

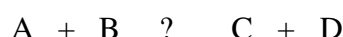
La ley de velocidad de la segunda reacción será:

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [E] \quad (2)$$

La ley de velocidad de la tercera reacción es esta otra:

$$v_3 = k_3 \cdot [D] \cdot [E] \quad (3)$$

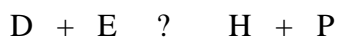
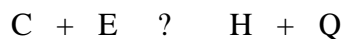
Analicemos el desarrollo del proceso de la reacción conjunta; al principio sólo existen los compuestos A, B y E; A y B comienzan a reaccionar, según la reacción:



con la velocidad que indica la expresión (1).

Cuando A y B están reaccionando, sus concentraciones están disminuyendo, luego  $v_1$  es una velocidad de reacción que está constantemente disminuyendo; llegará a ser igual a cero cuando uno de los dos compuestos, A ó B, desaparezca, porque la concentración de la sustancia que desaparezca será igual a cero.

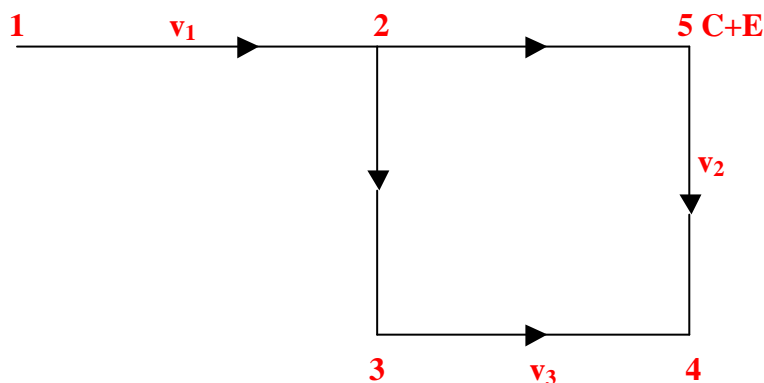
Al generarse los productos C y D, comienzan a reaccionar con E, según las reacciones:



con las velocidades  $v_2$  y  $v_3$  que indican las expresiones (2) y (3); al principio, estas velocidades serán muy pequeñas, porque las concentraciones de C y de D son muy pequeñas, pero conforme van creciendo las concentraciones de C y de D,  $v_2$  y  $v_3$  irán creciendo; mientras  $v_2$  y  $v_3$  crezcan, las concentraciones de H, de Q y de P irán en aumento; dado que E está reaccionando con C y con D, su concentración estará disminuyendo, lo que puede influir en que las velocidades  $v_2$  y  $v_3$  dejen de crecer o, incluso, que comiencen a disminuir.

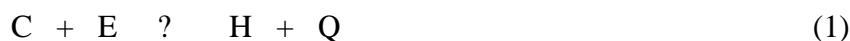
Lo que se ha analizado es el desarrollo del proceso, que continúa hasta que sólo queden los productos H, Q y P; puede haber, al final de la reacción, parte de las sustancias A, B ó E, si en la mezcla inicial hubiera exceso de alguna de ellas.

Dice también el enunciado del problema que la reacción de C con E es la más lenta, que es lo mismo que decir que la velocidad  $v_2$  es la más pequeña de las 3 velocidades; veamos que es lo que ocurre con la reacción conjunta interpretando este otro esquema:



que es el mismo esquema anterior pero indicando las velocidades; el circuito 1-2-3-4 se realiza más rápidamente que el circuito 1-2-5-4, porque este último circuito contiene a la velocidad más lenta, que es  $v_2$ ; bien, pues la **reacción conjunta concluirá cuando concluya la reacción que sigue el circuito 1-2-5-4**; quiere decirse que **la velocidad de la reacción conjunta coincide con la velocidad de la reacción más lenta.**

**Ejemplo 16.-** Supongamos que en las reacciones del ejemplo 15 se establecen equilibrios, o sea que las reacciones sean:



Comprobar si puede existir una relación entre las constantes de los equilibrios y las constantes de las velocidades.

Vamos a conservar las mismas constantes de las velocidades que en el ejemplo 15, o sea  $k_1$  para la primera reacción,  $k_2$  para la segunda y  $k_3$  para la tercera; para las reacciones en el sentido contrario, es decir en este otro sentido  $\leftarrow$ , las constantes de las velocidades tendrán las mismas denominaciones pero con "primas"; **aclaremos:** si en la primera reacción la velocidad de la reacción de A con B es:

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

la velocidad de la reacción de C con D será:

$$v_1' = k_1' \cdot [C] \cdot [D]$$

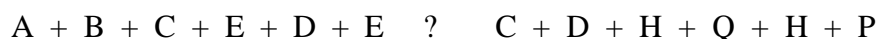
Si se establecen equilibrios, para cada una de las 3 reacciones, las velocidades en un sentido tienen que ser iguales a las velocidades en el sentido contrario; relacionemos estas igualdades:

$$v_1 = v_1' = k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_1' \cdot [C] \cdot [D] \quad (2)$$

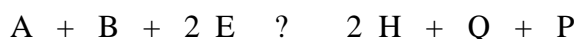
$$v_2 = v_2' = k_2 \cdot [C] \cdot [E] = k_2' \cdot [H] \cdot [Q] \quad (2)$$

$$v_3 = v_3' = k_3 \cdot [D] \cdot [E] = k_3' \cdot [H] \cdot [P] \quad (2)$$

Vamos, seguidamente, a sumar las 3 reacciones (1); **veamos si la suma es correcta o hemos cometido un error**; las sumemos:



que al simplificar queda así:



bien, pues es correcta la suma, **porque ha resultado un equilibrio establecido entre los reaccionantes y los productos, no interviniendo los compuestos que aparecen y que desaparecen, que son C y D**. La constante del equilibrio es:

$$K_C = \frac{[H]^2 \cdot [Q] \cdot [P]}{[A] \cdot [B] \cdot [E]^2}$$

A la vista del valor de la constante del equilibrio, para relacionarla con las constantes de las velocidades, puede parecer lógico que multipliquemos, entre sí, las 3 igualdades (2); vamos a hacerlo para ver que sucede:

$$\begin{aligned} k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot [A] \cdot [B] \cdot [C] \cdot [E] \cdot [D] \cdot [E] &= \\ = k'_1 \cdot k'_2 \cdot k'_3 \cdot [C] \cdot [D] \cdot [H] \cdot [Q] \cdot [H] \cdot [P] \end{aligned}$$

y, eliminando los términos comunes a un lado y al otro del signo igual, la anterior expresión queda reducida a:

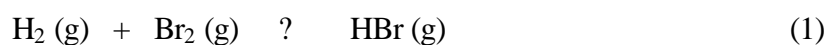
$$k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot [A] \cdot [B] \cdot [E]^2 = k'_1 \cdot k'_2 \cdot k'_3 \cdot [H]^2 \cdot [Q] \cdot [P] \quad (3)$$

bien, pues lo que ha sucedido es que tenemos resuelto el problema ya que el numerador de la constante del equilibrio **está integrado por las concentraciones del segundo miembro de la igualdad (3)**, y el denominador de la constante del equilibrio **está integrado por las concentraciones del primer miembro de la citada igualdad (3)**; quiere decirse que la relación entre la constante del equilibrio y las constantes de las velocidades es:

$$K_C = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k'_1 \cdot k'_2 \cdot k'_3} \quad (4)$$

La fórmula (4) se ha conseguido a partir de unas reacciones determinadas; quiere decirse que no puede ser aplicada siempre; para calcular la relación entre las constantes de los equilibrios y las constantes de las velocidades es necesario, **siempre**, hacer unas operaciones análogas a las que se han realizado en este problema.

**Ejemplo 17.-** Dada la reacción:



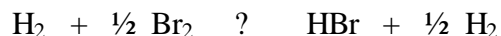
y su ley de velocidad:

$$v = k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}$$

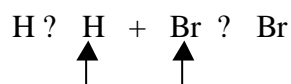


razonar porqué la concentración del bromo puede estar elevada a la potencia  $\frac{1}{2}$ .

De acuerdo con la ley de velocidad, la molécula  $H_2$  no reacciona directamente con la molécula  $Br_2$ , luego tiene que haber una reacción intermedia; veamos si la reacción intermedia puede ser esta:



pero esta reacción no es posible porque, si 1 átomo de la molécula  $H_2$  reacciona con 1 átomo de la molécula  $Br_2$ , exponiendo sus fórmulas desarrolladas, sucedería lo siguiente:



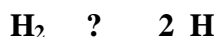
y si se unen los 2 átomos señalados con las flechas, los otros 2 átomos se unirían entre sí, con lo que se efectuaría la reacción (1), hecho que sabemos que no puede suceder por estar en contra de la ley de velocidad; si la molécula  $H_2$  no puede reaccionar con media molécula de  $Br_2$ , ¿con qué reaccionará, entonces, la molécula  $H_2$ ?; muy fácil, con 1 átomo del gas  $Br_2$  según la reacción:



pero para que esta reacción se produzca tienen que existir átomos  $Br$  libres, y efectivamente los hay; **es normal que cuando 2 átomos exactamente iguales están unidos formando moléculas, algunas de las moléculas se disocien, estableciéndose equilibrios como este:**



o este:



**lo que ya no es tan normal es que equilibrios como los acabados de citar los efectúen moléculas como la del  $HCl$ , o sea moléculas con átomos distintos.**

La ley de velocidad de la reacción (2) es:

$$v_1 = k_1 \cdot [H_2] \cdot [Br] \quad (4)$$

y del equilibrio (3), si  $K_c$  es su constante de equilibrio, deducimos:

$$K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

pudiéndose despejar el valor de la concentración del átomo  $Br$  que, al sustituirlo en la igualdad (4), se tiene:

$$v_1 = k_1 \cdot K_c^{1/2} \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2} \quad (5)$$

que es la ley de velocidad de la reacción (1) haciendo  $k = k_1 \cdot K_c^{1/2}$ , igualdad correcta por tratarse de factores todos ellos constantes.

Es cierto que al producirse la reacción (2) el átomo de hidrógeno que queda libre tiene que reaccionar con algo, y ese algo es: **una molécula de bromo, ó un átomo de bromo, ó un átomo de hidrógeno**; quiere decirse que se generan varios tipos de reacciones, pero como la velocidad de la reacción (1), que es igual a la velocidad (5), es la velocidad de la reacción conjunta, las demás reacciones que se producen son más rápidas que la (5); **queremos decir que la velocidad de la reacción conjunta es igual a la velocidad de la reacción (1), porque la velocidad de la reacción (1) es la más lenta de todas las velocidades de las demás reacciones.**

**Ejemplo 18.-** A una temperatura determinada, la ley de velocidad de la reacción:

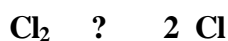


es:

$$v = k \cdot [\text{Cl}_2]^{3/2} \cdot [\text{CO}]$$

deducir cual puede ser la reacción cuya velocidad sea la más lenta; se indica a una temperatura determinada porque, **a altas temperaturas se efectúa la reacción contraria a la (1), o sea que se descompone el gas  $\text{Cl}_2\text{CO}$  llamado gas fosgeno**, que es un gas venenoso y que también puede denominarse cloruro de carbonilo.

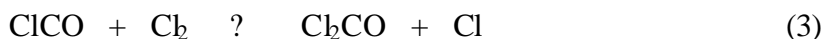
Dada la ley de velocidad se puede afirmar que la reacción (1) no es directa; existen reacciones intermedias y **una de ellas es:**



y como el átomo de cloro es muy activo puede generar estas otras 2 reacciones:



y también el cloro puede reaccionar con el compuesto  $\text{ClCO}$  que, por ser inestable, reacciona fácilmente (**precisamente por ser inestable el compuesto  $\text{ClCO}$  es por lo que la reacción (2) es una reacción de equilibrio**); la reacción del cloro con el compuesto  $\text{ClCO}$  es:



Como, en la ley de velocidad de la reacción (1), la concentración del  $\text{Cl}_2$  está elevada a la potencia  $3/2$  y la concentración del  $\text{CO}$  está elevada a la potencia 1, interesa elegir unos reaccionantes que contengan molécula y media de  $\text{Cl}_2$  y una molécula de  $\text{CO}$ ; parece que interesa a elegir las reacciones (2) y (3); las sumemos para ver que pasa:



La reacción (4) contiene, entre los **reaccionantes**, a  $\text{Cl} + \text{Cl}_2$  (cuya suma de átomos es  $3/2$  de  $\text{Cl}_2$ ) y a la molécula  $\text{CO}$ ; si  $k_1$  es la constante de velocidad de la reacción (2) **en este sentido** ?, su ley de velocidad será:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{Cl}] \cdot [\text{CO}]$$

y si  $k_2$  es la constante de velocidad de la reacción (3), su ley de velocidad será:

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{ClCO}] \cdot [\text{Cl}_2] \quad (5)$$

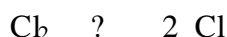
A la vista de la ley de velocidad (5), parece que lo que interesa es hacer uso de la constante de equilibrio del equilibrio (2); vamos a plantearla para ver si estamos en lo cierto

$$K_c = \frac{[\text{ClCO}]}{[\text{Cl}] \cdot [\text{CO}]}$$

y si de esta última igualdad despejamos la concentración del  $\text{ClCO}$  y sustituimos su valor en la igualdad (5), parece ser que sí, que estamos en lo cierto; hagámoslo:

$$v_2 = k_2 \cdot K_c \cdot [\text{Cl}] \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] \quad (6)$$

El problema se termina transformando el producto  $[\text{Cl}] \cdot [\text{Cl}_2]$  en  $[\text{Cl}_2]^{3/2}$ , cosa que se consigue a partir de la fórmula de la constante de equilibrio de la reacción:



en efecto, si de esta fórmula:

$$K'_c = \frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

despejamos la concentración del átomo  $\text{Cl}$  y sustituimos su valor en la igualdad (6), se tiene:

$$v_2 = k_2 \cdot K_c \cdot K'_c{}^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] \quad (7)$$

y como  $[\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2]$  es igual a  $[\text{Cl}_2]^{3/2}$  se ha resuelto el problema; fíjense en que no se ha necesitado la reacción (4), ni la ley de velocidad de la reacción (2),...; sólo hemos necesitado la ley de velocidad (5), la constante de equilibrio de la reacción (2) y la constante de equilibrio del gas cloro.

La ley de velocidad (7) es la ley de velocidad de la reacción (3), **y esto se interpreta diciendo que la reacción (3) es la más lenta de todas las reacciones que se realizan, porque es la ley de velocidad de la reacción conjunta, ya que es la ley de velocidad de la reacción (1) al cumplirse la igualdad:**

$$k = k_1 \cdot K_c \cdot K'_c{}^{1/2}$$

**Siempre que el enunciado de un problema no diga lo contrario, las reacciones intermedias tiene órdenes iguales a 1; reaccionan directamente los reaccionantes.**

**Ejemplo 19.-** Dada la reacción:

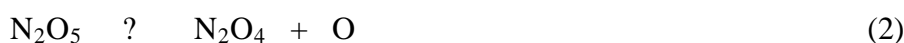


si la ley de velocidad de formación del gas  $\text{O}_2$  es:

$$v = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

razonar el posible error.

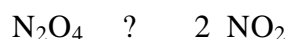
En primer lugar aclaremos que el pentóxido de nitrógeno es un gas muy inestable, **tan inestable que se descompone sólo**; por consiguiente la reacción (1) es incorrecta, porque da a entender como si el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  reaccionara consigo mismo. Las descomposiciones correctas, y **únicas**, del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  son:



o sea, que desprenden oxígeno en estado atómico, aunque enseguida se efectúa esta otra reacción:



por lo que respecta a los gases  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$  digamos que son el mismo gas, ya que se encuentran siempre, los 2, formando el equilibrio:



Bien, pues el posible error que pide el enunciado del problema es que, la ley de velocidad de formación del gas  $\text{O}$  (**ojo, no el gas  $\text{O}_2$** ), es:

$$v = \frac{d[\text{O}]}{dt} = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

que es la velocidad correspondiente a cualquiera de las reacciones (2).

**Ejemplo 20.-** A una temperatura fija se realizaron experimentos, en un laboratorio, con la disociación del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Entre otros datos, se obtuvieron las siguientes relaciones entre los tiempos y las presiones:

$$0 \text{ segundos} \text{ — } 760 \text{ mm} \quad ; \quad 100 \text{ segundos} \text{ — } 500 \text{ mm}$$

Calcular la constante de velocidad de la disociación del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  basándonos en la ley de velocidad del ejercicio anterior.

El enunciado del problema indica unas presiones, y en las leyes de las velocidades intervienen las concentraciones; para deducir una relación entre las presiones y las concentraciones, pongamos la ley general del gas ideal (**recuérdese que siempre que se aplique la ley general del gas ideal a los gases reales, los resultados que se obtengan son aproximados**), así:

$$\text{concentración} = \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}$$

en la que la presión hay que indicarla en atmósferas; calculemos las concentraciones en los 2 tiempos que indica el enunciado del problema:

$$\text{para 0 segundos} \quad [N_2O_5] = \frac{760}{R \cdot T} = \frac{1}{R \cdot T}$$

$$\text{para 100 segundos} \quad [N_2O_5] = \frac{500}{R \cdot T} = \frac{0'6579}{R \cdot T}$$

Si en la ley de velocidad de la descomposición del gas  $N_2O_5$ :

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k \cdot [N_2O_5]$$

sustituimos la concentración por la letra  $c$  y ordenamos, resulta:

$$-\frac{dc}{c} = k \cdot dt$$

e integrando esta ecuación diferencial entre los límites, conocidos, de los tiempos y de las concentraciones, tenemos:

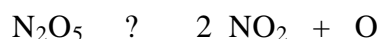
$$-\int_{\frac{1}{R \cdot T}}^{\frac{0'6579}{R \cdot T}} \frac{dc}{c} = -[\ln c]_{\frac{1}{R \cdot T}}^{\frac{0'6579}{R \cdot T}} = -\ln \frac{0'6579}{R \cdot T} + \ln \frac{1}{R \cdot T} = 0'4187$$

como resultado de la primera integral, pudiéndose observar que los productos  $R \cdot T$  “se van”; igualando este resultado al resultado de la segunda integral, se tiene:

$$0'4187 = 100 \cdot k$$

o sea que  $k$  es igual a  $4'187 \cdot 10^{-3}$  segundo<sup>-1</sup>; deduzca el alumno porque la unidad de  $k$  es el segundo elevado a la potencia menos 1.

**Ejemplo 21.-** Si la ley de velocidad de la reacción:



a la temperatura de 273 K es:

$$v = 2'09 \cdot 10^{-3} \cdot [N_2O_5]$$

calcular el tiempo que ha de transcurrir para que la concentración del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  sea igual a  $10^{-200}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ , estando el gas inicialmente a la presión de 1 atmósfera.

Se va a partir de la misma ecuación diferencial del ejemplo 20, que es esta:

$$-\frac{dc}{c} = k \cdot dt = 2'09 \cdot 10^{-3} \cdot dt$$

que integraremos entre los límites: para el tiempo  $t = 0$ , la concentración es:

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atmósfera}}{0'08206 \cdot 273} = 4'464 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y para el tiempo  $t = x$ , que es  $b$  que hay que calcular, la concentración es  $10^{-200}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ .

La primera integral (**que sabemos como se resuelve**) resulta ser igual a  $457'408$ , y la segunda integral resulta ser igual a  $2'09 \cdot 10^{-3} \cdot x$ ; y, al igualarlas, sale:

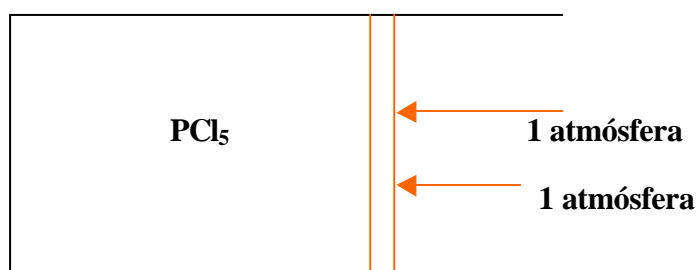
$$x = 109.427 \text{ segundos} = 30'4 \text{ horas}$$

Es curioso que, **en teoría, la descomposición total del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  no se efectúe jamás**, porque la descomposición total implica una concentración del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  igual a cero, ya que no debe existir molécula alguna del gas y, entonces, la integral de  $\frac{1}{c}$  sería:

$$\int_{4'464 \cdot 10^{-2}}^0 -\frac{dc}{c} = -[\ln c]_{4'464 \cdot 10^{-2}}^0 = -\ln 0 + \ln 4'464 \cdot 10^{-2} = \infty$$

**porque el logaritmo neperiano de cero es igual a menos infinito** y, si se iguala este valor a la integral del tiempo, se obtendría para el tiempo un valor igual a infinito.

**Ejemplo 22.-** En un cilindro, como el de este esquema:



hay en su interior gas  $\text{PCl}_5$  a  $400^\circ \text{C}$  que comienza a disociarse así:



Si la constante de equilibrio, de este equilibrio:

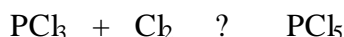


es  $K_c = 10^{-2}$  y la ley de velocidad de su disociación es:

$$v = 5 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{PCl}_5]$$

calcular el tiempo que ha de transcurrir hasta que se alcance el equilibrio.

El gas  $\text{PCl}_5$  se disocia tendiendo al equilibrio (1) pero, fíjense en que el gas  $\text{PCl}_5$ , además de desaparecer al disociarse, también se está produciendo mediante la reacción:



de lo que se deduce que la velocidad de la disociación tendrá que ser igual a la velocidad con la que desaparece el gas menos la velocidad con la que se forma el gas; suponiendo que la velocidad con la que forma el gas es:

$$v = k_1 \cdot [\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]$$

el valor de la constante  $k_1$  (que es constante siempre que la temperatura se mantenga en  $400^\circ \text{C}$ , y se va a mantener igual a  $400^\circ \text{C}$ ) es fácil de conseguir, porque al alcanzarse el equilibrio (1) las 2 velocidades citadas tienen que ser iguales; **las 2 velocidades no son iguales al principio, porque las concentraciones de  $\text{PCl}_3$  y de  $\text{Cl}_2$  son pequeñas, pero la constante de la velocidad  $k_1$  sí es la misma, al principio que en el equilibrio, ya que la temperatura permanece fija e igual a  $400^\circ \text{C}$ ; igualem las 2 velocidades en el equilibrio:**

$$5 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{PCl}_5] = k_1 \cdot [\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2] \quad (2)$$

y como la constante del equilibrio es:

$$K_c = 10^{-2} = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \quad (3)$$

de las igualdades (2) y (3) se deduce:

$$\frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{k_1} = 10^{-2}$$

o sea que  $k_1$  es igual a 5 y la velocidad de disociación del gas  $\text{PCl}_5$  será:

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{PCl}_5]}{dt} &= 5 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{PCl}_5] - 5 \cdot [\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2] = \\ &= 5 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{PCl}_5] - 5 \cdot [\text{PCl}_3]^2 \end{aligned} \quad (4)$$

ya que siempre las concentraciones de  $\text{PCl}_3$  y de  $\text{Cl}_2$  son iguales.

Pasemos a calcular la concentración inicial del gas  $\text{PCl}_5$  aplicando la fórmula:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{1}{0,08206 \cdot (273 + 400)} = 0,0181 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Dado que el enunciado del problema no cita volumen alguno, podemos elegir el volumen más usual que es el de 1 litro, pero las operaciones resultan más fáciles, en este problema, si elegimos como volumen el volumen que ocupa 1 mol del gas  $\text{PCl}_5$ , que se calcula planteando esta regla de tres:

si en 1 litro hay 0'0181 moles del gas  $\text{PCl}_5$

en x litros habrá 1 mol del gas  $\text{PCl}_5$

resultando que 1 mol ocupa un volumen de 55'25 litros, siendo este el volumen que vamos a elegir ; si en el equilibrio se han generado x moles de  $\text{PCl}_3$  y x moles de  $\text{Cl}_2$ , los moles que habrá de  $\text{PCl}_5$  en el equilibrio serán  $1 - x$ , y los moles totales serán:

$$1 - x + x + x = 1 + x$$

Por otro lado, de la ley general de los gases ideales, expuesta así:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}$$

se deduce que, cuando la presión total y la temperatura son constantes, el cociente  $n/V$  será constante, que es lo mismo que decir que los moles son proporcionales a los volúmenes; dada esta proporcionalidad, planteemos la siguiente regla de tres:

si para 1 mol el volumen es de 55'25 litros

para  $1 + x$  moles el volumen será de y litros

luego el volumen en el equilibrio es:

$$y = (1 + x) \cdot 55'25$$

Conocido el volumen en el equilibrio se pueden calcular las concentraciones de los 3 gases en el equilibrio; serán:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{\text{moles}}{\text{litros}} = \frac{1 - x}{(1 + x) \cdot 55'25} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{x}{(1 + x) \cdot 55'25} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Para conocer la concentración del gas  $\text{PCl}_5$  en el equilibrio, hay que conocer el valor de x ; como se conoce la constante del equilibrio, si sustituimos las concentraciones anteriores en la fórmula de la constante del equilibrio, o sea en esta fórmula:

$$K_C = 10^{-2} = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

se consigue la ecuación de segundo grado:

$$1'5525 \cdot x^2 - 0'5525 = 0$$



que tiene 2 raíces, una positiva y otra negativa; la raíz negativa no nos vale, porque  $x$  no puede ser negativo; la raíz positiva es 0'5965 ; ya se puede calcular la concentración del gas  $\text{PCl}_5$  en el equilibrio; es:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{1 - 0'5965}{(1 + 0'5965) \cdot 55'25} = 0'00457 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Bien, pues ya tenemos los 2 límites de la concentración del gas  $\text{PCl}_5$  ; los límites del tiempo serán cero y  $t$ , siendo  $t$  lo que pide el enunciado del problema.

Si denominamos por  $c$  a la concentración del pentacloruro de fósforo, y por  $x$  a la concentración del tricloruro de fósforo (**por fin hemos dicho los 2 nombres de los 2 compuestos del fósforo**), como  $x$  durante todo el proceso es igual a  $1 - c$ , al sustituir estos valores de las concentraciones en la igualdad (4), se tiene:

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= 5 \cdot 10^{-2} \cdot c - 5 \cdot (1 - c)^2 = \\ &= -5 \cdot c^2 + 10'05 \cdot c - 5 \end{aligned}$$

o sea que la integral a resolver es, cambiando de signo numerador y denominador, esta:

$$\int \frac{dc}{5 \cdot c^2 - 10'05 \cdot c + 5} = \int dt = t$$

Estas clases de integrales se resuelven, como se sabe, igualando a cero el denominador, con lo que se consiguen 2 raíces de la ecuación de segundo grado resultante, y después se sustituye el denominador de la integral por este producto:

$$(c - \text{una raíz}) \cdot (c - \text{la otra raíz})$$

Igualemos a cero el denominador:

$$5 \cdot c^2 - 10'05 \cdot c + 5 = 0$$

o lo que es lo mismo:

$$c^2 - 2'01 \cdot c + 1 = 0$$

cuyas raíces son 1'105 y 0'905 ; bien, pues la integral a resolver es:

$$\int \frac{dc}{5 \cdot (c - 1'105) \cdot (c - 0'905)}$$

y prescindiendo del 5, que se puede “sacar” fuera del signo de la integral, la forma de operar es convertir el quebrado de la integral en una suma de quebrados, o sea hacer esto:

$$\frac{1}{(c - 1'105) \cdot (c - 0'905)} = \frac{A}{c - 1'105} + \frac{B}{c - 0'905} \quad (5)$$

seguidamente vamos a hacer operaciones con la suma de los 2 quebrados:

$$\frac{A \cdot (c - 0'905) + B \cdot (c - 1'105)}{(c - 1'105) \cdot (c - 0'905)}$$

y comparando este último quebrado con el primer miembro de la igualdad (5), se tiene:

$$1 = A \cdot (c - 0'905) + B \cdot (c - 1'105) \quad (6)$$

Hagamos, ahora, en la igualdad (6),  $c = 0'905$  (**así es como se resuelven estos problemas**) con lo que se obtiene el valor de  $B$ ; en efecto:

$$1 = A \cdot (0'905 - 0'905) + B \cdot (0'905 - 1'105)$$

y como el factor que multiplica a  $A$  es cero, podemos despejar  $B$  resultando ser igual a  $-5$ .

A continuación, y en la misma igualdad (6), para conseguir el valor de  $A$  hagamos  $c = 1'105$ , con lo que resulta  $A = 5$ . **Estos dos “5”, el de  $A$  y el de  $B$ , “se van” con el 5 que tiene la integral de denominador, por lo que no vamos a hacer uso de ellos ya que en realidad es como si no existieran.**

**Pasemos a desarrollar las 2 integrales que han resultado**, entre los límites  $0'0181$  (inicial) y  $0'00457$  (final); integremos:

$$\int_{0'0181}^{0'00457} \frac{dc}{c - 1'105} = [\ln(c - 1'105)]_{0'0181}^{0'00457} = 0'01237$$

resolvamos la segunda integral:

$$\int_{0'0181}^{0'00457} \frac{dc}{c - 0'905} = [\ln(c - 0'905)]_{0'0181}^{0'00457} = 0'01527$$

bien, pues resulta que las 2 integrales tienen unos valores pequeñísimos, que es lo mismo que decir que el equilibrio, a  $400^\circ \text{C}$ , se alcanza prácticamente en un instante pero no es así; **ha salido el resultado que ha salido porque tenía que salir cualquier resultado**; lo que sucede es que el ejemplo nos lo hemos inventado y se han incluido en el enunciado unas constantes inventadas; con datos reales lo normal es que el tiempo que se necesita para alcanzarse el equilibrio tenga un determinado valor.

**No obstante, se ha tratado mediante el ejercicio de enseñar a resolver este tipo de problemas, y este tipo de problemas se resuelve como acaba de explicarse en el caso imaginario (ó inventado) analizado.**

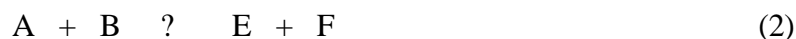
**Ejemplo 23.-** La reacción:



tiene esta ley de velocidad:

$$v = k \cdot \frac{[A]^2 \cdot [B]}{[E]} \quad (1)$$

Sabiendo que las reacciones intermedias son:



y que las constantes de las velocidades son  $k_1$  la del equilibrio (2) en este sentido  $\rightarrow$ ,  $k_{-1}$  la del equilibrio (2) en este otro sentido  $\leftarrow$ ,  $k_2$  la de la reacción (3), y  $k_3$  y  $k_4$  las de las 2 últimas reacciones; deducir cual es la reacción más lenta; deducir también cual es la relación que hay entre la constante de velocidad de la reacción conjunta y las constantes de las velocidades de las reacciones intermedias. El orden de velocidad de cualquiera de las reacciones intermedias, respecto a cualquier reaccionante, es igual a la unidad.

Se sabe que la velocidad de la reacción conjunta es igual a la velocidad de la reacción más lenta; también se sabe que **los equilibrios son considerados como reacciones rápidas**.

Para resolver la primera parte del problema hay que intentar conseguir, operando con las leyes de las velocidades de las distintas reacciones, **la relación entre concentraciones que indica la ley (1)**. Es recomendable comenzar formulando las leyes de las velocidades de los equilibrios; en este problema contamos con el equilibrio (2) que, como la velocidad en un sentido tiene que ser igual a la velocidad en el sentido contrario, nos proporciona la igualdad:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_{-1} \cdot [E] \cdot [F]$$

en la que, obsérvese, se encuentran 3 concentraciones de las que hay en la ley (1); para “ver” mejor la “observación”, vamos a colocar esta última igualdad así:

$$\frac{[A] \cdot [B]}{[E]} = \frac{k_{-1}}{k_1} \cdot [F] \quad (5)$$

Sigamos con la siguiente reacción, que es la (3); su ley de velocidad es:

$$v_3 = k_2 \cdot [A] \cdot [F]$$

pues parece que ya tenemos la solución a la pregunta del problema porque, si el valor de la concentración de F de la igualdad (5) lo “colocamos” en esta última igualdad, se obtiene la relación entre concentraciones que estamos buscando; vamos a comprobarlo; empecemos despejando la concentración de F de la igualdad (5):

$$[F] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{[A] \cdot [B]}{[E]}$$

y al sustituir este valor de la concentración de F en la fórmula de la velocidad  $v_3$  se ha resuelto la primera parte del problema; en efecto, hagámoslo:

$$v_3 = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{[A]^2 \cdot [B]}{[E]} \quad (6)$$

luego  $v_3$  es la velocidad de la reacción más lenta, **porque su velocidad es igual a la velocidad de la reacción conjunta**; no es necesario plantear las leyes de las velocidades de las 2 reacciones (4) porque ya se ha conseguido lo que se quería; si no se hubiera conseguido si tendríamos que plantear las leyes de las velocidades de las reacciones (4); **consecuencia: las reacciones (4) son reacciones más rápidas que la reacción (3)**.

Comparando las constantes de las velocidades (1) y (6), llegamos a esta conclusión:

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \quad (7)$$

que es, precisamente, la solución a la segunda pregunta del problema; las constantes  $k_3$  y  $k_4$  no afectan a la constante de la reacción conjunta porque son constantes de reacciones de velocidades rápidas.

Aún cuando los equilibrios sean considerados como reacciones rápidas, dado que la constante de equilibrio de la reacción (2) es:

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

y comparando esta última igualdad con la igualdad (7) se deduce:

$$k = K_c \cdot k_2$$

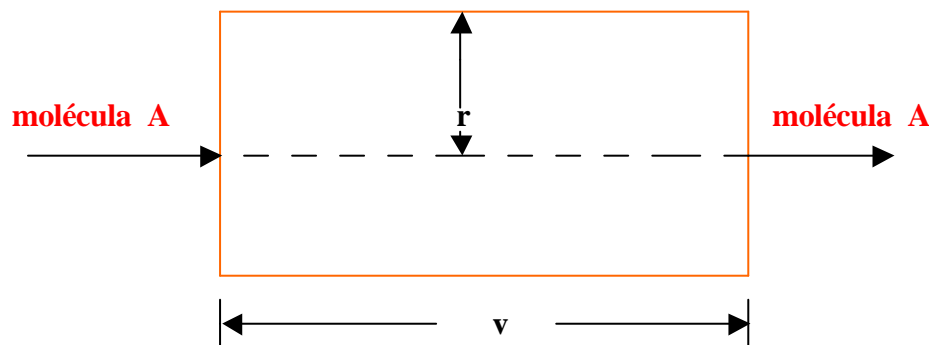
o sea que la constante de velocidad de la reacción conjunta está relacionada con la constante del equilibrio (2).

## CINÉTICA QUÍMICA DE LOS GASES

Consideremos 2 gases que pueden reaccionar entre sí, y que se van a llamar gas A y gas B; para que una molécula del gas A reaccione con una molécula del gas B, han de unirse ya que, en caso de que no haya unión, no pueden reaccionar; **para que 2 moléculas reaccionen tienen que colisionar**.

Supongamos que la molécula A tiene una velocidad media de  $v$  cm.  $\cdot$  seg. $^{-1}$ ; durante el tiempo de 1 segundo la molécula A recorrerá una distancia igual a  $v$  centímetros.

Designemos por  $r$  centímetros a la distancia máxima a la que debe de estar la molécula A, de cualquier molécula B, para que colisione y pueda unirse a cualquiera de estas moléculas B; los cálculos teóricos han demostrado que la distancia  $r$  tiene un valor del orden de los 2 a los 3 angströms; recuérdese que un angström son  $10^{-8}$  centímetros; consideremos el esquema que sigue:



que es un cilindro de radio  $r$  cm ; en 1 segundo, la molécula A (del esquema) recorre la distancia de  $v$  centímetros, colisionando con todas las moléculas B que estén dentro del cilindro del esquema. El volumen del cilindro del esquema es:

$$V = p \cdot r^2 \cdot v \text{ cm}^3$$

Si se designa por  $n_B$  al número de moléculas del gas B que hay en  $1 \text{ cm}^3$ , puede plantearse esta regla de tres:

si en  $1 \text{ cm}^3$  hay  $n_B$  moléculas de B

en  $p \cdot r^2 \cdot v \text{ cm}^3$  habrá  $x$  moléculas de B

y como las  $x$  moléculas colisionan con la molécula A del esquema, el número de moléculas del gas B, que colisionan con la molécula del gas A, en 1 segundo, será:

$$x = p \cdot r^2 \cdot v \cdot n_B \text{ moléculas del gas B}$$

Llamemos  $n_A$  al número de moléculas del gas A que hay en  $1 \text{ cm}^3$ ; teniendo en cuenta que el número de choques, en 1 segundo, de 1 molécula A, con moléculas del gas B, es  $p \cdot r^2 \cdot v \cdot n_B$ , establezcamos esta otra regla de tres:

si 1 molécula A choca  $p \cdot r^2 \cdot v \cdot n_B$  veces

$n_A$  moléculas A chocarán  $y$  veces

por lo que el número de choques, en 1 segundo, de las moléculas A que hay en  $1 \text{ cm}^3$ , con moléculas B, es:

$$y \text{ choques} = p \cdot r^2 \cdot v \cdot n_A \cdot n_B \quad (1)$$

La expresión (1) serviría para medir la velocidad de la reacción, si todas las moléculas que colisionan reaccionaran.

Deduzcamos las unidades de la expresión (1);  $p \cdot r^2 \cdot v$  es el número de choques que se producen en un volumen, pero este número de choques es el correspondiente a **1 molécula A y en 1 segundo**; es decir, que las unidades de  $p \cdot r^2 \cdot v$  serán:

$$\frac{\text{choques} \cdot \text{cm}^3}{\text{molécula} \cdot \text{segundo}}$$

En efecto,  $r$  se mide en  $\text{cm}$  y  $v$  se mide en  $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ ; el producto  $r^2 \cdot v$  tendrá estas unidades:

$$\text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{seg}^{-1} = \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}}$$

pero debe de añadirse la palabra **choques**, porque precisamente lo que se mide es el número de **choques**, y además hay que dividir por molécula, porque lo que se consideró fue 1 sola molécula A, mientras pasaba por un cilindro durante el tiempo de 1 segundo.

Sigamos con las unidades de  $n_A$  y de  $n_B$ ; como  $n_A$  y  $n_B$  son las moléculas que hay en  $1 \text{ cm}^3$  sus unidades serán:

$$\frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3}$$

Sustituyendo las unidades acabadas de citar en la expresión (1), se tiene:

$$\begin{aligned} \pi \cdot r^2 \cdot v \frac{\text{choques} \cdot \text{cm}^3}{\text{molécula} \cdot \text{segundo}} \cdot n_A \frac{\text{molécula}}{\text{cm}^3} \cdot n_B \frac{\text{molécula}}{\text{cm}^3} &= \\ = \pi \cdot r^2 \cdot v \cdot n_A \cdot n_B \frac{\text{choques} \cdot \text{molécula}}{\text{centímetro}^3 \cdot \text{segundo}} \end{aligned}$$

Para que el alumno capte mejor los conceptos que se acaban de analizar, **va a resolverse un problema**. Calcular el número de choques que se producen entre 2 gases, contenidos en  $1 \text{ cm}^3$ , a la temperatura de  $0^\circ \text{C}$  y a la presión de 1 atmósfera, sabiendo que  $r$  vale 3 angströms y que  $v$  es igual a  $10^4 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ ; en el  $\text{cm}^3$  hay el mismo número de moléculas del gas A que de moléculas del gas B.

A la temperatura de  $0^\circ \text{C}$  y a la presión de 1 atmósfera, en 22'4 litros hay 1 mol de gases, es decir  $6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas de gases; como 22'4 litros son  $22.400 \text{ cm}^3$ , las moléculas de gases que hay en  $1 \text{ cm}^3$  se deducen de esta regla de tres:

$$\text{si en } 22.400 \text{ cm}^3 \text{ de gases hay } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$\text{en } 1 \text{ cm}^3 \text{ de gases habrá } x \text{ moléculas}$$

de donde, despejando  $x$  resulta  $x = 6'7 \cdot 10^{19}$  moléculas.

La cifra obtenida es la suma del número de moléculas del gas A y del número de moléculas del gas B que hay en  $1 \text{ cm}^3$ , con la que se verificará:

$$n_A + n_B = 6,7 \cdot 10^{19} \text{ moléculas}$$

Como el enunciado del problema indica que existe el mismo número de moléculas de A que de moléculas de B, cada gas contará con un número de moléculas igual a la mitad de la cifra conseguida, o sea  $3,35 \cdot 10^{19}$  moléculas (**un detalle es que si la presión total de los gases es de 1 atmósfera, la presión parcial de cada gas será de 0,5 atmósferas**). Por último, calculemos el número de choques **por segundo** **sustituyendo valores en la expresión (1)**:

$$\begin{aligned} p \cdot r^2 \cdot v \cdot n_A \cdot n_B &= 3,1416 \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 10^4 \cdot 3,35 \cdot 10^{19} \cdot 3,35 \cdot 10^{19} = \\ &= 317,31 \cdot 10^{26} \approx 3,17 \cdot 10^{28} \frac{\text{choques} \cdot \text{moléculas}}{\text{cm}^3 \cdot \text{segundo}} \end{aligned}$$

## ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN Y FACTOR ESTÉRICO

Se dijo, en el capítulo anterior, que por el simple hecho de que una molécula A colisione con una molécula B no quiere decir que reaccionen; obsérvese que, si reaccionaran, aplicando los datos del ejemplo que se acaba de estudiar, como en 1 segundo se producen  $3,17 \cdot 10^{28}$  choques por  $\text{cm}^3$ , y en este  $\text{cm}^3$  hay  $3,35 \cdot 10^{19}$  moléculas A, el tiempo que tardarían en chocar estas moléculas A, con moléculas B, aplicando la regla de tres:

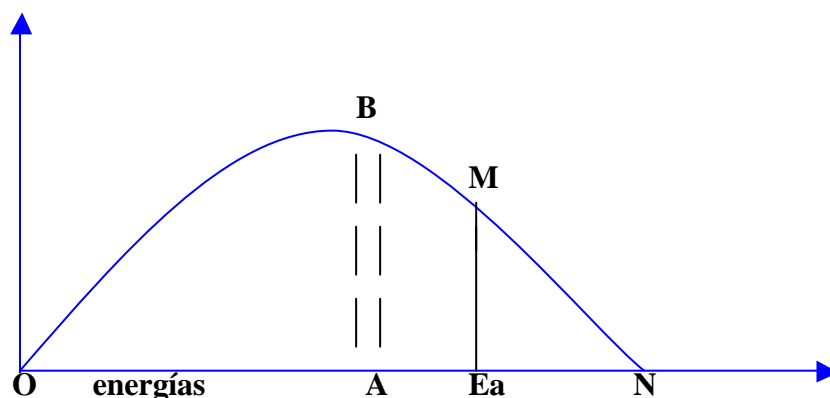
$$\text{si } 3,17 \cdot 10^{28} \text{ moléculas A chocan en 1 segundo}$$

$$3,35 \cdot 10^{19} \text{ moléculas A chocarán en } x \text{ segundos}$$

de donde se deduce que  $x$  es igual  $1,0568 \cdot 10^{-9}$  segundos, o sea que la reacción sería, prácticamente, instantánea; sin embargo, experimentalmente se ha comprobado que las reacciones tardan en producirse un tiempo bastante superior al citado; por consiguiente, **normalmente la mayor parte de las moléculas que chocan no reaccionan.**

**El porcentaje** de las moléculas que, al chocar, reaccionan, **depende de varios factores; de estos varios factores**, estudiemos en primer lugar **las energías de activación**; cada molécula cuenta con una determinada energía, que es la suma de las energías cinéticas y de las energías potenciales de la molécula, de sus átomos, de sus electrones y de sus núcleos; **las distintas moléculas de un mismo gas, cualquiera que sea el gas, tienen energías distintas; solamente las moléculas que cuentan con una energía superior a un valor determinado pueden reaccionar; ese valor determinado y mínimo de la energía**, a partir del cual la molécula puede reaccionar, se conoce por el nombre de **energía de activación.**

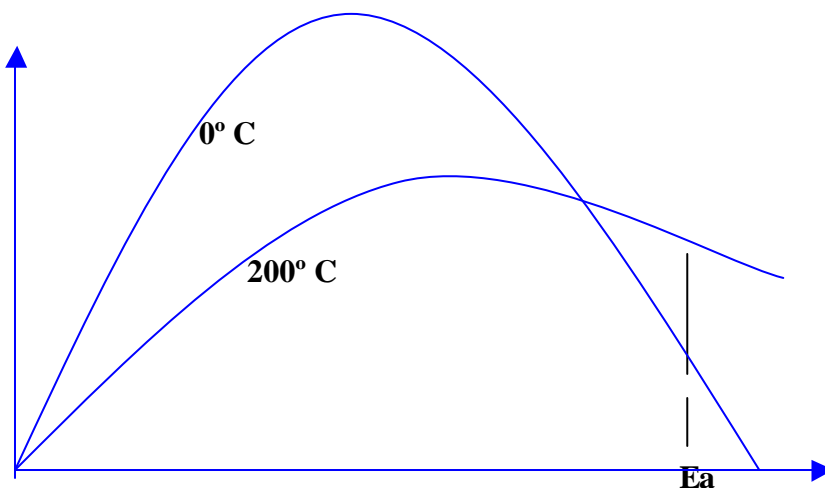
La distribución de las moléculas, según los valores de las distintas energías que cada una de ellas posee, se puede expresar en gráficos cartesianos; para ello, exponamos en el eje de las abscisas las energías, de forma tal que cada milímetro mida una medida de la energía, y en el eje de las ordenadas el número de moléculas que, por ejemplo considerando 1 millón de moléculas, tienen una energía igual a la que indica la abscisa; es decir, si el gráfico es el siguiente



y está trazado, en **teoría**, para 1 millón de moléculas del gas, con energía exactamente igual a la distancia **OA** **existen, del millón de moléculas**, las que se deducen al hallar el área del rectángulo de base 1 mm y de altura BA ; la curva parte de cero, porque con una energía igual a cero no existe molécula alguna.

A la energía de activación se la ha designado por **Ea** ; la distancia **O-Ea**, en el gráfico, es el valor de la energía de activación; todas las moléculas que pueden considerarse incluidas en el área que limitan la vertical M-Ea, la línea M-N y el eje de las abscisas, cuentan con una energía de activación igual o superior a Ea, y por tanto pueden reaccionar.

Estos gráficos fueron estudiados por Maxwell y por Boltzmann ; Maxwell y Boltzmann comprobaron que cuando aumenta la temperatura el punto máximo de la curva disminuye, es decir, ocurre lo que expresa el esquema que sigue:

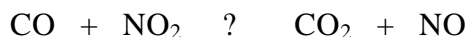


de donde se deduce que el número de moléculas con energía igual o superior a Ea, es mayor a la temperatura de 200° C que a la temperatura de 0° C, o sea que el aumento de la temperatura implica aumento del porcentaje de moléculas con energía igual o superior a Ea ; quiere decirse que el aumento de la temperatura aumenta el porcentaje de moléculas que, al chocar, reaccionan.



**Un detalle importante que no se aclarado correctamente y que se deduce del anterior esquema: el valor de la energía de activación es independiente de la temperatura; la Ea no varía cuando varía la temperatura.**

**El factor estérico** es otro de los factores de los que depende el porcentaje de las moléculas que, al chocar, reaccionan. **El factor estérico** es un concepto que mide la influencia que, en la reacción, pueda tener la **orientación** de las moléculas; por ejemplo, en la reacción:



si las moléculas chocan **orientadas** en este sentido:



es probable que se efectúe la reacción y que se originen los productos, es decir las moléculas:



pero si las moléculas chocan **orientadas** así:



la reacción no se producirá; para que la reacción se produzca, las moléculas deben de colisionar **orientadas de tal forma** que choque un átomo de oxígeno del gas  $\text{NO}_2$  con el átomo de carbono del gas  $\text{CO}$ .

Además de la energía de activación y del factor estérico, otro factor importante que influye en el porcentaje de las moléculas que, al colisionar, reaccionan, es la **temperatura**; analicemos de qué forma influye la temperatura; al estudiar los gases se deduce esta fórmula de la energía cinética media de una molécula:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (1)$$

en la que  $k$  es la constante de Boltzmann; de acuerdo con la igualdad (1), la velocidad media es proporcional a  $T^{1/2}$ ; para el número de choques se acaba de deducir esta otra fórmula:

$$\text{choques} = p \cdot r^2 \cdot v \cdot n_A \cdot n_B \quad (2)$$

Cuando la temperatura experimenta variaciones no muy grandes, de todos los términos de la igualdad (2) sólo varía sensiblemente  $v$ , que es la velocidad media de las moléculas; sin embargo, a pesar de que  $v$  varíe al variar la temperatura, no es muy importante la **variación del número de choques**; para demostrar esto último, comparemos el número de choques a 300 K con el número de choques a 400 K; según la expresión (1),  $v$  es proporcional a  $T^{1/2}$  y según la expresión (2),  $v$  es proporcional al número de choques, luego el número de choques es proporcional a  $T^{1/2}$ , pudiéndose establecer la igualdad:

$$\text{choques} = M \cdot T^{1/2} \quad (3)$$

siendo  $M$  la constante de proporcionalidad.

Apliquemos la expresión (3) a las 2 temperaturas que se han indicado:

$$\text{choques a } 300 \text{ K} = M \cdot 300^{1/2}$$

$$\text{choques a } 400 \text{ K} = M \cdot 400^{1/2}$$

Al dividir estas 2 últimas igualdades, se tiene:

$$\frac{\text{choques a } 300 \text{ K}}{\text{choques a } 400 \text{ K}} = 0'866$$

demostrándose que la relación entre los 2 números de choques está más cerca de la unidad que la relación entre las 2 temperaturas; la relación entre las 2 temperaturas es igual a 0'75.

Por consiguiente, la variación de la temperatura hace variar el número de choques, pero no en cuantía notable; sin embargo, la variación de la temperatura **sí influye, notablemente**, en el porcentaje de las moléculas que, al chocar, reaccionan, **porque cuando varía la temperatura varía de forma importante el número de moléculas con energía igual ó superior a  $E_a$** ; podemos resumir diciendo que la influencia de la temperatura, en el porcentaje de las moléculas que al chocar reaccionan, es importante porque es importante la influencia de las temperaturas en las variaciones de las energías moleculares, siendo **menos importante** la influencia de las temperaturas en las variaciones de las velocidades moleculares o, lo que es lo mismo, en las variaciones de los números de los choques.

## FACTOR EXPONENCIAL

Partiendo de la fórmula del número de choques:

$$\text{número de choques} = p \cdot r^2 \cdot v \cdot n_A \cdot n_B$$

y aplicando complicados cálculos teóricos, se consiguió la siguiente fórmula de la velocidad de una reacción:

$$\text{velocidad} = p \cdot \left( \frac{8 \cdot \pi \cdot k \cdot T}{M} \right)^{1/2} \cdot r^2 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot n_A \cdot n_B \quad (1)$$

en la que el término  $v$ , que es la velocidad media molecular, no está incluido; no obstante, si se despeja  $v$  de la fórmula:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

se obtiene:

$$v = \left( \frac{3 \cdot k \cdot T}{m} \right)^{1/2}$$

pudiéndose observar que, en la fórmula (1), permanece parte del término  $v$  : **en las formas de  $k^{1/2}$ , de  $T^{1/2}$  y de  $M^{1/2}$ , porque el valor de  $M$ , en la fórmula (1), es este:**

$$M = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

siendo  $m_A$  y  $m_B$  las masas de las moléculas que reaccionan; en nuestro caso las masas moleculares de A y de B.

En la expresión (1),  $p$  es el factor estérico; su valor depende de la influencia que tenga, en la velocidad de la reacción, la **orientación** de las moléculas; si las moléculas son muy complejas, la **orientación** de las moléculas influye en gran medida en la velocidad de la reacción; en este caso, el valor de  $p$  puede ser muy pequeño, incluso del orden de  $10^{-5}$ .

R, en la expresión (1), es la constante del gas ideal, que habrá que “ponerla” en calorías, porque las unidades de  $E_a$  son calorías  $\cdot$  mol $^{-1}$ .

Por otro lado, y siguiendo denominando a los gases reaccionantes por las letras A y B, como el gas A reacciona con el gas B según esta reacción:



la velocidad de la reacción tiene la fórmula que sigue:

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

suponiendo que los órdenes de velocidad con respecto a los reaccionantes sean iguales a la unidad.

Se sabe que la concentración son los moles que hay en 1 litro; una concentración del gas A igual a 2, implica que en 1 litro haya 2 moles de A o, lo que es lo mismo,  $2 \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas del gas A; si, en general, la concentración del gas A es [A], en 1 litro habrá  $[A] \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas del gas A ; de acuerdo con esto último, planteemos la siguiente regla de tres:

si en 1 litro = 1.000 cm $^3$  hay  $[A] \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas del gas A

en 1 cm $^3$  habrá  $n_A$  moléculas del gas A

de la que, al multiplicar “en cruz”, se deduce:

$$n_A \cdot 1.000 = [A] \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$$

de donde:

$$[A] = \frac{1.000}{6'023 \cdot 10^{23}} \cdot n_A$$

Aplicando esta última fórmula, la velocidad de la reacción (2) puede expresarse así (“poniendo”  $k_1$  en lugar de  $k$  para no confundirla con la constante de Boltzmann):

$$v = k_1 \cdot \frac{1.000}{6'023 \cdot 10^{23}} \cdot n_A \cdot \frac{1.000}{6'023 \cdot 10^{23}} \cdot n_B$$

y esta velocidad será igual a la velocidad que indica la expresión (1), ya que la velocidad de la reacción es **única**; al igualar las 2 velocidades, se tiene:

$$\begin{aligned} k_1 \cdot \frac{1.000}{6'023 \cdot 10^{23}} \cdot n_A \cdot \frac{1.000}{6'023 \cdot 10^{23}} \cdot n_B &= \\ &= p \cdot \left( \frac{8 \cdot \pi \cdot k \cdot T}{M} \right)^{1/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot n_A \cdot n_B \end{aligned}$$

o lo que es lo mismo:

$$k_1 \cdot \frac{10^6}{6'023^2 \cdot 10^{46}} = p \cdot \left( \frac{8 \cdot \pi \cdot k \cdot T}{M} \right)^{1/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3)$$

y, al variar la temperatura, **siempre que la variación de la temperatura no sea muy importante**, en la igualdad (3) sólo varían los términos  $k_1$  y  $e^{-E_a/R \cdot T}$ , porque el otro término que más podría variar, que es  $T^2$ , **cuando la variación de la temperatura no es importante** varía muy poco; en efecto, para 2 temperaturas que difieran en 50° C, como son 323 K y 373 K, los valores de  $T^2$  son, respectiva y aproximadamente, 18 y 19 ; de acuerdo con lo analizado, **si al conjunto de los términos que prácticamente se mantienen constantes los designamos por la letra A (se suele designar por la letra A que, lógicamente, no tiene nada que ver con el gas que hemos estado llamando A)**, y teniendo en cuenta que la constante de velocidad ya no se puede confundir con la constante de Boltzmann, la igualdad (3) queda así:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4)$$

expresión que se suele **llamar fórmula de la constante de velocidad en función del factor exponencial**, y mediante ella se calcula la constante de la velocidad, a distintas temperaturas, siempre que se conozca la energía de activación.

## ACLARACIONES SOBRE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

En la fórmula (4), del capítulo anterior,  $E_a$  es la energía de activación **molar** y se mide en calorías  $\cdot \text{mol}^{-1}$ . Vamos a desarrollar unos ejemplos para matizar el concepto de la  $E_a$ . Sea la reacción:



Se ha explicado que, cuando una molécula  $\text{H}_2$  colisiona con una molécula  $\text{I}_2$ , para que haya reacción, las energías de las moléculas han de ser iguales ó superiores a la energía de activación; si se designa por  $E_H$  a la energía de la molécula  $\text{H}_2$  y por  $E_I$  a la energía de la molécula  $\text{I}_2$ , se tiene que verificar:

$$E_H + E_I = \text{ó} > E_a \quad (1)$$

siendo  $E_a$  la energía de activación del **conjunto**  $\text{H}_2 + \text{I}_2$ , o sea, no es la energía de activación de  $\text{H}_2$  ni la energía de activación de  $\text{I}_2$ , sino la del conjunto; se aclara mejor este concepto analizando esta otra reacción:



Para que, en esta última reacción, al entrar en colisión una molécula  $\text{H}_2$  con una molécula  $\text{Cl}_2$ , reaccionen, se ha de cumplir la expresión que sigue:

$$E_H + E_{Cl} = \text{ó} > E_a' \quad (2)$$

siendo  $E_a'$  (que es distinta de la  $E_a$  de la relación (1)), la energía de activación del **conjunto**  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ; es decir, no es la energía de activación de  $\text{H}_2$  ni la energía de activación de  $\text{Cl}_2$ , sino la energía del conjunto.

Obsérvese que si la  $E_a$  de la expresión (1) fuera la energía de activación de la molécula  $\text{H}_2$ , y la  $E_a'$  de la expresión (2) fuera la energía de activación de la molécula  $\text{H}_2$ , **la molécula  $\text{H}_2$  tendría 2 energías de activación distintas, cosa que es absurda.**

**Otro concepto:** si  $E_a$  fuera la energía de activación de la “molécula”  $\text{H}_2 + \text{I}_2$ , tendría un valor pequeñísimo; todas las cifras moleculares son muy pequeñas y, por ese motivo las operaciones que se realizan con cifras moleculares implican grandes dificultades; para evitar esas dificultades se utilizan cifras molares; quiere decirse que, si  $E_{a1}$  fuera la energía de activación de la “molécula”  $\text{H}_2 + \text{I}_2$ , la energía de activación incluida en la fórmula:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

sería  $E_a = 6'023 \cdot 10^{23} \cdot E_{a1}$ , o sea la **energía de activación del “mol”  $\text{H}_2 + \text{I}_2$ .**

**Otro concepto:** al iniciar el capítulo se dijo que las unidades de  $E_a$  son calorías  $\cdot \text{mol}^{-1}$ ; en efecto, como el cociente  $E_a / R \cdot T$  tiene que carecer de unidades, **porque es un exponente**, y como las unidades de  $R$  son calorías  $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ , si la unidades de  $E_a$  son calorías  $\cdot \text{mol}^{-1}$ , las unidades del cociente  $E_a / R \cdot T$  serán:

$$\frac{E_a}{R \cdot T} = \frac{\text{calorías} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1} \cdot \text{grado}}, \text{ sin unidad}$$

**Un valor:** para la reacción:



el valor de la  $E_a$  es de  $15.000 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} = 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y el valor de la energía de activación **molecular** será:

$$E_a \text{ molecular} = \frac{15.000}{6'023 \cdot 10^{23}} = 2'49 \cdot 10^{-20} \text{ calorías} \cdot \text{molécula}^{-1}$$

Nota aclaratoria. Se acaba de decir que **un exponente no puede tener unidades**; en efecto, un número, por ejemplo el número 2, puede estar elevado a la potencia 3, pero no puede estar elevado a 3 metros; no tiene sentido la expresión:

$$2^3 \text{ m}$$

## PROBLEMAS

**Ejemplo 24.-** En Termodinámica se demuestra que la constante de un equilibrio tiene la fórmula que sigue:

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}} \quad (1)$$

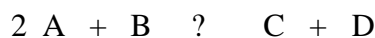
en la que la  $\Delta G$  es la **variación que experimenta una medida energética, denominada energía libre**, al formarse 1 mol de cada uno de los productos, a partir de 1 mol de cada uno de los reaccionantes; la **variación de la energía libre,  $\Delta G$** , se mide en  $\text{calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Deducir una relación entre las energías de activación y la variación de la energía libre, **suponiendo que se trata de una reacción simple**.

**Al decir el enunciado que se supone que se trata de una reacción simple**, hay que interpretar que es una reacción de una molécula con una molécula, o sea de este tipo:



y no, por ejemplo, de este otro tipo:



Adoptando para este problema la reacción (2), la constante de velocidad de la reacción de la materia A con la materia B, es:

$$k_1 = A' \cdot e^{-\frac{Ea'}{R \cdot T}} \quad (3)$$

siendo  $Ea'$  la energía de activación del “mol”  $A + B$ .

$C$  y  $D$  también reaccionan entre sí; siempre que se indique la existencia de un equilibrio, y el enunciado del problema **lo indica por citar a la constante del equilibrio**, ha de interpretarse que se trata de una reacción de equilibrio, o sea:



y si  $C$  y  $D$  pueden reaccionar entre sí, han de tener su constante de velocidad, cuyo valor será:

$$k_2 = A'' \cdot e^{-\frac{Ea''}{R \cdot T}} \quad (5)$$

siendo  $Ea''$  la energía de activación del “mol”  $C + D$ .

Al establecerse el equilibrio (4), la velocidad con la que reaccionan  $A$  y  $B$  tiene que ser igual a la velocidad con la que reaccionan  $C$  y  $D$ ; la velocidad con la que reaccionan  $A$  y  $B$ , **por ser la reacción simple**, es:

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

y la velocidad de la reacción de  $C$  con  $D$ , también **por ser la reacción simple**, será:

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

Si las 2 velocidades son iguales, las igualemos:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

de donde se deduce:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K_c \quad \text{constante del equilibrio}$$

Sustituyamos, en esta última expresión,  $K_c$ ,  $k_1$  y  $k_2$  por sus valores según las fórmulas (1), (3) y (5):

$$\frac{A' \cdot e^{-\frac{Ea'}{R \cdot T}}}{A'' \cdot e^{-\frac{Ea''}{R \cdot T}}} = e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}}$$

de la que, al pasar todas las funciones exponenciales al segundo miembro, se obtiene:

$$\frac{A'}{A''} = e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{Ea''}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{Ea'}{R \cdot T}} = e^{-\frac{\Delta G + Ea'' - Ea'}{R \cdot T}} \quad (6)$$

Caso de que  $A'$  fuera igual a  $A''$ , que es fácil que así suceda si las 4 moléculas A, B, C y D tuvieran una distribución atómica parecida (para que sus factores estéricos fueran de valores prácticamente iguales), el exponente del **número e** en la fórmula (6) tendría que ser igual a cero, para que se verificara:  $e^0 = 1$ ; igualemos a cero el exponente del **número e**:

$$\Delta G + Ea'' - Ea' = 0$$

o lo que es lo mismo:

$$\Delta G = Ea' - Ea''$$

o sea que cumpliéndose los supuestos que se han indicado, la variación que experimenta la energía libre al formarse 1 mol de C y 1 mol de D, a partir de 1 mol de A y de 1 mol B, es igual a la energía de activación del “mol” A + B **menos** la energía de activación del “mol” C + D.

**Ejemplo 25.-** Si la constante de velocidad de una reacción es  $k_1$  a la temperatura  $T_1$  y  $k_2$  a la temperatura  $T_2$ , hallar una expresión que las relacione suponiendo que la diferencia entre las 2 temperaturas no es grande (para que el factor A sea constante).

Expongamos las expresiones de las constantes de las velocidades a las 2 temperaturas:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T_1}} \quad ; \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T_2}}$$

**Ya se dijo que Ea es independiente de la temperatura;** apliquemos logaritmos neperianos a las 2 expresiones que se acaban de exponer:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{Ea}{R \cdot T_1} \quad ; \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{Ea}{R \cdot T_2}$$

y al restar estas 2 igualdades, se tiene:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{Ea}{R \cdot T_2} - \frac{Ea}{R \cdot T_1} = \frac{Ea}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

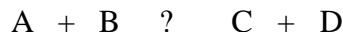
siendo la expresión que pide el enunciado del problema:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{Ea}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1)$$



La fórmula (1) es muy utilizada en los casos en los que las temperaturas no sean muy distintas; se puede denominar, a la fórmula (1), **relación entre las constantes de las velocidades y las temperaturas.**

**Ejemplo 26.-** Si a 50° C la constante de velocidad de la reacción:



es  $k = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{segundo}^{-1}$ , calcular la energía de activación suponiendo que la constante A de la fórmula del factor exponencial es igual a la unidad.

Las unidades que cita el enunciado, de la constante de velocidad, se deducen de la fórmula:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

de donde:

$$k = \frac{-d[A]}{dt \cdot [A] \cdot [B]}$$

y las unidades de esta fracción son:

$$\frac{\text{moles} \cdot \text{litro}^{-1}}{\text{seg} \cdot \text{moles} \cdot \text{litro}^{-1} \cdot \text{moles} \cdot \text{litro}^{-1}} = \text{moles}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{seg}^{-1}$$

El enunciado indica la letra M en lugar de la palabra moles; **es lo mismo.**

**Bien, pues se conocen los datos necesarios para calcular la  $E_a$  ;** téngase en cuenta que T es igual a 50 + 273. Sustituyamos valores en la fórmula de la constante de velocidad en función del factor exponencial:

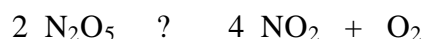
$$5 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot e^{-\frac{E_a}{1987 \cdot 323}}$$

y aplicando logaritmos neperianos a esta última igualdad, se tiene:

$$\ln 0'05 = -\frac{E_a}{1987 \cdot 323} = -\frac{E_a}{641'8}$$

de la que al despejar  $E_a$  resulta ser igual a  $1.923 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} = 1'923 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; el valor de  $E_a$  sale en calorías porque en calorías se puso el valor de R.

**Ejemplo 27.-** El pentóxido de nitrógeno se descompone según esta reacción:



Se hace un experimento, con el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$ , a la misma concentración pero a 2 temperaturas distintas: 50° C y 70° C ; mediante el experimento se comprueba que la velocidad de descomposición a 70° C es el triple que la velocidad de descomposición a 50° C. Calcular la energía de activación del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

La velocidad de descomposición del gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  será de la forma que sigue:

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^x \quad (1)$$

Si se designa por  $v_1$  y  $k_1$  a la velocidad y a la constante de velocidad a  $50^\circ \text{C}$ , y por  $v_2$  y  $k_2$  a la velocidad y a la constante de velocidad a  $70^\circ \text{C}$ , al aplicar la fórmula (1) a las 2 temperaturas se consiguen las 2 expresiones que siguen:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^x \quad ; \quad v_2 = k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^x$$

y como, según el enunciado del problema, las concentraciones son iguales, vamos a dividir estas 2 últimas igualdades:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

pero como resulta que  $v_2$  es igual a  $3 \cdot v_1$ , de esta última igualdad se deduce:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{v_1}{3 \cdot v_1} = \frac{1}{3}$$

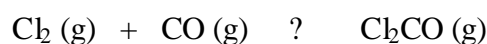
y ahora ya podemos aplicar **la fórmula (1) del ejemplo 25 ; la fórmula que relaciona a las constantes de las velocidades con las temperaturas**; apliquémosla:

$$\ln \frac{1}{3} = \frac{Ea}{1987} \cdot \left( \frac{1}{343} - \frac{1}{323} \right)$$

de la que se obtiene:

$$Ea = 12.092 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} = 12'09 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Ejemplo 28.-** Dada la reacción:



calcular su energía de activación, sabiendo que a  $350 \text{ K}$  la constante de velocidad es  $4 \cdot 10^{-3}$ , y que a la temperatura de  $400 \text{ K}$  la constante de velocidad es  $4 \cdot 10^{-2}$ .

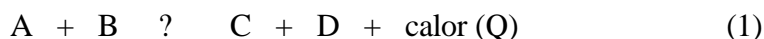
El problema es fácil ya que, como las temperaturas no son muy dispares, puede ser aplicada la fórmula que relaciona a las constantes de las velocidades con las temperaturas; apliquémosla:

$$\ln \frac{4 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-2}} = \frac{Ea}{R} \cdot \left( \frac{1}{400} - \frac{1}{350} \right)$$

Interesa que el alumno efectúe las operaciones y que compruebe que el resultado final es:

$$Ea = 12.816 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} = 12'8 \text{ kilocal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Ejemplo 29.-** Dada la reacción exotérmica, entre gases, siguiente:



si la **energía media** de las moléculas A y B es igual a  $E_1 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y la **energía media** de las moléculas C y D es igual a  $E_2 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , hallar la relación que existe entre  $E_1$ ,  $E_2$  y Q.

La energía de una molécula es la suma de las energías cinéticas y potenciales de la molécula y de sus átomos, electrones y núcleos. **La energía de un mol es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de todas sus moléculas, átomos, electrones y núcleos**; esta energía, en Termodinámica, se denomina **energía interna**; **si la energía interna de 1 mol es, por ejemplo, de  $15 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$** , al **dividir** esta cifra por el número de moléculas que hay en 1 mol, o sea por  $6'023 \cdot 10^{23}$ , se obtiene la energía interna molecular pero, **como cada molécula tiene una energía interna distinta**, la energía interna molecular que se deduce de esa **división será la energía interna molecular media**; quiere decirse que la energía interna citada,  $15 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , puede también ser llamada **energía interna media**, porque es igual a la **energía interna media molecular multiplicada por el número de moléculas que hay en 1 mol**.

Bien, pues **la energía interna coincide con la energía media**, porque las 2 energías son iguales a la suma de las energías cinéticas y potenciales de todas las moléculas, átomos, electrones y núcleos que conforman 1 mol; se designan por la letra E mayúscula; el enunciado del problema dice que la energía media de las moléculas A y B es  $E_1 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$  pero, a pesar de que el enunciado cite a la palabra moléculas,  **$E_1$  es la energía media molar**, como se deduce de sus unidades.

Si 1 mol de A reacciona con 1 mol de B, y como resultado de la reacción se produce 1 mol de C y 1 mol de D, la energía media de los reaccionantes, que era  $E_1$ , ha pasado a valer  $E_2$ , después de la reacción; es decir, A + B, con energía media  $E_1$ , se ha transformado en C + D, con energía media  $E_2$ .

En los estudios de Termodinámica se aclara que, **si no existe variación en el volumen**, la variación que se produce en la energía interna (**es normal que a esta medida energética se la llame energía interna en la Termodinámica Química, y que se la llame energía media en la Cinética Química**), al efectuarse la reacción, es igual a la variación que experimenta el calor; en la reacción (1) no hay variación de volumen, porque 2 moles se transforman en 2 moles, luego la variación que experimenta la energía interna, al efectuarse la reacción, será igual a Q; si la reacción (1), en lugar de expresarla con moléculas, la expresamos con las energías medias (volvemos al calificativo de energías medias ya que “estamos” en Cinética Química) resulta:

$$\text{energía media de A} + \text{energía media de B} \quad ? \quad \text{energía media de C} + \text{energía media de D} + Q$$

o lo que es lo mismo:

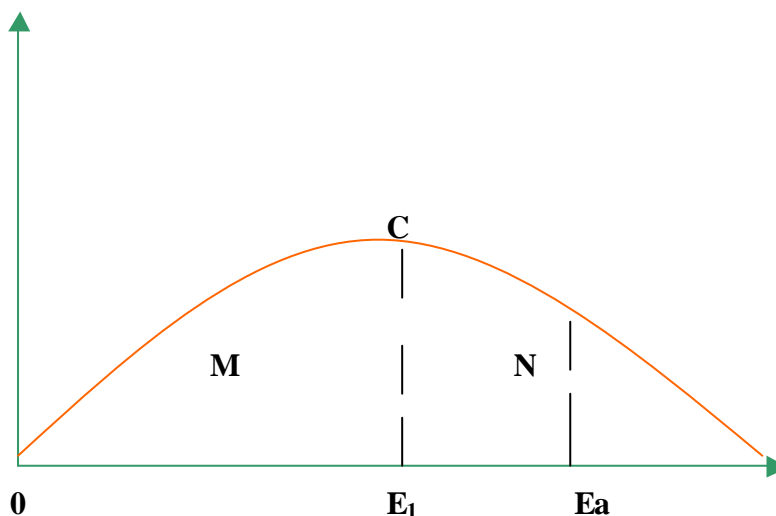
$$E_1 \quad ? \quad E_2 + Q$$

y teniendo en cuenta el principio de la conservación de la energía, de esta última expresión se deduce:

$$E_1 = E_2 + Q \quad \text{o sea} \quad E_1 - E_2 = Q$$

**Ejemplo 30.-** Con los datos del ejemplo 29, expresar gráficamente los valores de  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $Q$  y  $E_a$ .

En los gráficos de Maxwell y Boltzmann, como por ejemplo este:



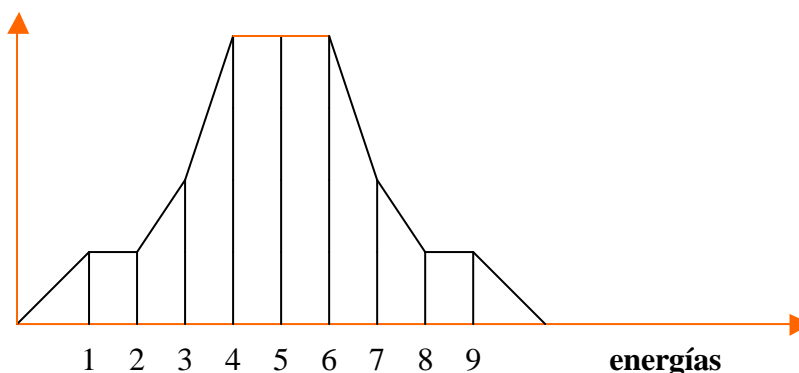
el valor de la energía media,  $E_1$ , se consigue al trazar una línea vertical, como la  $CE_1$ , que divide, **al área de la figura que forman la curva y el eje de las abscisas**, en 2 partes iguales; es decir, cuando el **área** de la zona  $M$  sea igual al **área** de la zona  $N$ ; para que no se tengan dudas, se va a suponer el caso hipotético de un “grupo” de 20 moléculas, y que las 20 moléculas tienen, seguimos con el caso hipotético, estas energías:

1,2,3,3,4,4,4,4,5,5,5,5,6,6,6,6,7,7,8 y 9

siendo la energía media molecular, de este caso hipotético, igual a la suma de todas las energías dividida por 20, es decir:

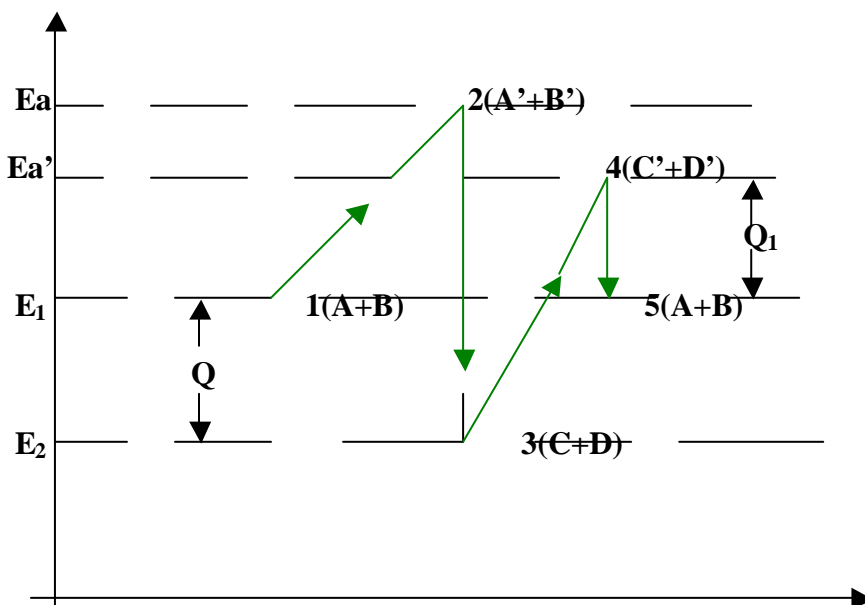
$$E_1 = \frac{100}{20} = 5$$

y si los datos, del caso hipotético, los representamos en un gráfico análogo a los gráficos de Maxwell y Boltzmann resulta lo que sigue:



en el que en el eje de las ordenadas se han indicado los números de moléculas que cuentan con las energías señaladas en el eje de las abscisas; este último “gráfico” demuestra que la vertical de la energía media divide, al área situada entre el “gráfico” y el eje de las abscisas, en 2 partes iguales.

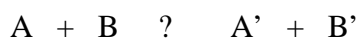
El enunciado del problema pide que expresemos los valores energéticos en un gráfico; si el gráfico no tiene que incluir a los porcentajes de las moléculas que tienen la misma energía, utilizaremos otro tipo de gráfico, distinto del tipo de los gráficos de Maxwell y Boltzmann; se indicarán, en estos nuevos gráficos, las energías en el eje de las ordenadas; los gráficos son como el que sigue:



Obsérvese que en el eje de las abscisas no se indica medida alguna; hay que considerar a este eje como si no tuviera significado alguno.

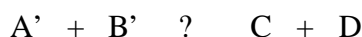
Si insiste en un concepto, porque es frecuente la equivocación: **las energías que se expresan en los gráficos son siempre molares**, aunque al redactar las explicaciones, como va a hacerse en el próximo párrafo, se utilicen las palabras moléculas y moleculares.

Si tenemos 2 moléculas A y B en la posición 1 del gráfico anterior, con energía  $E_1$ , lo normal es que no reaccionen, porque su energía es inferior a la energía de activación, que es  $E_a$ ; para que reaccionen han de pasar a una posición como la indicada por el punto 2, para que así adquieran la energía  $E_a$ ; también, por supuesto, reaccionarían si pasaran a adquirir una energía superior a  $E_a$ ; el “paso” que darían las moléculas se expresa así:



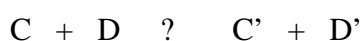
y el aumento de sus energías,  $E_a \quad ? \quad E_1$ , lo consiguen normalmente recibiendo choques de otras moléculas o al chocar contra las paredes del recipiente que las contiene (los choques, además de variar las velocidades de las moléculas, también pueden modificar sus distribuciones internas, tanto de sus átomos como de sus electrones),

Las moléculas, en la posición 2, pueden reaccionar y transformarse en C y D ; el “paso” del punto 2 al punto 3 implica la reacción:



pasando, la energía de las moléculas, del valor  $E_a$  al valor  $E_2$ .

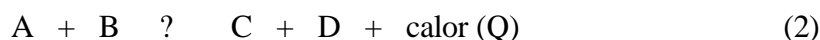
Supongamos que C y D puedan reaccionar entre sí, dando como productos A y B ; en la posición 3 lo normal es que no reaccionen, porque la energía de las moléculas es igual a su energía media; para que reaccionen deben de adquirir, por ejemplo mediante choques (**con moléculas “rápidas”**), una energía superior y, como mínimo, igual a la energía de activación; si la energía de activación de C y de D es  $E_a'$ , para que reaccionen C y D tienen que adquirir una energía igual ó superior a  $E_a'$ , es decir, **tienen que situarse, como mínimo, en la posición representada por el punto 4** ; el “paso” del punto 3 al punto 4 se expresa así:



contando, entonces, las moléculas C' y D' con energía suficiente para poder reaccionar, dando como productos A y B, y pasando a la situación representada por el punto 5; el “paso” del punto 4 al punto 5 implica la reacción:



La reacción original, que es la reacción (1) del ejemplo 29, es:



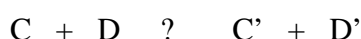
y se sabe que  $Q = E_1 - E_2$  como así lo indica el gráfico; al efectuarse la reacción (1) se desprende una cantidad de energía  $Q_1$ , cuyo valor es:

$$Q_1 = E_a' - E_1$$

y esto es como decir que la reacción (1) puede expresarse así:



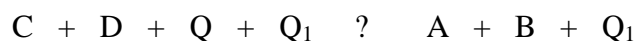
Esta reacción (3) no contradice a la reacción (2); la reacción (2) es la reacción normal, con energías moleculares iguales a la energía media mientras que, en la reacción (3), los valores de las energías de C' y D' son superiores a los valores de sus energías medias; en la reacción (3), la energía de las moléculas C' y D' es igual a su energía de activación y, para alcanzar esta energía, antes ha tenido que producirse el paso:



y si en este paso se introducen los términos caloríficos, **fíjense en el gráfico**, queda de esta otra forma:



Ahora obsérvese la reacción (4) y, al mismo tiempo, la reacción (3); fácilmente se deduce de ellas esta otra reacción:

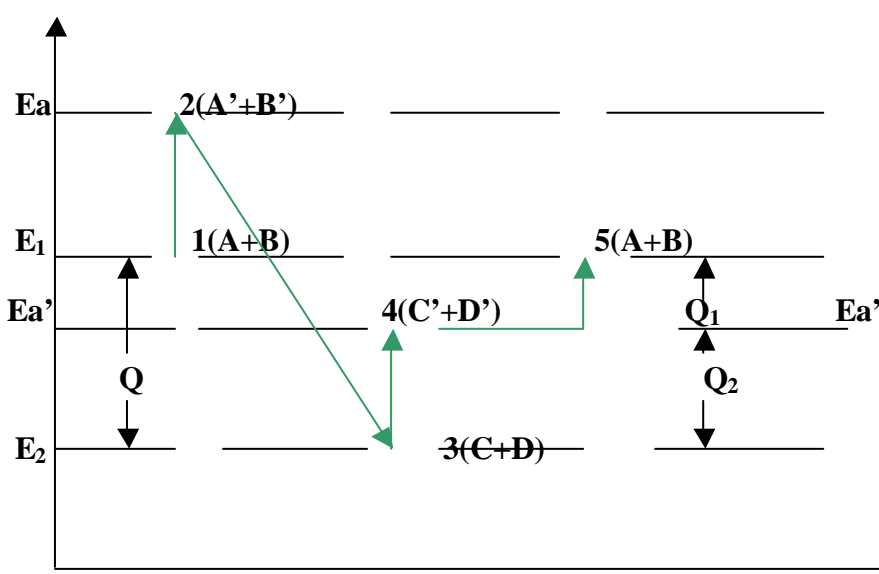


o lo que es lo mismo:

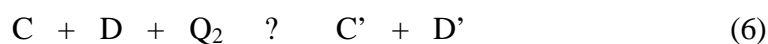


que es la misma reacción (2), aunque invertida.

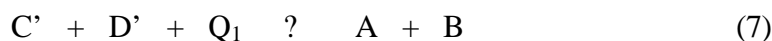
Supóngase que la energía de activación  $E_{a'}$  fuera inferior a  $E_1$ , cosa anormal porque **lo normal es que  $E_{a'}$  tenga un valor análogo a  $E_a$** ; sin embargo, por curiosidad vamos a suponerlo; el gráfico quedará así:



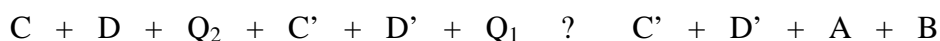
En este supuesto, el paso del punto 3 al punto 4, implica esta reacción endotérmica:



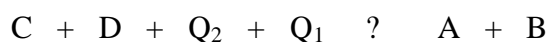
y el paso del punto 4 al punto 5 esta otra reacción, también endotérmica:



Sumando las reacciones (6) y (7), se obtiene lo siguiente:

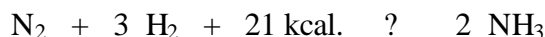


o lo que es lo mismo:



y como  $Q_1 + Q_2$  es igual a  $Q$ , se ha llegado al mismo resultado de antes: la reacción (5); quiere decirse que, cualquiera que sea el valor de  $E_{a'}$ , siempre se cumple la reacción (2), aunque **lo normal es que  $E_a$  tenga un valor análogo al de  $E_{a'}$** .

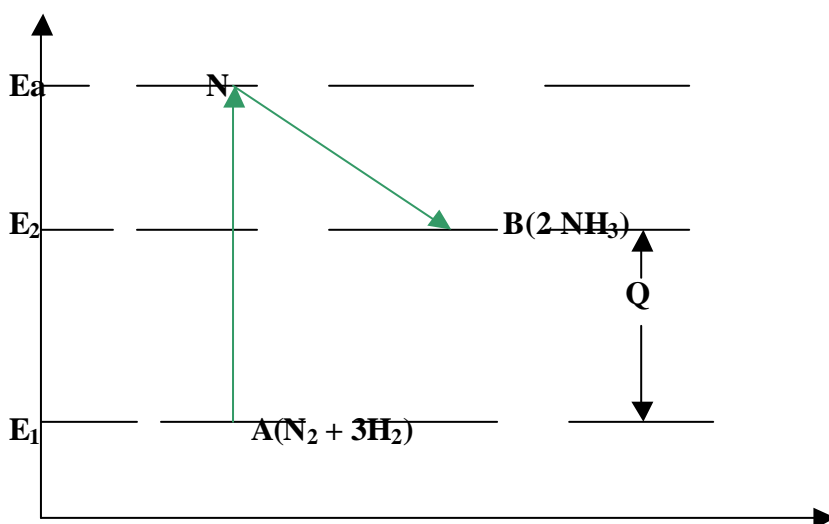
**Ejemplo 31.-** A elevadas presiones y elevadas temperaturas el hidrógeno y el nitrógeno reaccionan según:



Si la energía media de los reaccionantes es  $10 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calcular la energía media **molecular** del producto.

Del enunciado se deduce que si 1 mol de  $\text{N}_2$ , **teniendo todas sus moléculas una energía igual a la energía media**, reacciona con 3 moles de  $\text{H}_2$ , **también teniendo todas sus moléculas una energía igual a la energía media**, son “absorbidas” 21 Kcal; la energía media molar de los reaccionantes es la de 1 mol de  $\text{N}_2$  y la de 3 moles de  $\text{H}_2$ , es decir la del “mol”  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ .

Expongamos el gráfico de las energías:



en el que  $E_1$  es la energía media de los reaccionantes;  $E_2$  es la energía media del producto.

La energía de activación tiene que ser superior a  $E_2$ , y el “mol”  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ , antes de reaccionar, se encuentra en la posición A y, después de adquirir energía, pasa a una posición tal como la N ; en la posición N puede reaccionar el “mol”, pasando a la posición B.

De todas formas el gráfico nos va a servir para muy poco; sólo para aclarar esta relación:

$$E_2 = Q + E_1$$

es decir:

$$E_2 = 21 + 10 = 31 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

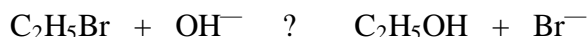
El problema pide la energía media **molecular**; se conoce la energía media “molar”, que es igual a  $31 \text{ kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; se ha entrecomillado la palabra molar porque son 2 moles



los que se producen a partir de esta cantidad de energía; para producir 1 mol de  $\text{NH}_3$  la cantidad de energía será la mitad de 31, es decir  $15.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , siendo este el valor de  $E_2$  para **un mol de amoníaco**; dividiendo 15.5 por las moléculas que hay en 1 mol, obtendremos la energía media molecular; hagámoslo:

$$E_2 \text{ molecular} = \frac{15.5 \text{ kcal}}{6.023 \cdot 10^{23}} = \frac{15.500 \text{ calorías}}{6.023 \cdot 10^{23}} = 2.57 \cdot 10^{-20} \text{ calorías} \cdot \text{molécula}^{-1}$$

**Ejemplo 32.-** Siguiendo los “pasos” analizados en el ejemplo 25, **este problema va a ser resuelto por el alumno**. Dada la reacción:



si la constante de velocidad, a 300 K, es  $k_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ , y la constante de velocidad, a 350 K, es  $k_2 = 6$ , hallar la energía de activación y, también, la constante de velocidad a 400 K.

La solución a la primera pregunta es  $E_a = 19.974 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La solución a la segunda pregunta es  $k = 217$ .

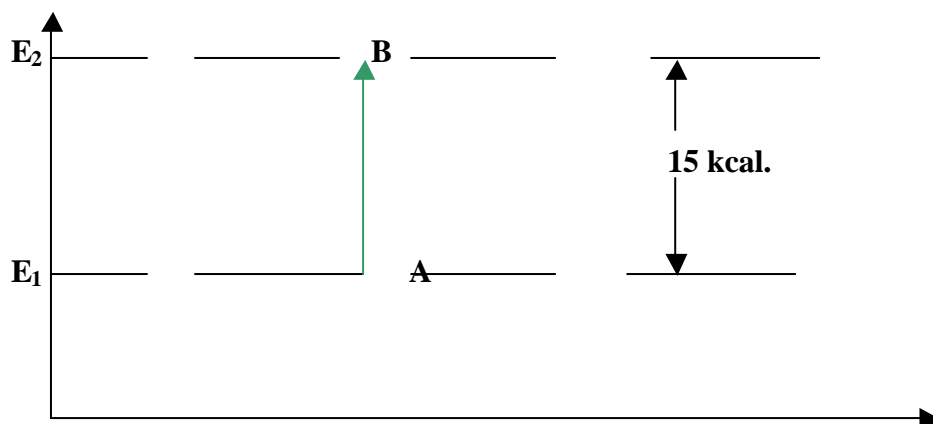
**Ejemplo 33.-** Si al efectuarse una reacción endotérmica, la energía interna molar experimenta una variación igual a  $15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ¿cuál es el valor mínimo que puede tener la energía de activación?

Una reacción endotérmica es, por ejemplo, esta:



En el ejemplo 29 se expuso que la variación de la **energía interna (que, recuérdese, es igual a la energía media)** es igual a la variación del calor, **cuando el volumen no varía al producirse la reacción**; como el enunciado del problema no cita al volumen, es “señal” de que no varía.

Designemos por  $E_1$  a la energía media de A, y por  $E_2$  a la energía media de B; construyamos el gráfico de las energías, que nos va a servir para aclarar conceptos:



Si la variación que experimenta, con la reacción, la energía interna del sistema es de  $15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la reacción tiene que ser esta:



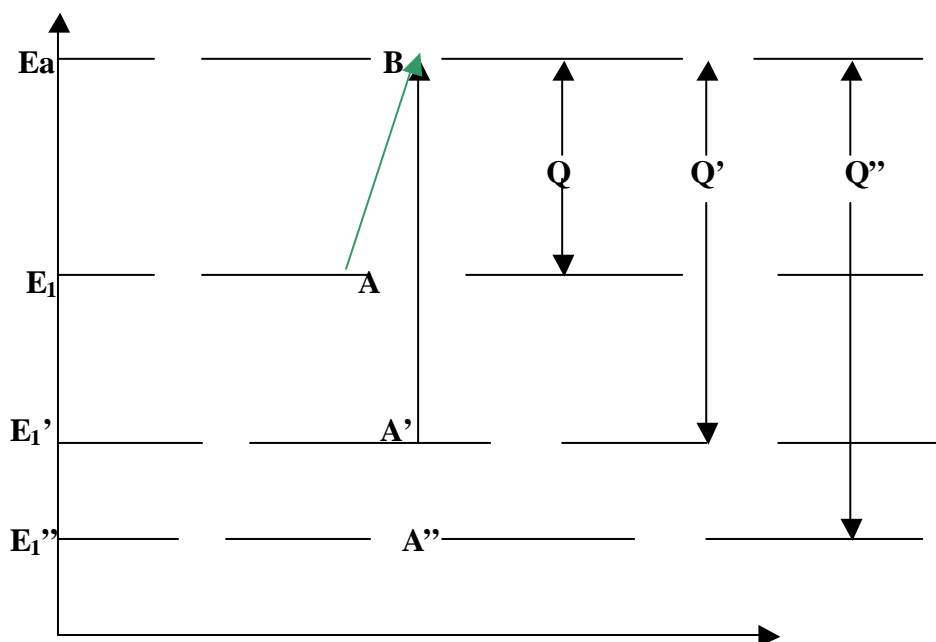
Quiere decirse que, para que A se transforma en B, cada mol de A tiene que recibir, como mínimo, una energía equivalente a  $15 \text{ kcal.}$ , luego la energía de activación mínima será:

$$E_a \text{ mínima} = E_2 = E_1 + 15$$

es decir, la energía media  $E_1$  más  $15 \text{ kcal.}$ ; **en reacciones endotérmicas como la (1), la  $E_a$  siempre es igual o mayor que la energía media del compuesto B, que es  $E_2$ .**

Aún cuando el problema esté resuelto, maticemos algo más los conceptos descritos; supóngase que inicialmente hay 4 moles de A, que la reacción es la (1) y que los 4 moles de A no reciben calor alguno.

Las moléculas de A que cuentan con una energía igual, o superior, a la energía de activación, reaccionan según la expresión (1), y se transforman en moléculas B; como no hay aportación de calor, **al efectuarse la reacción (1) el sistema se enfría**, y si el sistema se enfría la energía media  $E_1$  disminuye. Expongamos el gráfico de las energías porque ayuda a comprender estos conceptos:



Si  $E_1$  disminuye, por ejemplo, hasta el valor  $E_1'$ , la “distancia” que hay entre la energía de activación  $E_a$  y la nueva energía media  $E_1'$  aumenta; esta “distancia” pasa de valer  $Q$  a valer  $Q'$ . Debido a ello, si en la situación A había  $\underline{x}$  moléculas que podían alcanzar el valor  $E_a$ , en la situación  $A'$  el número de moléculas que pueden alcanzar el valor de la  $E_a$  será muy inferior a  $\underline{x}$ , porque el punto B está más “alejado” de la posición  $A'$  que de la posición A; no obstante, algunas moléculas A, **en la situación  $A'$** , reaccionarán según la reacción (1) y el sistema seguirá enfriándose aún

más, **pero el proceso del enfriamiento del sistema tiene un límite**, por ejemplo cuando la energía media llega a valer  $E_i$ ".

En la situación "límite" no reaccionan las moléculas "A" para producir moléculas "B", porque la "distancia" "Q" es tan elevada que no existen moléculas que puedan llegar a adquirir una energía igual a la energía de activación, y la reacción se detiene.

Supóngase que de los 4 moles iniciales de A han reaccionado, al llegar a la situación "límite", 0'5 moles; en este caso, y de acuerdo con la reacción (1), el sistema habrá perdido 7'5 kilocalorías, y estará formado por 3'5 moles de A y por 0'5 moles de B. Vamos a seguir con la misma reacción en el ejemplo siguiente, pero necesitaremos definir la capacidad calorífica, concepto que se estudia en la Termodinámica: **la capacidad calorífica de una sustancia es la cantidad de calor necesaria para aumentar, en un grado centígrado, la temperatura de 1 mol de la sustancia.**

**Ejemplo 34.-** Partimos de la reacción (1) del ejemplo anterior.

Las capacidades caloríficas de A y de B son, las 2, iguales a  $7 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ . Si inicialmente hay 4 moles de A, siendo su temperatura de 300 K, y cuando concluye la reacción la temperatura del sistema es de 200 K, calcular cuantos moles de B se han formado.

Los moles totales siempre son 4, porque cada mol de A que desaparece implica la formación de 1 mol de B. Calculemos, en primer lugar, el calor que ha sido "absorbido" por el sistema; se sabe que los 4 moles que forman el sistema, pasan de la temperatura 300 K a la temperatura 200 K; el calor "absorbido" por el sistema, y dado que las capacidades caloríficas de A y de B son iguales, tiene esta expresión:

$$Q = \text{capacidad calorífica} \cdot \text{número de moles} \cdot \text{diferencia de temperaturas}$$

o sea:

$$Q = 7 \cdot 4 \cdot (300 - 200) = 2.800 \text{ calorías}$$

Seguidamente establezcamos esta regla de tres:

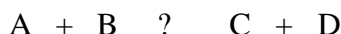
si cuando el sistema "absorbe" 15.000 calorías se forma 1 mol de B

cuando el sistema "absorbe" 2.800 calorías se formarán x moles de B

de donde:  $x = 0'1866 \text{ moles}$

**Ejemplo 35.-** Se suele afirmar que, a temperaturas próximas a las ambientales, las velocidades de las reacciones se duplican si la temperatura aumenta en  $10^\circ \text{C}$ . Calcular la energía de activación si se cumple esta regla; ¿puede esta regla no ser cumplida con frecuencia?.

Dada cualquier reacción, como por ejemplo:



**con concentraciones fijas de A y de B**, si la velocidad de la reacción se duplica, las constantes de las velocidades también se duplicarán, porque las concentraciones son fijas; quiere decirse que si  $k$  es la constante de velocidad a la temperatura más baja, al elevar la temperatura en  $10^\circ\text{C}$  la constante de velocidad será  $2 \cdot k$ .

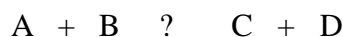
Escojamos 2 temperaturas próximas a las del ambiente y que difieran en  $10^\circ\text{C}$ , por ejemplo  $293\text{ K}$  y  $303\text{ K}$ . Fíjense en que tenemos los datos necesarios para poder aplicar los conceptos desarrollados en el “famoso” ejemplo 25 (relación entre las constantes de las velocidades y las temperaturas); aplicándolos (aplíquelos el alumno) resulta:

$$E_a = 12'2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El enunciado del problema pregunta si esta regla puede, con frecuencia, no ser cumplida; puede no ser cumplida, **pero con frecuencia si es cumplida, porque es frecuente que las energías de activación estén comprendidas entre las  $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  y las  $15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

**Ejemplo 36.-** Con concentraciones fijas y conocidas de unas sustancias que reaccionan, se miden las velocidades de las reacciones a distintas temperaturas. Averiguar de qué forma se puede conseguir, gráficamente, la energía de activación; las diferencias entre las temperaturas no son importantes.

Las velocidades de las reacciones no están directamente relacionadas con las temperaturas, ni con las energías de activación; sin embargo como, según el enunciado del problema, las concentraciones son conocidas, **para cada velocidad de reacción puede calcularse su correspondiente constante de velocidad;** en efecto, si la reacción fuera la que sigue:



para cada velocidad de reacción se puede establecer esta expresión:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (1)$$

y como las concentraciones de A y de B son constantes, para cada velocidad puede calcularse su correspondiente constante de velocidad.

**Las constantes de las velocidades si están relacionadas con las temperaturas y con las energías de activación,** mediante esta fórmula:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (2)$$

El enunciado del problema dice que, **para cada temperatura,** se mide la velocidad de la reacción, y esto es lo mismo que decir que, para la temperatura  $T_1$  la velocidad de la reacción es  $v_1$ , para la temperatura  $T_2$  la velocidad de la reacción es  $v_2$ ...; mediante la fórmula (1), puede ser calculada la constante de velocidad **correspondiente a cada velocidad de la reacción,** y haciéndolo se consiguen relaciones como estas: para la temperatura  $T_1$  la constante de la velocidad es  $k_1$ , para la temperatura  $T_2$  la constante de la velocidad es  $k_2$ ...

Determinados los pares de valores  $T_1-k_1$ ,  $T_2-k_2$ ..., hagamos uso de la fórmula (2) para conseguir el gráfico que pide el problema. Vamos a ver como se consigue.

Volvemos a recordar que la energía de activación no varía al variar la temperatura. Apliquemos logaritmos neperianos a la fórmula (2):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

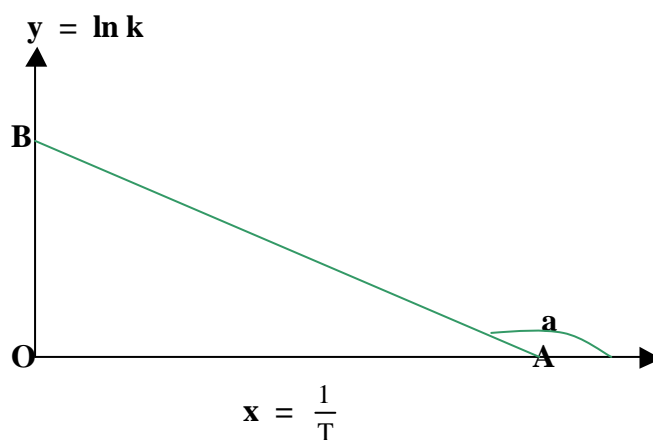
o lo que es lo mismo:

$$\ln k = \frac{1}{T} \cdot \left( -\frac{E_a}{R} \right) + \ln A \quad (3)$$

y como son constantes tanto el quebrado  $-E_a / R$  como el  $\ln A$  (el logaritmo neperiano de  $A$  es, prácticamente, constante), **si se designa al  $\ln k$  por una  $y$  y al factor  $1/T$  por una  $x$** , la expresión (3) queda así:

$$y = x \cdot \text{constante} + \text{constante} \quad (3)$$

o sea que la expresión (3), al representarla en unos ejes cartesianos, resulta ser una recta; representémosla:



Se sabe que cuando la ecuación de la recta se expresa de esta forma:

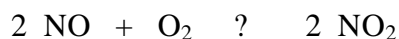
$$y = m \cdot x + b$$

$m$  es la pendiente de la recta y  $b$  es la ordenada en el origen; por tanto, la distancia  $OB$  es igual al  $\ln A$ , y la pendiente de la recta es igual a  $-E_a / R$ ; quiere decirse que si, en el gráfico, se mide el ángulo  $a$  y calculamos la tangente de  $a$  (la tangente de  $a$ , recuérdese, es lo que se denomina pendiente de la recta), de la expresión:

$$\text{tag } \alpha = -\frac{E_a}{R}$$

se calcula el valor de  $E_a$ .

**Ejemplo 37.-** Los gases NO y O<sub>2</sub> reaccionan de esta manera:



Sabiendo que la ley de velocidad es:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

calcular gráficamente la energía de activación cuando, mediante experimentos, se ha comprobado que a 300° C la velocidad de la reacción es igual a  $5 \cdot 10^{-2}$  moles · litro<sup>-1</sup> · segundo<sup>-1</sup>, y que a 350° C la velocidad de la reacción es igual a  $9 \cdot 10^{-2}$  moles · litro<sup>-1</sup> · segundo<sup>-1</sup>; los 2 experimentos se realizan en un recipiente cerrado de 10 litros, y con 2 moles de NO y 5 moles de O<sub>2</sub>. Por velocidad de la reacción hay que entender a la velocidad de la reacción inicial.

El gráfico que hay que trazar es el que se describió en el ejemplo 36; vamos a seguir los mismos “pasos” que en el ejemplo 36, comenzando por calcular las constantes de las velocidades a partir de la fórmula:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] \quad (1)$$

Como el volumen del recipiente es de 10 litros, las concentraciones serán:

$$[\text{NO}] = \frac{2}{10} = 0.2 \text{ moles} \cdot \text{ litro}^{-1} \quad ; \quad [\text{O}_2] = \frac{5}{10} = 0.5 \text{ moles} \cdot \text{ litro}^{-1}$$

Aplicamos la fórmula (1) a la temperatura de 300° C:

$$5 \cdot 10^{-2} = k \cdot 0.2^2 \cdot 0.5, \text{ de donde } k, \text{ a } 300^\circ \text{ C, vale } 2.5$$

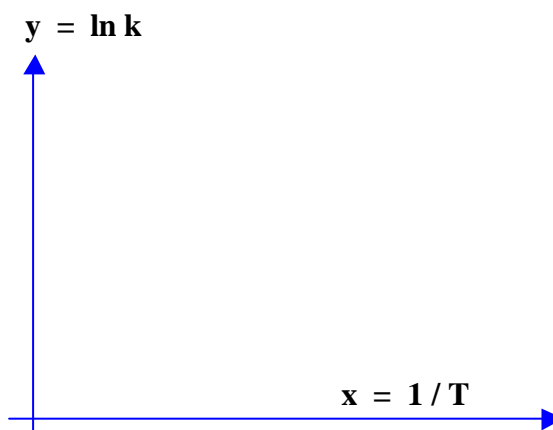
Volvamos a aplicar la misma fórmula (1), pero ahora a la temperatura de 350° C:

$$9 \cdot 10^{-2} = k \cdot 0.2^2 \cdot 0.5, \text{ de donde } k, \text{ a } 350^\circ \text{ C, vale } 4.5$$

Conocidos los valores de las constantes de las velocidades, y siguiendo los mismos “pasos” que en ejemplo 36, o sea después de aplicar logaritmos neperianos a la fórmula del factor exponencial, se obtiene la expresión:

$$\ln k = \ln A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Si en unos ejes de coordenadas se representan, en el eje de las ordenadas los valores de  $\ln k$ , y en el eje de las abscisas los valores de  $1/T$ , es decir si hacemos  $\ln k = y$ , y también hacemos  $1/T = x$ , se consigue el gráfico:



y la expresión (2) se convierte en esta otra expresión:

$$y = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot x \quad (3)$$

Se sabe que la representación gráfica de la ecuación (3) es una recta, porque tanto  $x$  como  $y$  están elevados a la potencia uno; además, el coeficiente de la  $x$  es la pendiente de la recta, porque la ecuación de la recta está expuesta de la forma que sigue:

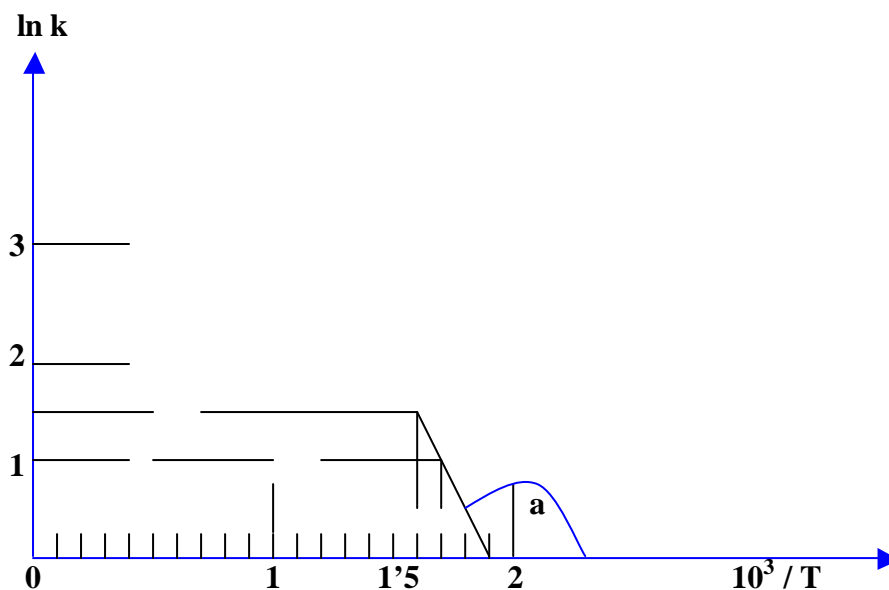
$$y = m \cdot x + b$$

y cuando la ecuación de la recta está expuesta así,  $m$  es la pendiente de la recta;  $m$  es precisamente el término  $-\frac{E_a}{R}$  en la igualdad (3).

Bien, pues representemos la recta. Con 2 puntos es suficiente, y precisamente son 2 puntos los que tenemos; estos:

$$y = \ln 2.5 = 0.9 \quad ; \quad x = \frac{1}{300 + 273} = 1.75 \cdot 10^{-3}$$

$$y = \ln 4.5 = 1.5 \quad ; \quad x = \frac{1}{623} = 1.61 \cdot 10^{-3}$$



Obsérvese que la abscisa,  $1/T$ , ha tenido que ser multiplicada por  $10^3$  para poder realizar la representación; si no se hubiera multiplicado por  $10^3$  los 2 valores de  $x$ , que son 0'00175 y 0'00161 estarían muy juntos y casi unidos al punto cero; esto que se ha hecho no es una incorrección, porque si la expresión (3) se pone de esta forma:

$$y = \ln A \cdot \frac{Ea}{R \cdot 10^3} \cdot \frac{10^3}{T} \quad (4)$$

no varía; en la ecuación (4)  $x$  es igual a  $10^3/T$  y la pendiente de la recta será igual a  $Ea/R \cdot 10^3$ ; la ecuación (4) es la que realmente ha sido representada en los ejes de coordenadas.

El problema se resuelve deduciendo el ángulo  $a$  mediante un transportador de ángulos, calculando la tangente de  $a$  e igualando el valor de la tangente de  $a$  a

$$\tan a = \frac{Ea}{R \cdot 10^3}$$

se calcula el valor de  $Ea$ ; bien, pues todo esto que se ha explicado sobre los gráficos **no sirve para nada** y preguntarán ¿porqué se ha explicado?; se ha explicado porque los explican muchos libros didácticos y porque suelen exigirlo los profesores, pero la forma de resolver el problema es facilísima y se va a narrar; se sabe que la recta pasa por estos 2 puntos:

$$x = 1'75, y = 0'9 \quad ; \quad x = 1'61, y = 1'5$$

y si la ecuación de la recta es:

$$y = m \cdot x + b$$

como los 2 puntos están en la recta, los 2 puntos satisfacen a la ecuación de la recta, porque la recta pasa por ellos; quiere decirse que sustituyendo los valores de los 2 puntos en la ecuación de la recta podemos calcular exactamente  $m$  y  $b$ ; sustituyámoslos:

$$0'9 = m \cdot 1'75 + b \quad ; \quad 1'5 = m \cdot 1'61 + b$$

resultando un sistema de ecuaciones de fácil resolución; dado que lo que nos interesa es  $m$  eliminemos  $b$ ; despejemos  $b$  de las 2 ecuaciones e igualemos sus resultados:

$$0'9 - m \cdot 1'75 = 1'5 - m \cdot 1'61$$

$$\text{o sea que } m = 4'286$$

y como  $m$  es precisamente la tangente del ángulo  $a$  podemos establecer:



$$-4'286 = -\frac{E_a}{R \cdot 10^3}$$

y poniendo en lugar de  $R$  su valor, que en calorías es  $1'987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , se tiene:

$$E_a = 8'5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ que, además, es resultado exacto.$$

## APÉNDICES

### CINÉTICA QUÍMICA DE LOS LÍQUIDOS

Al reaccionar 2 sustancias en estado líquido, por ejemplo 2 sustancias que denominaremos A y B y que reaccionan así:



la velocidad instantánea, igual que para los gases, tiene el valor:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

La expresión:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (2)$$

se denomina **ley de velocidad**, igual que con los gases; también  $k$  se llama constante de velocidad.

La cinética química de los líquidos es más **compleja** que la cinética química de los gases, porque la reacción entre gases se produce cuando chocan 2 ó 3 moléculas, y la reacción entre los líquidos se produce al chocar gran número de moléculas; en efecto, si las sustancias A y B de la reacción anterior están disueltas en el agua, cuando una molécula A choca con una molécula B choca también, al mismo tiempo, con 10 ó 20 moléculas de agua.

Sin olvidar esta **complejidad**, analicemos los conceptos que influyen en las velocidades de las reacciones entre los líquidos.

**1º. El medio.-** Por **medio** ha de entenderse al líquido base en el que se efectúa la reacción; en las reacciones entre soluciones acuosas, **el medio es el agua**; cuando 2 sustancias reaccionan estando disueltas en un alcohol, **el medio es el alcohol**; si se hacen reaccionar alcohol etílico puro con ácido acético puro, dado que los 2 reaccionantes son líquidos puros, **desaparece el concepto del medio**; quiere decirse

que el concepto del **medio** ha de tenerse en cuenta, **como concepto que influye en la velocidad de la reacción, cuando el medio no reacciona.**

Supongamos que las sustancias de la reacción (1) están disueltas en el agua, y que reaccionan con la velocidad (2). Si en lugar de estar disueltas en el agua estuvieran disueltas en alcohol etílico, la velocidad de la reacción sería más pequeña por varios motivos; los motivos son:

- a) Las moléculas del agua son más pequeñas que las del alcohol y, como son más pequeñas, A y B se mueven, dentro del agua, con más facilidad que dentro del alcohol; si las moléculas tienen mayor movilidad, es más fácil el encuentro de las moléculas A con las moléculas B, y aumenta la velocidad de la reacción.
- b) El agua es más fluida que el alcohol etílico; el aumento de la viscosidad de los líquidos que son **medios** de una reacción, dificulta la velocidad de la reacción; en efecto, cuando los líquidos son viscosos las moléculas del líquido se mueven lentamente, y la movilidad de los solutos tendrá que ser pequeña, **porque tienen que moverse entre moléculas que están moviéndose a pequeña velocidad.**
- c) El agua facilita la formación de iones en mayor medida que el alcohol etílico; **las reacciones entre los iones son más rápidas que las reacciones entre las moléculas sin ionizar; el medio** que facilite la formación de iones posibilitará velocidades de reacciones superiores a las del medio que dificulte la formación de iones.

**2º. La temperatura.-** La temperatura es un concepto que influye siempre en las velocidades de las reacciones; un aumento de la temperatura aumenta la movilidad de las moléculas y, por consiguiente, aumenta la velocidad de la reacción.

En el caso de reacciones entre líquidos, la temperatura tiene además una gran influencia en el **medio, porque el aumento de la temperatura disminuye la viscosidad del medio.**

**3º. La concentración.-** La concentración es un concepto que también cuenta con una gran influencia en las velocidades de las reacciones. La ley de velocidad (2) demuestra que la velocidad de la reacción es proporcional a las concentraciones de los reaccionantes, cuando se trate de una reacción simple, como es la (1); **en otras reacciones, la velocidad de la reacción puede ser proporcional a la concentración elevada a la potencia 2 ó a la raíz cuadrada de la concentración..., como se ha comprobado con distintas reacciones analizadas anteriormente; pero, siempre, el aumento de la concentración implica un aumento de la velocidad de la reacción.**

**4º. Velocidad de difusión.-** Si tenemos una solución acuosa del cuerpo A, y una solución acuosa del cuerpo B, y las mezclamos, las moléculas del cuerpo A se difunden por el **medio** que contiene al cuerpo B; también las moléculas del cuerpo B se difunden por el **medio** que contiene al cuerpo A; las velocidades de estas difusiones influyen notablemente en la velocidad de la reacción; **las velocidades de las difusiones dependen, lógicamente, del medio,** pero también dependen de A y de B; quiere decirse que las velocidades de las difusiones también varían según cuales sean los reaccionantes; en medio acuoso, los reaccionantes que cuentan con mayor velocidad de difusión son los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

**5°. Tiempo que transcurre desde que las moléculas se juntan hasta que se separan.-** Cuanto más tiempo dure la **unión** de las moléculas, más posibilidad existe de que reaccionen; el tiempo de duración de la **unión** depende, en gran medida, de las cargas eléctricas de las moléculas y, sobre todo, **de la relación entre carga y masa**. Por ejemplo, un ión de poca masa, como es el ión  $\text{OH}^-$ , permanecerá más tiempo unido, a un ión de carga positiva, que otro ión de mayor masa y de la misma carga eléctrica, como es el ión  $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ ; es lógico que así sea, porque el ión  $\text{OH}^-$ , que cuenta con poca masa, al quedar unido a un ión de carga positiva recibirá choques de los otros iones, o de las otras moléculas, y estos choques tienden a desprenderlo, **pero como el ión  $\text{OH}^-$  es pequeño**, el número de choques que recibe es inferior al que recibiría un ión de mayor tamaño, como es el caso del ión  $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ ; además el ión  $\text{OH}^-$ , por su menor masa, al unirse a un ión positivo, está más unido al ión de carga positiva que el ión  $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ , porque 2 átomos, que son los que tiene el ión  $\text{OH}^-$ , quedarían prácticamente “pegados” al ión de carga positiva; 7 átomos, que son los que tiene el ión  $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ , no pueden estar tan “pegados” a un ión de carga positiva como los 2 átomos de ión  $\text{OH}^-$ .

**6°. Energías de activación.-** En los líquidos las energías de activación no tienen la importancia que tienen en los gases, porque **existen pocas diferencias entre las energías de las distintas moléculas**, ya que el medio líquido en el que se desenvuelven “frena” a las moléculas y dificulta la posibilidad de que adquieran gran velocidad. Las moléculas gaseosas, muy rápidas, reciben cada segundo muchísimos choques entre ellas, que originan importantes diferencias entre sus energías moleculares; en los líquidos, los choques no son tan numerosos y las distintas moléculas tienen energías de valores poco dispares.

**7°. Factor estérico.-** Igual que en los gases, el factor estérico es un concepto que sirve para medir la influencia que tiene, en las velocidades de las reacciones entre líquidos, el tamaño de las moléculas; las moléculas de pequeño tamaño se pueden **orientar**, para adoptar la posición que favorece su reacción, **más fácilmente** que las moléculas de gran tamaño. Por ejemplo, consideremos este esquema de 3 moléculas:



Obsérvese que la molécula B-1 es atraída por la molécula A, pudiendo reaccionar con ella, pero la molécula B-2 es repelida por la molécula A; si las moléculas B son de notable tamaño o, lo que es lo mismo, pesadas, la molécula B-2 carece de la suficiente “agilidad” como para poder girar sobre sí misma y colocarse así:



**quedando unida a la molécula A y pudiendo reaccionar con ella.**

El factor estérico tiene importante influencia, por ejemplo, en las velocidades de las reacciones entre moléculas orgánicas con “largas” cadenas de átomos de carbono;

debido al factor estérico, mientras más “largas” sean las cadenas más pequeña es la velocidad de la reacción entre las moléculas.

## CATALIZADORES

**Los catalizadores** son unas materias que aumentan las velocidades de las reacciones, no apareciendo su concentración, ni su fórmula, en la expresión de la reacción conjunta final; **lo que hacen los catalizadores es proporcionar vías de reacciones más rápidas que la vía normal.**

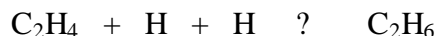
Veamos un ejemplo de actuación de los catalizadores; hidrogenemos al eteno según esta reacción:



produciéndose el etano; la reacción es lenta, pero si se hace pasar, la mezcla de los 2 gases (hidrógeno y eteno), por un tubo que contenga platino ó paladio, la reacción se acelera enormemente; esto se explica porque el gas  $\text{H}_2$ , al entrar en contacto con el platino, o con el paladio, es “absorbido” por el metal e incorporado a su red cristalina, **pero atomizado**, de tal forma que el hidrógeno, incorporado a la red cristalina del metal, se encuentra disociado según expone la reacción que sigue:



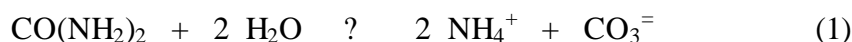
y como la reacción de los átomos de hidrógeno y el eteno:



es muy rápida, debido al platino (ó al paladio) se consigue acelerar la reacción, sin que el metal **intervenga (sin que el metal se “vea”)** en la expresión de la reacción conjunta final.

Los catalizadores son sustancias muy diversas y variables, tanto física como químicamente, y su manera de actuación es muy dispar. Vamos a exponer un ejemplo.

La urea se hidroliza lentamente así:



Hagamos un experimento consistente en que a 1 litro de solución acuosa de urea de concentración 1 M, se le añada 1 litro de solución acuosa de ureasa, también de concentración 1 M ; las concentraciones de los 2 compuestos, al unirlos, se convierten en 0.5 molares. Hallar la velocidad de la reacción en función de las constantes de las velocidades, **suponiendo que la reacción se realiza a velocidad continua.**

Bien, en este experimento se produce un tipo de **catálisis (la palabra catálisis tiene su origen en la palabra catalizador)**, que se llama **catálisis enzimática**. La ureasa es una enzima, y las enzimas son catalizadores de las reacciones entre los compuestos orgánicos, siendo muy utilizadas en Bioquímica.

Para simplificar, se va a denominar con una U mayúscula a la urea y con una E mayúscula a la ureasa, por ser la enzima; la urea y la ureasa reaccionan así:



designemos por  $k_1$  a la constante de velocidad de la reacción (2) en este sentido  $\rightarrow$ , y por  $k_2$  a la constante de velocidad de la misma reacción (2) en el sentido contrario  $\leftarrow$ .

Posteriormente, el complejo formado UE se combina con el agua según esta otra reacción:



siendo la reacción (3) más rápida que la (1).

Obsérvese que, mediante la reacción (3) la urea se ha hidrolizado, porque se producen los mismos iones que con la reacción (1); si designamos por  $k_3$  a la constante de velocidad de la reacción (3), su ley de velocidad es:

$$v = k_3 \cdot [UE] \quad (4)$$

y este es la velocidad con la que se hidroliza la urea cuando está mezclada con la ureasa, porque el equilibrio (2), por ser un equilibrio, es “más rápido” que la reacción (3); **esta velocidad es la que ha de expresarse en función de las constantes de las velocidades**, según pide el enunciado del problema; en la fórmula (4) la velocidad está expresada en función de una de las constantes de velocidad, pero también en función de la concentración de UE; hay que eliminar la concentración de UE; ha de intentarse, que en la expresión final de la velocidad, no aparezca la enzima porque, como ya se ha dicho, **el catalizador es un compuesto que facilita vías de reacciones más rápidas, pero que no aparece en la expresión de la reacción conjunta final.**

Para eliminar la concentración de UE se plantearán ecuaciones, teniendo en cuenta lo que dice el enunciado del problema y, también, las reacciones (2) y (3); el enunciado dice **que la reacción se realiza a velocidad continua**, y esto quiere decir que hay que suponer que el sistema está en una situación estacionaria, **o sea con una concentración del complejo UE constante**; si la concentración de UE es constante, la velocidad de la reacción (3) también es constante y la velocidad de la hidrólisis será continua, que es lo mismo que decir que es constante; **para que la concentración de UE sea constante, el complejo UE ha de formarse a la misma velocidad que a la velocidad a la cual desaparece.**

El complejo UE se forma de acuerdo con la reacción (2) y a esta velocidad:

$$v_1 = k_1 \cdot [U] \cdot [E]$$

y desaparece de acuerdo con las reacciones (2) y (3), y a esta velocidad:

$$v_2 = k_2 \cdot [UE] + k_3 \cdot [UE] = (k_2 + k_3) \cdot [UE]$$

Como las velocidades  $v_1$  y  $v_2$  han de ser iguales, las igualemos:

$$k_1 \cdot [U] \cdot [E] = (k_2 + k_3) \cdot [UE] \quad (5)$$

De la igualdad (5) se puede despejar la concentración de UE y sustituir, su valor, en la expresión (4) pero, si lo hacemos, se habrá conseguido un valor de la velocidad de la reacción en función de la concentración de E, cosa que hay que evitar. Para evitarlo, deduzcamos otra relación entre las concentraciones; por el enunciado del problema se sabe que la concentración de la enzima es 0'5 M, **y esta concentración permanece constante porque la enzima no desaparece**; quiere decirse que la concentración 0'5 M de la enzima está repartida, en cualquier momento de la reacción, entre las concentraciones de E y de UE; por consiguiente, existe esta igualdad:

$$0'5 = [E] + [UE] \quad (6)$$

y ahora parece claro que se pueda eliminar ya la concentración de E, despejándola de la igualdad (6) y sustituyendo su valor en la igualdad (5); hagámoslo:

$$k_1 \cdot [U] \cdot (0'5 - [UE]) = (k_2 + k_3) \cdot [UE]$$

Bien, pues está resuelto el problema: hay que despejar la concentración de UE en esta última expresión, y sustituir su valor en la igualdad (4); al despejar la concentración de UE en esta última expresión, se tiene:

$$[UE] = \frac{k_1 \cdot [U] \cdot 0'5}{k_1 \cdot [U] + k_2 + k_3}$$

y al sustituir este valor de la concentración de UE en la igualdad (4), resulta:

$$v = k_3 \cdot \frac{k_1 \cdot [U] \cdot 0'5}{k_1 \cdot [U] + k_2 + k_3}$$

que es la expresión de la velocidad de la reacción en función de las constantes de las velocidades; también contiene esta última expresión a la concentración de U; puede comprobarse que cuando la concentración de U vale cero, la velocidad es cero, cosa lógica porque si no hay urea, no hay reacción y no hay velocidad de la reacción.

### ADVERTENCIA FINAL

Han sido expuestos, tanto para los gases como para los líquidos, los conceptos que más influyen en las velocidades de las reacciones; sin embargo, existen otros conceptos que también influyen, aunque poco, en estas velocidades, **pero que no se han citado para que el alumno tenga más “claro” cuales son los conceptos (influyentes en las velocidades de las reacciones) más fundamentales**; entre los otros conceptos menos importantes y menos influyentes están: la mayor o menor intensidad de la luz (solo para algunas reacciones), sólido más o menos triturado, etc...

# EQUILIBRIOS IÓNICOS

## INTRODUCCIÓN

Un sistema está en equilibrio cuando el sistema permanece invariable durante un tiempo indefinido; el sistema en equilibrio se altera, **solamente**, cuando actúe sobre él un **efecto externo** que pueda hacer variar algunos de sus conceptos variables; al actuar el **efecto externo** el equilibrio experimenta una alteración, y esa alteración **se opone al efecto externo, de acuerdo con el principio de L'Chatelier**.

En el caso de los equilibrios de las soluciones iónicas, una situación de equilibrio implica **unas concentraciones constantes de sus iones**, durante un tiempo indefinido; el equilibrio puede alterarse (**variando las concentraciones de los iones**) por un aumento de las temperaturas, por un aumento de las concentraciones de uno de sus iones, etc...

## ADVERTENCIA INICIAL

Los problemas que se van a plantear en este texto suelen ser “largos y pesados”, porque implican la resolución de ecuaciones de grado superior al segundo; debido a ello se recomienda que permanentemente se haga uso de útiles de escritorio para poder resolver los problemas con facilidad.

## PROCESOS DE FORMACIÓN DE UN EQUILIBRIO IÓNICO

Se van a analizar, en este capítulo, las fases por las que pasa un sistema hasta que alcanza su estado de equilibrio.

Supóngase que disolvemos en agua una sustancia ionizable, que en su estado natural es sólida y que llamaremos A; lo primero que hace A es pasar del estado sólido al estado de cuerpo disuelto, también denominado soluto, según esta reacción:



Posteriormente, A se ioniza, descomponiéndose normalmente en 2 iones, que se van a denominar B<sup>+</sup> y C<sup>-</sup>, según esta otra reacción:



Si las reacciones (1) y (2) se realizan en su totalidad, todas las moléculas A (s) acaban transformándose en los iones  $B^+$  y  $C^-$ ; **en este caso no existirá un equilibrio**, aunque la situación final del sistema sea estable y las concentraciones de los iones permanezcan constantes por un tiempo indefinido; **no existirá un equilibrio en este caso porque el sistema es estático**; al estudiar los equilibrios se explica que una de sus características es que son dinámicos.

Para que pueda haber equilibrio en la reacción (2), tienen que poder reaccionar entre sí los iones  $B^+$  y  $C^-$  según:



También, para que pueda haber equilibrio en la reacción (1) tiene que existir la posibilidad de que se efectúe esta otra reacción:



Admitiendo que todas las reacciones (1), (2), (3) y (4) sean posibles, **iniciemos otra vez el proceso**; comencemos por disolver A en el agua según la reacción (1); se empiezan a formar moléculas A (ac) que, al mismo tiempo, se transforman en los iones  $B^+$  y  $C^-$ ; como al principio hay pocos iones  $B^+$  y  $C^-$ , es difícil que se encuentren y reaccionen entre sí de acuerdo con la reacción (3).

Conforme transcurre el tiempo, aumenta el número de las moléculas A (ac) y aumenta, también, el número de los iones  $B^+$  y  $C^-$ , y **llegará un momento** en que el número de los iones  $B^+$  y  $C^-$  alcance una cifra tal que haga posible que reaccionen entre sí, según la reacción (3), aunque todavía en **ese momento** el número de iones que se generan, según la reacción (2), es superior al número de iones que desaparecen, según la reacción (3); quiere decirse que el número de iones seguirá aumentando.

Sigue transcurriendo el tiempo, y sigue aumentando el número de los iones con lo que la reacción (3) se efectúa, cada vez, con más frecuencia pero aún son más numerosos los iones que se forman que los iones que desaparecen, prosiguiendo el aumento del número de iones.

**Este aumento del número de iones continúa hasta que se alcanza un límite**, y el límite se alcanza cuando la reacción (3) se produzca el mismo número de veces que la reacción (2); entonces se ha **alcanzado el estado de equilibrio** que se expresa así:



Normalmente el equilibrio se alcanza en pocos segundos, pero se han indicado tiempos largos para analizar mejor el proceso.

Puede haber otro equilibrio, en el ejemplo que se está estudiando, **si hay moléculas sólidas sin disolver en el fondo del recipiente del líquido**; el equilibrio se producirá cuando la reacción (1) se realice el mismo número de veces que la reacción (4), y se expresa de esta forma:



A (s) ? A (ac)

## OBJETIVOS DE ESTE TEXTO

En los equilibrios entre iones, los iones cuentan con unas concentraciones, **fijas como se ha dicho**, cuyos cálculos son de enorme importancia en la industria química; este texto enseñará, al alumno, la forma de realizar **los cálculos del valor de las concentraciones de esos iones**.

Los equilibrios iónicos usuales, y más importantes, son los que se realizan en las soluciones acuosas.

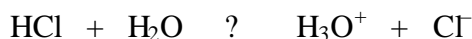
## FORTALEZA Y DEBILIDAD DE LAS IONIZACIONES

Se dice que una sustancia **es fuertemente soluble en el agua** cuando se disuelve en el agua en gran cantidad; se dice que una sustancia **es débilmente soluble en el agua** cuando se disuelve en el agua en pequeñas cantidades.

También se dice que un soluto es **fuertemente ionizable en el agua** cuando, al disolverlo en el agua, se ioniza en gran cantidad; por último, un soluto es **débilmente ionizable en el agua** cuando, al disolverlo en el agua, se ioniza en pequeñas cantidades.

Los solutos ionizables se dividen en 3 importantes grupos: ácidos, bases y sales.

Un ácido fuertemente ionizable, también llamado **ácido fuerte**, como es el ácido clorhídrico, al ser disuelto en el agua se ioniza según esta reacción:



produciéndose iones hidronios e iones cloruros; como el ácido es fuerte, se ioniza casi totalmente.

Una base fuertemente ionizable, también llamada **base fuerte**, como es el hidróxido potásico, al disolverla en el agua se ioniza casi totalmente, según esta otra reacción:



produciéndose iones potasio e iones hidroxilo.

Una sal fuertemente ionizable, también llamada **sal fuerte**, como es el cloruro sódico, al disolverla en el agua se ioniza casi totalmente, según la siguiente reacción:



produciéndose iones cloruros e iones sódicos.

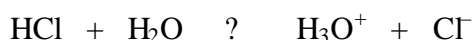
Los ácidos débiles, las bases débiles y las sales débiles, al disolverlos en el agua, se ionizan en pequeña cantidad; pero hay ácidos, bases y sales que se ionizan en una

cuantía tal que está comprendida entre la de los débiles y la de los fuertes y, para estos solutos, que se pueden considerar como de ionización intermedia, se convino en que, **cuando su constante de ionización sea inferior a la unidad**, fueran considerados como débiles.

Combinando las cualidades de solutos fuertemente solubles y débilmente solubles, con las cualidades de solutos fuertemente ionizables y débilmente ionizables, se obtienen 4 formas de comportamientos de los solutos, al ser disueltos en el agua; se analizan las 4 formas.

### 1ª forma. Solutos fuertemente solubles y fuertemente ionizables

Un soluto fuertemente soluble y fuertemente ionizable es, por ejemplo, el HCl que se ioniza, como ya se ha expuesto, así:

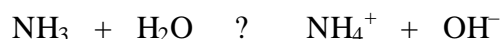


Con estos solutos, el cálculo de las concentraciones iónicas es muy fácil porque, como se ionizan totalmente, **no existe equilibrio**; si la concentración del ácido clorhídrico es, por ejemplo, 0'1 molar, al estar totalmente ionizado, no hay moléculas HCl en la solución; solo hay iones y sus concentraciones serán:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0'1 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \quad ; \quad [\text{Cl}^-] = 0'1 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

### 2ª forma. Solutos fuertemente solubles y débilmente ionizables

Un soluto fuertemente soluble y débilmente ionizable es, por ejemplo, el amoníaco,  $\text{NH}_3$ . El agua admite, en solución, gran cantidad de amoníaco, pero el amoníaco solo se ioniza en pequeñas cantidades, existiendo moléculas  $\text{NH}_3$  disueltas en el agua, sin ionizar; **en este caso sí se establece un equilibrio entre las moléculas de amoníaco y sus iones**; el equilibrio es:



y para calcular las concentraciones de los iones, tiene que ser planteada la fórmula de la constante del equilibrio, que es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

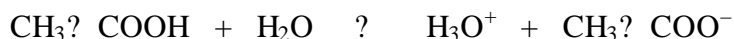
Las constantes de los equilibrios son analizadas al estudiar los **equilibrios**, y en ese estudio se indica que **varían al variar las temperaturas**; las constantes de los equilibrios habituales (más usuales) están todas calculadas a la temperatura de 25° C.

Se ha designado a la constante del equilibrio del amoníaco por  $K_b$ , con una b como subíndice por ser b la letra inicial de la palabra base; las constantes de los equilibrios de los ácidos se designa por  $K_a$ , con el subíndice a letra inicial de la palabra ácido, y las constantes de los equilibrios de las sales se designan por  $K_{ps}$ , teniendo como subíndices a las letras p y s que son las letras iniciales de las palabras **producto de solubilidad**, aunque esta denominación se emplea solo cuando las sales sean poco

**solubles y fuertemente ionizables;** si las sales no cumplen con estas últimas condiciones, las constantes de sus equilibrios pueden designarse por  $K_s$ .

### 3ª forma. Solutos débilmente solubles y débilmente ionizables

El ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , es débilmente soluble y débilmente ionizable en el agua; el agua admite en solución pequeñas cantidades del ácido acético y, de esas pequeñas cantidades, unas moléculas están ionizadas y otras moléculas no están ionizadas, **estableciéndose un equilibrio entre las moléculas ionizadas y las moléculas no ionizadas;** el equilibrio es:

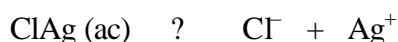


y para calcular las concentraciones de los iones tiene que ser planteada la constante del equilibrio, que es:

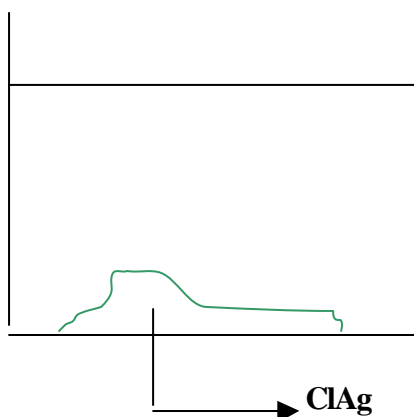
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

### 4ª forma. Solutos débilmente solubles y fuertemente ionizables

El cloruro de plata,  $\text{ClAg}$ , es una sal de la que, el agua, admite en solución muy pequeñas cantidades, pero todas las moléculas disueltas están ionizadas por ser un soluto fuertemente ionizable, ionizándose así:



Analicemos el proceso de la ionización de este tipo de solutos; para ello, en un recipiente que contiene agua, echemos exceso de  $\text{ClAg}$  pulverizado; el cloruro de plata se va al fondo del recipiente como indica este esquema:



**El proceso de la ionización** comienza con el “paso” de moléculas  $\text{ClAg}$  sólidas a moléculas  $\text{ClAg}$  en solución, según esta reacción:



pero las moléculas  $\text{ClAg}(\text{ac})$  **rápidamente se ionizan** según esta otra reacción:



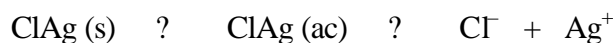
y al desaparecer las moléculas  $\text{ClAg (ac)}$  (**que rápidamente se han ionizado**), sigue produciéndose la reacción (1); el proceso continúa hasta que llega un momento en el que, el número de iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ag}^+$ , alcanza una cifra tal que puedan unirse y reaccionar así:



Como el cloruro de plata es poco soluble en el agua, las moléculas  $\text{ClAg (ac)}$  también pueden pasar al estado sólido, de acuerdo con esta otra reacción:



Cuando la reacción (1) se produzca el mismo número de veces que la reacción (4), y la reacción (2) el mismo número de veces que la reacción (3), **se ha establecido el estado de equilibrio**; el equilibrio completo es:



y el equilibrio simplificado es:



y para calcular las concentraciones de los iones tiene que plantearse la constante del equilibrio, **que no es esta:**

$$K = \frac{[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+]}{[\text{ClAg (s)}]}$$

**porque las concentraciones de los sólidos son constantes;** es esta otra:

$$K_{ps} = [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+]$$

Bien, pues se ha llegado a lo que se aludía antes, al analizar la 2ª forma del capítulo, sobre el **producto de solubilidad**; la constante de los equilibrios de las sales poco solubles y fuertemente ionizables se denomina **producto de solubilidad**, porque la constante es igual al producto de las concentraciones de los iones, **cuando los iones han alcanzado su máxima solubilidad**.

## **ACLARACIONES SOBRE EL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD**

Supongamos que el producto de solubilidad del cloruro de plata, a 25° C, es  $10^{-12}$ ; si se disuelve cloruro de plata en agua hasta conseguir una solución saturada, las concentraciones de los iones cloruros y de los iones de la plata han de cumplir esta relación:

$$[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = K_{ps} = 10^{-12} \quad (1)$$

pero como, de acuerdo con la reacción (2) del capítulo anterior, por cada ión  $\text{Cl}^-$  que se forme se forma al mismo tiempo un ión  $\text{Ag}^+$ , **sus concentraciones serán iguales**; quiere decirse que en la expresión (1) se puede sustituir la concentración del ión  $\text{Cl}^-$  por la concentración del ión  $\text{Ag}^+$ , ya que son iguales; hagámoslo:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]^2 = 10^{-12}$$

de donde:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

El cálculo de las concentraciones, en el caso de una solución saturada de una sal débilmente soluble y fuertemente ionizable es, como se ha comprobado, muy fácil.

Ahora vamos a suponer que añadimos, a 1 litro de agua y también a  $25^\circ \text{C}$ ,  $10^{-10}$  moles de cloruro de plata que es una cantidad muy pequeña. El  $\text{ClAg}$  se ionizará totalmente generando  $10^{-10}$  moles de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $10^{-10}$  moles de los iones  $\text{Ag}^+$ ; como la solución se ha realizado en 1 litro de agua, las concentraciones de los iones serán:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 10^{-10} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Al efectuar el producto de estas 2 concentraciones, se tiene:

$$[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = 10^{-10} \cdot 10^{-10} = 10^{-20}$$

o sea, una cifra muy inferior a  $10^{-12}$  que es el valor del producto de solubilidad a  $25^\circ \text{C}$ ; ocurre esto porque la solución que se ha analizado no está saturada; **se aclara que se ha hecho este cálculo solamente para demostrar que la constante llamada producto de solubilidad solo puede ser aplicada a las soluciones saturadas.**

Analicemos otro caso; supóngase que tenemos a  $25^\circ \text{C}$  una solución acuosa 0'1 molar de cloruro sódico; el  $\text{ClNa}$  es una sal fuertemente soluble y fuertemente ionizable por lo que se ionizará totalmente según la reacción:



siendo iguales las concentraciones de los 2 iones, e iguales a 0'1 moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ ; si a esta solución se le añaden iones  $\text{Ag}^+$ , ¿qué concentración de iones  $\text{Ag}^+$  admite?; como la concentración de los iones del cloro es fija e igual a 0'1, la cantidad de los iones de la plata estará limitada por el producto de solubilidad del  $\text{ClAg}$ , que sabemos que es igual a  $10^{-12}$ ; por tanto ha de cumplirse la igualdad:

$$[\text{Ag}^+] \cdot 0'1 = K_{ps} = 10^{-12}$$

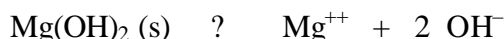
de donde:

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-11} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y si la concentración de los iones de la plata supera a esta última cifra, comienza a precipitar cloruro de plata, **ya que la solución está saturada de cloruro de plata**; quiere decirse que las concentraciones de los iones del cloro y de la plata pueden ser

distintas, **aunque siempre cumpliendo con la constante del producto de solubilidad del cloruro de la plata a la temperatura del experimento.**

Aún cuando la relación del producto de solubilidad se utiliza normalmente para las sales poco solubles, hay algunas bases a las que también se les puede aplicar el concepto del producto de solubilidad; **son bases poco solubles y totalmente ionizadas**, por ejemplo el hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , o el hidróxido de cinc,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; si se vierte, en un recipiente que contenga agua, hidróxido de magnesio en exceso (**para que quede hidróxido de magnesio, sólido, en el fondo del recipiente**) se consigue una solución saturada del hidróxido de magnesio ionizada totalmente así:



y como prácticamente no hay moléculas  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  disueltas, su constante de equilibrio es un producto de solubilidad, cuya expresión es:

$$[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K_{\text{ps}}$$

## AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

En el agua pura siempre existen iones hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , e iones hidroxilo,  $\text{OH}^-$ ; estos iones están en equilibrio con las moléculas del agua, según la reacción que sigue:



La constante de equilibrio, del equilibrio (1), como la concentración del agua es constante, tiene a 25° C el valor que sigue:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (2)$$

El subíndice w, de la constante K, procede de la palabra inglesa water, que significa agua.

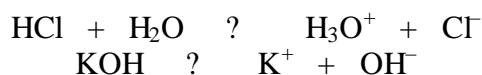
Como en el agua pura, según la reacción (1), por cada ión hidronio que se genere se forma, al mismo tiempo, un ión hidroxilo, sus concentraciones serán iguales por lo que si, en la igualdad (2), sustituimos una de las 2 concentraciones por la otra concentración, resulta:

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14}$$

de donde:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y, además, **sean cuales sean las concentraciones de los iones hidronios y de los iones hidroxilos, siempre han de cumplir con la igualdad (2)**; por ejemplo, si mezclamos una solución acuosa 0'1 molar de un ácido fuerte, como es el ácido clorhídrico con una solución acuosa 0'1 molar de una base fuerte, como es el hidróxido potásico, tanto el ácido como la base están ionizados en su totalidad según las reacciones:



produciéndose unas concentraciones de los iones hidronios y de los iones hidroxilos altas, pero estos 2 iones reaccionan entre sí de la forma:



hasta que las concentraciones de los iones cumplan con la expresión (2) ; por este motivo, la reacción de un ácido con una base originan, como productos, sal (en nuestro ejemplo cloruro potásico) y agua; maticemos: generan como productos sal y agua cuando las concentraciones de los dos, ácido y base, sean iguales.

La constante  $K_w$  se denomina **constante de ionización del agua**.

## MÉTODO A SEGUIR PARA CALCULAR LAS CONCENTRACIONES IÓNICAS

Para resolver un ejemplo práctico del cálculo de las concentraciones de los iones, de un equilibrio iónico en solución acuosa, tenemos que basarnos en las 2 expresiones estudiadas anteriormente:

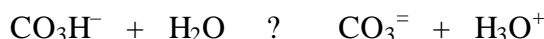
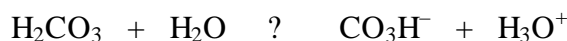
### constantes de los equilibrios y constante de la ionización del agua

Normalmente, estas 2 expresiones **no** suelen ser suficientes para calcular las concentraciones de los iones; si no son suficientes, tenemos que utilizar 2 importantes conceptos: igualación de masas e igualación de cargas; se analizan a continuación.

## IGUALACIÓN DE MASAS

Igualación de masas quiere decir, **sencillamente**, que las masas antes de la ionización son iguales a las masas después de la ionización.

El concepto es lógico y se va a explicar con un ejemplo; disolvamos ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , en agua; el ácido carbónico es un ácido débil, siendo poco soluble y poco ionizable; si el ácido no se ionizara tendría una concentración que vamos a denominar  $[\text{H}_2\text{CO}_3]_0$ , con un cero a modo de subíndice; pero el ácido se ioniza y lo hace según 2 reacciones, **porque la molécula del ácido contiene 2 átomos de hidrógeno**, que son:



Cuando se ha alcanzado el equilibrio, después de las ionizaciones, hay en la solución moléculas  $\text{H}_2\text{CO}_3$  sin ionizar, además de los iones  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{=}$ , **y como todos, tanto las moléculas como los iones, proceden del ácido inicial, la suma de sus**

**concentraciones será igual a la concentración que hubiera tenido el ácido si no se hubiera ionizado;** o sea que se cumple la igualdad:

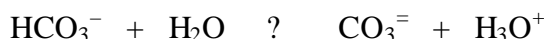
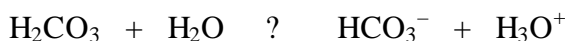
$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

Obsérvese que la igualdad (1) plantea, simplemente, que el número de los moles del grupo  $\text{CO}_3$ , antes de la ionización, es igual al número de los moles de los grupos  $\text{CO}_3$  después de la ionización. La igualdad (1) se denomina **igualación de masas**; también tiene estas otras denominaciones: **igualación de materias, balance de masas y balance de materias.**

## IGUALACIÓN DE CARGAS

La igualación de cargas se basa en que **todas las soluciones son neutras**; esto quiere decir que el número de cargas positivas tiene que ser igual al número de cargas negativas o, lo que es lo mismo, la carga de los iones positivos tiene que ser igual a la carga de los iones negativos.

Para explicar como se igualan las cargas utilizaremos el mismo ejemplo que para la igualación de las masas, o sea las reacciones:



Bien, pues los iones que hay en la solución son  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  (ión bicarbonato) y  $\text{CO}_3^{2-}$  (ión carbonato), además del ión  $\text{OH}^-$  que, aunque no se encuentre entre los iones de las reacciones, siempre hay que tenerlo en cuenta ya que está relacionado con el ión hidronio por la constante de la ionización del agua.

Se ha dicho que, para que la solución sea neutra, las cargas de los iones positivos tienen que ser iguales a las cargas de los iones negativos o, lo que es lo mismo, las concentraciones de los iones positivos tienen que ser iguales a las concentraciones de los iones negativos; igualemos las concentraciones:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

pero, ojo, como cada ión carbonato aporta a la solución 2 cargas negativas, la igualdad (1) es errónea; vamos a razonar por qué; es cierto que la concentración total de los iones hidronios neutraliza a los iones carbonatos, bicarbonatos e hidroxilos; podemos pensar como si parte de los iones hidronios se “encargara” de neutralizar a los iones carbonatos, otra parte de los iones hidronios se “encargara” de neutralizar a los iones bicarbonatos, y la otra parte de los iones hidronios se “encargara” de neutralizar a los iones hidroxilos, o sea que podemos pensar que la totalidad de la concentración de los iones hidronios es posible dividirla en 3 partes, que designaremos así:

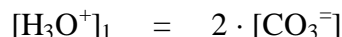
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]_3$$



y que la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$  se “encargara” de neutralizar a la concentración de los iones carbonatos, la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$  se “encargara” de neutralizar a la concentración de los iones bicarbonatos y la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]_3$  se “encargara” de neutralizar a los iones hidroxilos; son correctas estas 2 igualdades:



porque todos los compuestos cuentan con una sola carga, positiva ó negativa, pero por lo que respecta al ión carbonato, como cada ión necesita, para ser neutralizado, 2 iones hidronios, la igualdad correcta es:

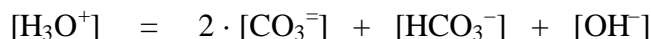


que aclaramos, porque puede generar confusión; **si un ión carbonato necesita, para ser neutralizado, 2 iones hidronios, la concentración de los iones hidronios tiene que ser el doble de la concentración de los iones carbonatos; tiene que haber, por cada ión carbonato, 2 iones hidronios, luego la concentración de los iones hidronios tiene que ser igual al doble de la concentración de los iones carbonatos; creemos que sigue el concepto algo confuso; lo exponemos más claramente:**

**carga del ión carbonato = carga del ión hidronio + carga del ión hidronio**

**y para que existan 2 cargas de los iones hidronios, por cada carga del ión carbonato, la concentración de los iones hidronios tiene que ser el doble de la concentración de los iones carbonatos.**

De acuerdo con lo expuesto, la igualdad (1) correcta es:



Como norma a aplicar de una manera generalizada, en la igualación de las cargas, se afirma que **si un ión tiene más de una carga (positiva ó negativa), su concentración tiene que estar multiplicada por un número que sea igual al número de las cargas del ión;** si se igualan cargas en una solución acuosa del hidróxido de aluminio, cuya reacción es:



como también existe el ión  $\text{H}_3\text{O}^+$ , la igualación sería la siguiente:



A la igualación de las cargas también se la llama **balance de cargas**.

Antes de comenzar a resolver problemas de cálculos de las concentraciones, interesa que el alumno tenga en cuenta **unas normas generales que ayudan a simplificar las operaciones que, en algunos casos, son muy complicadas.**

Una de las normas es que cuando se encuentran sumando, ó restando, 2 potencias del número 10 (positivas ó negativas), si la diferencia entre los exponentes es **3, o más de 3**, puede ser despreciado el número más pequeño; por ejemplo:

$$10^7 + 10^4 \sim 10^7$$

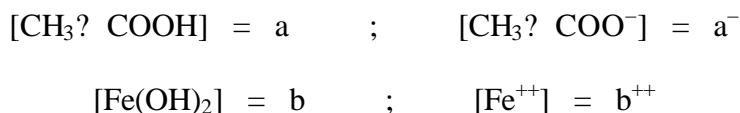
$$10^7 - 10^4 \sim 10^7$$

$$10^{-7} + 10^{-4} \sim 10^{-4}$$

$$10^{-7} - 10^{-4} \sim -10^{-4}$$

debe el alumno de hacer operaciones para comprobar que son correctas las despreciaciones realizadas.

Otra norma que facilita las operaciones es sustituir las concentraciones por letras; lo lógico es utilizar la letra a para los ácidos, la letra b para las bases y la letra s para las sales; utilizar, por ejemplo, igualdades como estas:



La concentración del ión hidronio se designará por una x porque suele ser la incógnita a despejar; la concentración del ión hidroxilo se deduce de la igualdad:

$$x \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

o sea:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{x} = K_w \cdot x^{-1}$$

## PROBLEMAS

**Ejemplo 1.-** Se disuelven 30 grs. de ácido clorhídrico en 20 litros de agua. Calcular la concentración de todos los iones de la solución, suponiendo que el volumen sigue siendo de 20 litros. El HCl es un ácido fuerte y se ioniza totalmente.

Como el peso molecular del HCl es 36'5 el número de moles que hay en la solución será:

$$\text{moles de HCl} = \frac{30}{36'5} = 0'822 \text{ moles}$$

O sea, tenemos 0'822 moles disueltos en 20 litros de solución, luego la concentración del ácido será:

$$[\text{HCl}] = \frac{0'822}{20} = 4'11 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

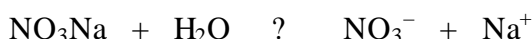
y como todo el HCl está ionizado, la concentración acabada de calcular es la concentración del ión cloruro, y también la concentración del ión hidronio, porque la concentración del ión hidronio procedente de la autoionización del agua,  $10^{-7}$ , puede

despreciarse al sumarla a  $4'11 \cdot 10^{-2}$ ; queda por calcular la concentración del ión hidroxilo, que es:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{4'11 \cdot 10^{-2}} = 2'43 \cdot 10^{-13} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 2.-** En 3 litros, de una solución acuosa, hay 50 gramos de nitrato sódico. Calcular la concentración de todos los iones, sabiendo que el nitrato sódico es una sal fuerte, totalmente ionizada.

El nitrato sódico se ioniza así:



Es habitual introducir la molécula del agua entre los reaccionantes, porque así se aclara que la ionización se efectúa en medio acuoso.

Para conocer los moles de nitrato sódico que hay en la solución tenemos, antes, que saber su peso molecular; **todos los pesos moleculares se calculan sumando los pesos atómicos de sus átomos, y los pesos atómicos están incluidos en cualquier tabla periódica**; quiere decirse que el cálculo es fácil, pero en este caso lo vamos a desarrollar entero:

$$14 \text{ (del N)} + 3 \cdot 16 \text{ (de los 3 oxígenos)} + 23 \text{ (del Na)} = 85$$

Bien, pues dividiendo los gramos (o sea el peso) por el peso molecular se consiguen los moles; los moles de nitrato sódico que hay en la solución son 0'588 ; pero estos son los moles que hay en 3 litros de la solución; los moles que hay en 1 litro, **que es la concentración**, serán:

$$[\text{NO}_3\text{Na}] = \frac{0'588}{3} = 1'96 \cdot 10^{-1} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

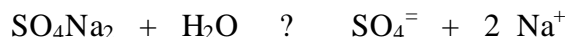
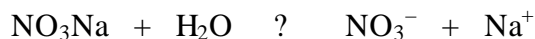
y esta es la concentración de los iones nitratos y de los iones del sodio porque el nitrato sódico está totalmente ionizado, no existiendo molécula alguna de nitrato sódico en la solución; quedan 2 iones: el ión hidronio y el ión hidroxilo; **sus concentraciones serán las de todas las soluciones neutras**:  $10^{-7}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$  ; por supuesto las 2 iguales.

Notas aclaratorias: **cuando el enunciado de un problema solo indique la palabra solución, ha de entenderse que se trata de una solución acuosa, y cuando el enunciado de un problema no indique que exista equilibrio ó producto de solubilidad, ha de entenderse que la ionización es total.**

**Ejemplo 3.-** En 5 litros, de una solución, hay 50 gramos de nitrato sódico y 50 gramos de sulfato sódico. Calcular las concentraciones de todos los iones.

Las concentraciones de los iones del agua son conocidas, **porque la solución es neutra.**

Las 2 sales se ionizan totalmente así:



Calculemos primeramente los moles que hay en 50 gramos del nitrato y en 50 gramos del sulfato; el peso molecular del nitrato sódico es 85, y el peso molecular del sulfato sódico es 142. Dividiendo los pesos por los pesos moleculares se consiguen los moles, que son:

$$0'588 \text{ moles de } \text{NO}_3\text{Na} \text{ y}$$

$$0'352 \text{ moles de } \text{SO}_4\text{Na}_2$$

pero estos moles están ocupando un volumen de 5 litros, luego hay que dividir los moles por 5 para conseguir las concentraciones; hagámoslo:

$$[\text{NO}_3\text{Na}] = 1'176 \cdot 10^{-1} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4\text{Na}_2] = 7'04 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y estas son, precisamente, las concentraciones de los iones nitrato y sulfato; por lo que respecta al ión del sodio, y dado que procede de las 2 sales, habrá que sumar las concentraciones de las 2 sales, pero como cada molécula de sulfato genera 2 iones  $\text{Na}^+$ , la concentración del sulfato se multiplicará por 2, o sea:

$$[\text{Na}^+] = 1'176 \cdot 10^{-1} + 2 \cdot 7'04 \cdot 10^{-2} = 2'584 \cdot 10^{-1} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 4.-** En una solución 0'2 molar del ácido acético, calcular la concentración del ión  $\text{H}_3\text{O}^+$ , sabiendo que la constante de ionización del ácido es  $K_a = 1'8 \cdot 10^{-5}$ .

El ácido acético se ioniza según la reacción:



y la fórmula de su constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1'8 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

Vamos a prescindir de la concentración de los iones hidronios procedentes de la autoionización del agua (**al final confirmaremos si ha sido correcta esta decisión**); si designamos por  $x$  a la concentración de los iones hidronios generados por el ácido, también valdrá  $x$  la concentración de los iones acetatos porque, según el equilibrio (1), son iguales. Además, si la concentración del ácido es, de acuerdo con el enunciado, 0'2, al ionizarse  $x$  moles del ácido su concentración se reducirá a  $0'2 - x$ ; **lo que se está haciendo es aplicar una de las normas citadas anteriormente para que las operaciones sean más fáciles**; en efecto, al sustituir los datos que se han elegido en la igualdad (2) queda:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0'2 - x} = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

y de esta última igualdad, “muy facilita”, resulta la ecuación:

$$x^2 + 1'8 \cdot 10^{-5} \cdot x - 3'6 \cdot 10^{-6} = 0$$

aún cuando se sepan resolver las ecuaciones de segundo grado, esta va a ser resuelta al completo para explicar un detalle:

$$x = \frac{-18 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{18^2 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 3'6 \cdot 10^{-6}}}{2}$$

**bien, pues el “detalle” es que como  $x$  no puede ser negativa, el signo  $\pm$  que está delante de la raíz cuadrada será sustituido, siempre, por sólo el signo  $+$ .**

Dado que el valor del discriminante es  $1'44 \cdot 10^{-5}$ , la solución al problema es:

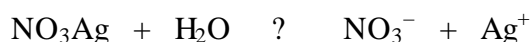
$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1'89 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y este resultado nos confirma que fue correcta la decisión de prescindir de la concentración de los iones hidronios generados por la autoionización del agua ( $10^{-7}$  es despreciable al compararlo con  $10^{-3}$ ).

**Ejemplo 5.-** El producto de solubilidad del  $\text{ClAg}$ , a  $25^\circ \text{C}$ , es  $10^{-12}$ . Calcular la solubilidad del  $\text{ClAg}$  en una solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$   $0'1 \text{ M}$  y en una solución de  $\text{ClNa}$   $0'35 \text{ M}$ ; a la temperatura de  $25^\circ \text{C}$  en los 2 casos.

Del enunciado de problema se deduce que, tanto el nitrato de plata como el cloruro de sodio, están totalmente ionizados. Como no se pide la concentración de los iones, ya que lo que se pide es la solubilidad de una sal, con el método que adoptaremos para resolver este ejercicio se conseguirán cifras aproximadas.

El nitrato de plata está ionizado así:



y en su solución, que es  $0'1$  molar, se vierte cloruro de plata; el problema pregunta qué cantidad de cloruro de plata puede disolverse; como el nitrato de plata está totalmente ionizado, la concentración de los iones  $\text{Ag}^+$  será  $0'1$  molar; apliquemos la fórmula de la constante del producto de solubilidad del  $\text{ClAg}$ :

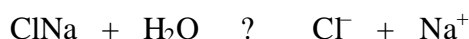
$$[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \cdot 0'1 = K_{ps} = 10^{-12}$$

de donde:

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-11} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y estos son los moles de cloruro de plata que disuelve cada litro de la solución; se advierte que, como el  $\text{ClAg}$  que ha sido disuelto aporta a la solución nuevos iones  $\text{Ag}^+$  que no se han tenido en cuenta, el resultado es aproximado; más adelante se desarrollarán ejemplos en los que se tendrán en cuenta todos los iones.

Pasemos al  $\text{ClNa}$ ; el proceso es análogo al descrito; en una solución de  $\text{ClNa}$   $0,35$  molar se vierte  $\text{ClAg}$ , y hay que deducir qué cantidad de  $\text{ClAg}$  puede disolverse; el  $\text{ClNa}$  está totalmente ionizado de acuerdo con la reacción:



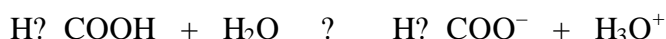
luego la concentración de los iones cloruros será igual a  $0,35$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ ; se añade a la solución  $\text{ClAg}$ , y la cantidad de esta sal que puede disolverse está limitada por su producto de solubilidad; apliquemos la constante de ese producto de solubilidad:

$$[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = 0,35 \cdot [\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}} = 10^{-12}$$

de donde se deduce que la concentración de los iones  $\text{Ag}^+$  es igual a  $2,86 \cdot 10^{-12}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ , y como estos iones proceden de las moléculas de  $\text{ClAg}$  que han podido disolverse, los moles de  $\text{ClAg}$  que ha admitido la solución son, por cada litro de solución,  $2,86 \cdot 10^{-12}$ .

**Ejemplo 6.- Problema a resolver por el alumno.** La constante de ionización del ácido fórmico,  $\text{H}^? \text{COOH}$ , es, a  $25^\circ \text{C}$ ,  $2,1 \cdot 10^{-4}$ . Calcular la concentración de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en una solución  $0,3$  molar del ácido.

El problema se resuelve exactamente igual que el ejemplo 4, y solamente ayudaremos exponiendo la reacción de equilibrio del ácido fórmico:

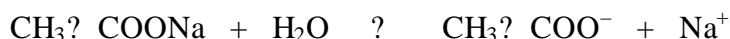
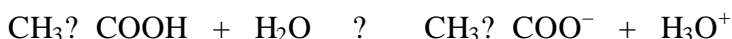


Solución:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,57 \cdot 10^{-2}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$

**Ejemplo 7.-** El ácido acético, a  $25^\circ \text{C}$ , tiene una constante de ionización igual a  $1,76 \cdot 10^{-5}$ . Calcular la concentración de los iones hidronios que hay en una solución acuosa  $0,3 \text{ M}$  del ácido acético y  **$0,2 \text{ M}$  del acetato sódico.**

**¿No se deduce que el acetato sódico se ioniza totalmente?; si el enunciado del problema no cita, de él, constante alguna es que se ioniza totalmente.**

Las 2 reacciones son:



Para simplificar, vamos a adoptar las nomenclaturas que se indicaron en **las normas** y que, ahora, se repiten: a la concentración del ácido la denominaremos  $\underline{a}$ , a la concentración del ión acetato la denominaremos  $\underline{a}^-$  y a la concentración del ión hidronio la denominaremos  $\underline{x}$ ; la constante de equilibrio del ácido será:

$$K_a = \frac{x \cdot \underline{a}^-}{\underline{a}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

pero **ojo** con el término  $a^-$  porque hay que contar con el ión acetato procedente del acetato sódico; **además, y este concepto es muy importante: el ión  $a^-$  desplaza al equilibrio del ácido acético en este sentido** ? ; quiere decirse que tenemos una sola ecuación y 3 incógnitas, luego se han de plantear las igualaciones de masas y las igualaciones de cargas.

Al igualar las masas **no debe de caerse en el error** de igualar las masas del ácido por un lado, y por otro lado igualar las masas de la sal, como podría ocurrir si se plantearan estas 2 igualaciones de masas:

$$\text{para el ácido: } 0'3 = a + a^- \quad (1)$$

$$\text{para la sal: } 0'2 = a^-$$

porque solamente **existe una** concentración acuosa del ión acetato y, además, la igualdad (1) es falsa, porque la concentración  $a^-$  es mayor que la que pueda deducirse de ella, ya que la mayor parte de los iones acetatos proceden de la sal.

Planteemos la ecuación de la igualación de las masas considerando la totalidad de las masas “acetatos”, la del ácido que es 0'3 M más la de la sal que es 0'2 M, es decir 0'5 M en total:

$$0'5 = a + a^- \quad (2)$$

Pasemos a la igualación de cargas; los iones con cargas positivas son el ión hidronio de concentración  $x$  y el ión  $Na^+$  cuya concentración, como el acetato sódico se ioniza totalmente, es 0'2 moles · litro<sup>-1</sup>; los iones con cargas negativas son el ión acetato, de concentración  $a^-$  y el ión  $OH^-$  cuya concentración se ha denominado  $K_w \cdot x^{-1}$ ; igualemos concentraciones “positivas” a concentraciones “negativas”:

$$x + 0'2 = a^- + K_w \cdot x^{-1} \quad (3)$$

Bien, pues las igualdades (1), (2) y (3) forman un sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas de las que, eliminando  $a$  y  $a^-$ , se consigue una ecuación con  $x$  como única incógnita; interesa que el alumno realice estas operaciones algebraicas, **para que adquiera “soltura” en las operaciones**; la ecuación que se consiga tiene que ser (después de haber despreciado al término independiente, ya que se puede despreciar):

$$x^2 + 0'2 \cdot x - 5'28 \cdot 10^{-6} = 0$$

pero al resolver esta ecuación se comprobará que su discriminante es  $4 \cdot 10^{-2} + 21'12 \cdot 10^{-6}$  y se dijo que, como la diferencia entre los exponentes de las 2 potencias de 10 del discriminante es 4, **se puede despreciar al sumando más pequeño; esta norma se aplica para simplificar operaciones**; sin embargo, **no siempre se pueden despreciar las cifras pequeñas**, ¿cómo averiguamos cuando se pueden despreciar las cifras pequeñas?; no hay que averiguarlo, porque el resultado del problema lo indica; en efecto, si despreciamos el sumando pequeño del discriminante, resulta para  $x$  el valor cero; por tanto, hay que calcular el discriminante en su totalidad resultando ser igual a  $400'2112 \cdot 10^{-4}$  y su raíz cuadrada, para facilitar las operaciones, ha de ser expuesta así:

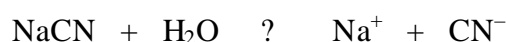
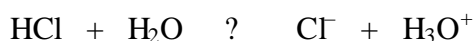
$$0.2 + 5.279 \cdot 10^{-5}$$

Resultado del problema:

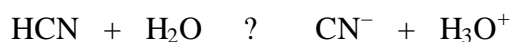
$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.64 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 8.-** A 1 litro de una solución 0.1 M del ácido clorhídrico, HCl, se le añaden 30 grs. de cianuro sódico, CNNa; todo a 25° C. Suponiendo que el volumen sigue siendo de 1 litro, calcular las concentraciones de todos los iones, sabiendo que la constante de equilibrio del ácido cianhídrico es  $7.25 \cdot 10^{-10}$ .

Las reacciones de ionización (ionizaciones totales) son:



pero, de acuerdo con el enunciado del problema, el ácido cianhídrico, HCN, es un ácido muy débil; al tener la solución gran cantidad de iones cianuros y gran cantidad de iones hidronios, estos iones reaccionarán entre sí generando ácido cianhídrico; no obstante, **para aplicar la constante de equilibrio del ácido, su reacción debe de ser expuesta en el sentido en el que se ioniza el ácido, o sea en el sentido que sigue:**



y continuando con las nomenclaturas conocidas de problemas anteriores, ya tenemos la primera igualdad, que es:

$$K_a = 7.25 \cdot 10^{-10} = \frac{a^- \cdot x}{a} \quad (1)$$

Como contamos con 1 ecuación y con 3 incógnitas, necesitaremos igualar masas y, también, igualar cargas. Comencemos averiguando cuantos moles hay de NaCN; dividiendo los 30 gramos del NaCN por su peso molecular, que es 49, resultan 0.61 moles de NaCN; esta cifra nos va a servir para 2 cosas: para saber que la concentración del ión  $\text{Na}^+$  es igual a 0.61 moles  $\cdot$  litro $^{-1}$  (**recuérdese que el cianuro sódico está totalmente ionizado**) y para deducir la igualación de masas porque, **como el “cianuro” está repartido entre el ácido cianhídrico y el ión cianuro**, se verificará:

$$0.61 = a + a^- \quad (2)$$

Pasemos a la igualación de cargas; téngase en cuenta que, como el HCl está totalmente ionizado, la concentración del ión  $\text{Cl}^-$  será igual a 0.1 moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ ; igualemos cargas positivas a cargas negativas:

$$x + 0.61 = 0.1 + a^- + K_w \cdot x^{-1} \quad (3)$$

y las ecuaciones (1), (2) y (3) forman un sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas; al resolver el sistema de ecuaciones, efectuando las simplificaciones necesarias, llegaremos a la ecuación que sigue:



$$x^3 + 0'51 \cdot x^2 - 7'25 \cdot 10^{-11} \cdot x - 7'25 \cdot 10^{-24} = 0 \quad (4)$$

en la que no se puede despreciar el término independiente porque, si se desprecia y, posteriormente, se divide la ecuación por  $x$  y se resuelve la ecuación de segundo grado resultante, nos encontraremos con que la solución es básica; y, ¿qué pasa si la solución es básica?; pues ocurre que, por ejemplo,  $x^3$  es más pequeño que el término independiente, o sea que no se puede eliminar al término independiente y la ecuación a resolver es de tercer grado. **Para resolver las ecuaciones de tercer grado, y también las ecuaciones de grado superior al tercero, existen 2 métodos: por tanteos y mediante una representación gráfica**; alguna vez será utilizado en este texto el método de tanteos, y ninguna vez la representación gráfica porque es enormemente laboriosa.

Habitualmente va a ser utilizado **un tercer método de resolver ecuaciones de grado superior al segundo**, mucho más sencillo que los 2 acabados de citar, aunque menos exacto; es menos exacto pero su exactitud es suficiente. Este método sencillo va a ser denominado **método de los “términos influyentes”**, y se va a explicar utilizándolo para resolver la ecuación de tercer grado que, en este problema, se ha planteado.

El método de los “términos influyentes” consiste en **dar valores a  $x$ , sustituir esos valores de  $x$  en la ecuación y deducir qué términos, de los 4 que integran la ecuación, son los mayores cuando la expresión cambia de signo**; como la solución, del problema que se está resolviendo, es básica, interesa dar a  $x$  los valores que siguen:  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$ , ... ; **“poniendo” estos valores de  $x$  en la ecuación (4)**, se obtienen distintas cantidades que, seguidamente, analizaremos; **comencemos dando a  $x$  el valor  $10^{-9}$** ; al sustituir este valor de  $x$  en la ecuación (4) se tiene:

$$10^{-27} + 0'51 \cdot 10^{-18} - 7'25 \cdot 10^{-20} - 7'25 \cdot 10^{-24}$$

que es una expresión **positiva** debido al segundo término, que es el mayor; sigamos con el siguiente valor de  $x$  ( $= 10^{-10}$ ) que, al sustituirlo en la igualdad (4), se tiene:

$$10^{-30} + 0'51 \cdot 10^{-20} - 7'25 \cdot 10^{-21} - 7'25 \cdot 10^{-24} \quad (5)$$

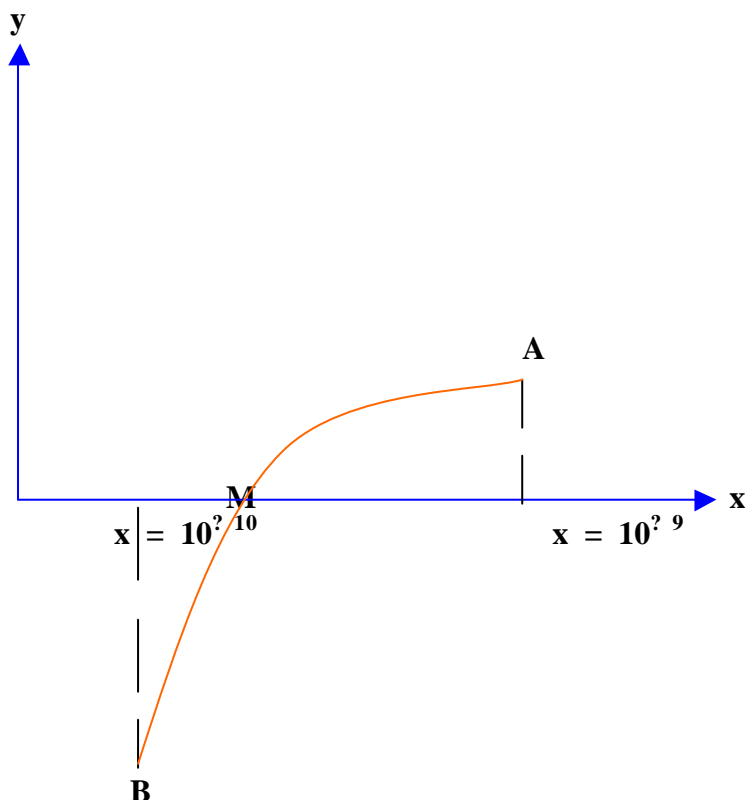
en la que los 2 términos mayores son el segundo y el tercero; operemos con ellos:

$$0'51 \cdot 10^{-20} - 7'25 \cdot 10^{-21} = 5'1 \cdot 10^{-21} - 7'25 \cdot 10^{-21} = -2'15 \cdot 10^{-21}$$

y como la cifra que resulta, al operar con los 2 términos mayores, es negativa, la expresión (5) es **negativa, luego se ha conseguido ya el cambio de signo**; para  $x = 10^{-9}$  la ecuación es **positiva**, y para  $x = 10^{-10}$  la ecuación es **negativa**; esto quiere decir que  $x$  está comprendido entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$ . En efecto, si se representa gráficamente la función:

$$y = x^3 + 0'51 \cdot x^2 - 7'25 \cdot 10^{-11} \cdot x - 7'25 \cdot 10^{-24} \quad (6)$$

y, para  $x = 10^{-9}$ , el valor de  $y$  es **positivo**, al representar en unos ejes cartesianos la curva (6), se está aclarando (se está diciendo) que la curva pasa por un punto, **cuya abscisa y cuya ordenada tengan unos valores, de  $\underline{x}$  y de  $\underline{y}$** , tales como el del punto A de la siguiente figura:



y si, para  $x = 10^{-10}$ , el valor de  $\underline{y}$  es **negativo**, el punto que corresponde a estos valores de  $\underline{x}$  y de  $\underline{y}$ , será un punto tal como el B de la figura anterior; como la curva es continua, al pasar de B a A tiene que cortar al eje de las equis en un punto, por ejemplo en el punto M; en este punto M, dado que el valor de  $\underline{y}$  es cero, el valor de la ecuación que se está resolviendo será cero; quiere decirse que el valor de  $\underline{x}$  correspondiente al punto M es la solución de la ecuación (6); por tanto,  $\underline{x}$  está comprendido entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$ .

Aclarado lo anterior, se explica en qué consiste el método de los “términos influyentes”; consiste en deducir qué términos son **los que han influido** cuando la ecuación cambia de signo; obsérvese que, en la ecuación que se está resolviendo, los términos primero y cuarto no “han contado” para nada; los términos que **influyeron en el cambio de signo** fueron el segundo y el tercero; **el método de los “términos influyentes” dice que si se igualan a cero estos 2 términos, el segundo y el tercero, se consigue una ecuación que, al resolverla, se deduce de ella un valor de  $\underline{x}$  suficientemente aproximado**; hagámoslo:

$$0,51 \cdot x^2 - 7,25 \cdot 10^{-11} \cdot x = 0$$

bien, pues dividiendo esta ecuación por  $x$  y despejando la  $x$  resulta:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,42 \cdot 10^{-10} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Conocida la concentración del ión hidronio, el cálculo de las demás concentraciones es muy fácil; de la igualdad (3) se deduce:

$$a^- = [\text{CN}^-] = 0,50993 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

De la igualdad (2) se deduce:

$$a = [\text{HCN}] = 0'10007 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Dado que las concentraciones de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  son conocidas desde el principio, solo queda por calcular la concentración del ión  $\text{OH}^-$ ; se consigue, a partir del producto iónico del agua, así:

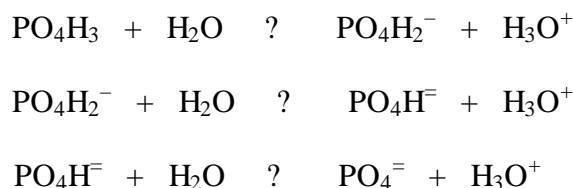
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1'42 \cdot 10^{-10}} = 7'04 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 9.-** Se disuelven 10 gramos del ácido fosfórico en 393  $\text{cm}^3$  de agua, obteniéndose 400  $\text{cm}^3$  de solución. La operación se realiza a 25° C y, a esta temperatura, las constantes de las ionizaciones del ácido fosfórico son:

$$\begin{aligned} K_1 &= 7'1 \cdot 10^{-3} \\ K_2 &= 6'3 \cdot 10^{-8} \\ K_3 &= 4'5 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

Calcular la concentración de los iones hidronios.

Las reacciones de ionización del ácido fosfórico son 3 ; estas:



porque **los ácidos que cuentan en su molécula con más de 1 átomo de hidrógeno**, y que también se denominan **poliácidos**, tienen tantas reacciones de ionización como átomos de hidrógeno contenga su molécula; cada reacción de ionización implica un equilibrio y las constantes de los equilibrios de cada reacción son las  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  que cita el enunciado del problema;  $K_1$  es la constante de la primera reacción,  $K_2$  la constante de la segunda y  $K_3$  la constante de la tercera reacción.

Aclarado lo anterior, deduzcamos la molaridad de la solución; el enunciado del problema dice que en la solución hay 10 gramos del ácido fosfórico; como el peso molecular del ácido fosfórico es 98, en la solución hay 0'102 moles del ácido, pero esta no es la molaridad porque los 0'102 moles están contenidos en un volumen de 400  $\text{cm}^3$ ; para deducir la molaridad hay que hacer esto:

$$\begin{aligned} \text{si en } 400 \text{ cm}^3 &\text{ hay } 0'102 \text{ moles} \\ \text{en } 1.000 \text{ cm}^3 &\text{ habrá } y \text{ moles} \end{aligned}$$

de donde:

$$y = 0'255 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Exponiendo las 3 fórmulas de las 3 constantes de los equilibrios se obtienen 3 ecuaciones; las exponamos con las nomenclaturas simplificadas de los ácidos:

$$\frac{a^{-} \cdot x}{a} = 7'1 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{a^{-} \cdot x}{a^{-}} = 6'3 \cdot 10^{-8}$$

$$\frac{a^{\equiv} \cdot x}{a^{\equiv}} = 4'5 \cdot 10^{-13}$$

**Las incógnitas son 5** ; igualemos masas ; igualemos la concentración total del ácido fosfórico a las distintas concentraciones simplificadas mediante “aes”:

$$0'255 = a + a^{-} + a^{\equiv} + a^{\equiv}$$

que es la cuarta ecuación; la quinta ecuación se consigue igualando cargas pero, ojo, sin olvidar que cada ión de  $a^{\equiv}$  tiene 2 cargas negativas, y que cada ión de  $a^{\equiv}$  tiene 3 cargas negativas; como el único ión positivo es el ión hidronio, la igualación de cargas origina la siguiente ecuación:

$$x = a^{-} + 2 \cdot a^{\equiv} + 3 \cdot a^{\equiv} + K_w \cdot x^{-1}$$

El sistema a resolver es complicado, pero es puramente algebraico; hay que eliminar incógnitas (**es de interés el que realice las eliminaciones el alumno, para que se “suelte” en los cálculos**) hasta quedarnos con  $x$  como única incógnita, siendo muy importante el despreciar los números inferiores cuando estén sumando, ó restando, a números superiores (**como se explicó, la “despreciación” se efectúa cuando la diferencia entre los exponentes de las potencias de 10 sea igual ó superior a 3**); la ecuación resultante es:

$$x^4 + 7'1 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 1'81 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 2'28 \cdot 10^{-10} \cdot x - 4'473 \cdot 10^{-24} = 0$$

Resolvamos la ecuación por el método de “los términos influyentes”; como la solución es ácida, se darán a  $x$  los valores  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ , ..., hasta conseguir que las expresiones que vayan resultando cambien de signo (**de positiva a negativa ó de negativa a positiva**); después de ensayar valores llegamos a la conclusión de que para  $x = 10^{-2}$  la expresión que resulta es:

$$10^{-8} + 7'1 \cdot 10^{-9} ? \quad 1'81 \cdot 10^{-7} ? \quad 2'28 \cdot 10^{-12} ? \quad 4'473 \cdot 10^{-24}$$

que es **negativa**, siendo “los términos influyentes” el primero, el segundo y el tercero; ensayemos ahora  $x = 10^{-1}$ :

$$10^{-4} + 7'1 \cdot 10^{-6} - 1'81 \cdot 10^{-5} - 2'28 \cdot 10^{-11} - 4'473 \cdot 10^{-24}$$

expresión que es **positiva** y los “términos influyentes” siguen siendo los mismos, el primero, el segundo y el tercero; por consiguiente,  $x$  está comprendida entre  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$ ; igualemos a cero los “términos influyentes”:

$$x^4 + 7'1 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 1'81 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 = 0$$

y al dividir esta ecuación por  $x^2$  y resolver la ecuación de segundo grado resultante, se tiene:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3'9 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 10.- Problema a resolver por el alumno.** Siendo:

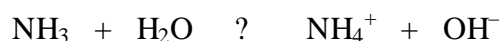
$$\begin{aligned} K_1 &= 7'1 \cdot 10^{-3} \text{ y} \\ K_2 &= 6'3 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

las constantes de los **equilibrios de un diácido a 25° C**, y siendo la concentración del ácido igual a 0'255 M, hallar la concentración de los iones hidronios.

Este problema es análogo al anterior, y la palabra diácido quiere decir que la molécula del ácido tiene 2 átomos de hidrógeno. La solución al problema es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3'9 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 11.-** El amoníaco disuelto en el agua reacciona así:



y la base generada es de naturaleza débil, siendo su constante de equilibrio  $1'8 \cdot 10^{-5}$  a 25° C; calcular las concentraciones de todos los iones en una solución 0'1 M del amoníaco.

El problema se puede resolver con las nomenclaturas simplificadas que hemos adoptado, pero en el caso de las **bases** los cálculos se simplifican si se adopta la nomenclatura  $\underline{x}$  para el ión hidroxilo; la nomenclatura del ión hidronio será  $K_w \cdot \bar{x}^{-1}$ . La igualdad de la constante de ionización, con este cambio de nomenclaturas, será:

$$\frac{b^+ \cdot x}{b} = K_b = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

que es una ecuación con 3 incógnitas; la igualación de masas proporciona esta otra ecuación:

$$0'1 = b + b^+ \tag{1}$$

y, la igualación de cargas, esta otra:

$$b^+ + K_w \cdot \bar{x}^{-1} = x \tag{2}$$

La ecuación que resulta, al eliminar incógnitas (**repetimos, hágalo el alumno**) en el sistema de ecuaciones, es:

$$x^3 + 1'8 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 1'8 \cdot 10^{-6} \cdot x = 0$$

que al dividirla por  $x$  y resolver la ecuación de segundo grado resultante, se tiene:

$$x = [\text{OH}^-] = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

El enunciado del problema pide las concentraciones de todos los iones; la del ión hidronio es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w \cdot x^{-1} = 7,4 \cdot 10^{-12} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

La concentración del ión amonio se deduce de la igualdad (2):

$$b^+ = [\text{NH}_4^+] = x - K_w \cdot x^{-1} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Y, por último, la concentración del amoníaco se obtiene de la igualdad (1):

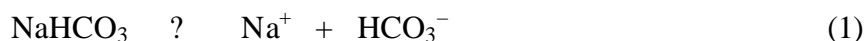
$$b = [\text{NH}_3] = 0,1 - b^+ = 0,09865 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 12.-** Tenemos una solución del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  0,1 M y del  $\text{NaHCO}_3$  (bicarbonato sódico) también 0,1 M. A 25° C, las constantes de ionización del ácido carbónico son:

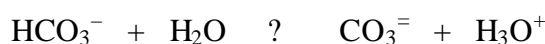
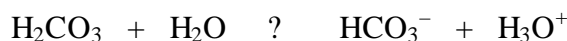
$$\begin{aligned} K_1 &= 4,2 \cdot 10^{-7} \\ K_2 &= 4,8 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Calcular la concentración de los iones hidronios de la solución.

Se deduce, del enunciado del problema, que el bicarbonato sódico se ioniza totalmente así:



Planteemos los 2 equilibrios del ácido carbónico:



bien, pues al formular las constantes de los equilibrios, **de estos 2 equilibrios**, se consiguen 2 ecuaciones que son:

$$\frac{a^- \cdot x}{a} = 4,2 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{a^{2-} \cdot x}{a^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

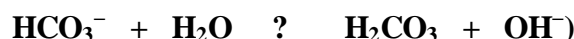
Al exponer la igualación de masas, hay que tener en cuenta que la concentración total de los “carbonatos” es 0,2, porque es la concentración total del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  más la concentración total del  $\text{NaHCO}_3$ ; por tanto:

$$0,2 = a + a^- + a^{2-}$$

Por último, igualemos cargas, teniendo en cuenta que, según la reacción (1), la concentración del ión sodio es 0'1:

$$x + 0'1 = a^- + 2 \cdot a^- + K_w \cdot x^{-1}$$

(la concentración del ión  $\text{HCO}_3^-$  no es igual a 0'1, ya que este ión, al encontrarse en gran cantidad en la solución, reacciona de esta forma:



Resolvamos el sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas, eliminando (**se insiste, hágalo el alumno**) las incógnitas ‘æs’ y, **siempre**, despreciando las cifras menores que se puedan despreciar; la ecuación que resulta es:

$$x^4 + 0'1 \cdot x^3 - 4'2 \cdot 10^{-8} \cdot x^2 - 6'04 \cdot 10^{-18} \cdot x - 2'06 \cdot 10^{-31} = 0$$

Para resolver la ecuación apliquemos el método de los “términos influyentes”, sustituyendo  $x$  por los valores  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ , ...; para  $x = 10^{-7}$  se obtiene:

$$10^{-28} + \underline{0'1 \cdot 10^{-21}} - \underline{4'2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14}} - 6'04 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-7} - 2'06 \cdot 10^{-31}$$

expresión que es **negativa**; los términos influyentes son los subrayados; para  $x = 10^{-6}$  la expresión que se obtiene es:

$$10^{-24} + \underline{0'1 \cdot 10^{-18}} - \underline{4'2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-12}} - 6'04 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-6} - 2'06 \cdot 10^{-31}$$

y ahora la expresión es **positiva, luego ya se ha conseguido lo que se quería**; como los términos influyentes de esta última expresión siguen siendo los subrayados, igualemos a cero los términos segundo y tercero de la ecuación:

$$0'1 \cdot x^3 - 4'2 \cdot 10^{-8} \cdot x^2 = 0$$

y dividiendo por  $x^2$  esta ecuación queda:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4'2 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 13.-** Calcular la concentración de iones de plata de una solución saturada de  $\text{ClAg}$  y de  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$ , sabiendo que sus productos de solubilidad son:

$$\text{del } \text{ClAg}: K_{ps} = [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = 2'8 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{del } \text{CrO}_4\text{Ag}_2: K_{ps} = [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]^2 = 1'9 \cdot 10^{-12}$$

Si tenemos una solución saturada de cloruro de plata en agua pura, conociendo su  $K_{ps}$  se conoce la concentración del ión plata; lo mismo ocurre con una solución saturada de cromato de plata, en agua pura; por consiguiente, puede obtenerse un valor de la concentración del ión  $\text{Ag}^+$  para el cloruro de plata, y otro valor de la concentración del ión  $\text{Ag}^+$  para el cromato de plata, deducidos de sus respectivos productos de solubilidades.

Sin embargo, cuando las dos sales están unidas en la misma solución, **no pueden existir 2 concentraciones del ión  $\text{Ag}^+$  distintas, sino una sola concentración** que llamaremos  $x$ , con lo que los productos de solubilidades anteriores quedarán así:

$$x \cdot [\text{Cl}^-] = 2,8 \cdot 10^{-10}$$

$$x^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,9 \cdot 10^{-12}$$

Contamos con 2 ecuaciones, pero con 3 incógnitas; para conseguir otra ecuación no podemos auxiliarnos de la igualación de masas, porque el enunciado del problema no indica concentraciones de las sales, ya que solamente dice que las soluciones están saturadas; la tercera ecuación ha de deducirse de la igualación de cargas y, en esta igualación, no es necesario que intervengan los iones hidronios ni los iones hidroxilos porque, **al ser la solución neutra**, sus 2 concentraciones son iguales entre sí, e iguales a  $10^{-7}$ ; se sabe que la solución es neutra porque el enunciado no indica que los iones de las sales reaccionen con las moléculas del agua; igualemos cargas:

$$x = [\text{Cl}^-] + 2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Conseguido el sistema de 3 ecuaciones y 3 incógnitas, se va a resolver despejando las concentraciones de los iones cloruros y de los iones cromatos de las 2 primeras ecuaciones, y sustituyendo (**hágalo el alumno**) sus valores en esta última ecuación, con lo que se obtiene:

$$x^3 - 2,8 \cdot 10^{-10} \cdot x - 3,8 \cdot 10^{-12} = 0 \quad (1)$$

Vamos a resolver la ecuación (1) aplicando el método de los “**términos influyentes**”; analizando la ecuación puede deducirse que los valores a ensayar son  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ , ...

Para  $x = 10^{-4}$  la expresión que resulta es:

$$10^{-12} - 2,8 \cdot 10^{-14} - 3,8 \cdot 10^{-12}$$

siendo esta expresión **negativa** por “culpa” del término tercero; ensayemos  $x = 10^{-3}$ :

$$10^{-9} - 2,8 \cdot 10^{-13} - 3,8 \cdot 10^{-12}$$

siendo esta última expresión **positiva** por “culpa” del primer término; quiere decirse que los términos primero y tercero son los que han influido en el cambio del signo negativo al signo positivo, o sea que son los términos influyentes; los igualemos a cero:

$$x^3 - 3,8 \cdot 10^{-12} = 0$$

de donde:

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{3,8 \cdot 10^{-12}} = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

pero este resultado solamente es aproximado, porque el segundo término de la ecuación (1), aunque no sea influyente en el cambio del signo, tiene un valor cercano a los valores de los términos primero y tercero; para conseguir un resultado exacto hay que



utilizar el método de tanteos. El método de tanteos es muy fácil, pero también muy “pesado”; será aplicado en un posterior ejemplo para que el alumno lo conozca.

**Ejemplo 14.- Ejemplo a resolver por el alumno.** Dada una solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  1 M, averiguar su concentración en iones hidronios sabiendo que las constantes de equilibrio del ácido fosfórico son:

$$\begin{aligned} K_1 &= 7'1 \cdot 10^{-3} \\ K_2 &= 6'2 \cdot 10^{-8} \\ K_3 &= 4'5 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

Téngase en cuenta que, debido a la ionización total:



la concentración del ión  $\text{Na}^+$  es 1 molar, pero la del ión  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  **no** es 1 molar, porque este ión, por tener una concentración alta, reacciona con el agua para generar ácido fosfórico.

Solución al problema:  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2'2 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ .

**Ejemplo 15.-** Tenemos 2 litros de una solución de bromato sódico,  $\text{BrO}_3\text{Na}$ , 0'1 M y de fosfato sódico,  $\text{PO}_4\text{Na}_3$ , 0'2 M. Se añade a la solución  $\text{NO}_3\text{Ag}$  sólido y pulverizado, con lo que precipitarían bromato de plata,  $\text{BrO}_3\text{Ag}$ , y fosfato de plata,  $\text{PO}_4\text{Ag}_3$ . El volumen de la solución sigue siendo de 2 litros.

Calcular la cantidad de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  que hay que añadir a la solución para precipitar el fosfato de plata, **sin que precipite nada de bromato de plata**, siendo sus productos de solubilidades estos:

$$\text{del } \text{BrO}_3\text{Ag} \quad K_{ps} = [\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{Ag}^+] = 5'8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{del } \text{PO}_4\text{Ag}_3 \quad K_{ps} = [\text{PO}_4^-] \cdot [\text{Ag}^+]^3 = 1'8 \cdot 10^{-18}$$

Se intuye que las demás sales son muy solubles en el agua. El proceso que describe este problema se denomina **precipitación selectiva**, porque se precipita sólo una sal de las 2 sales disueltas que pueden precipitar.

Empecemos añadiendo, poco a poco, el nitrato de plata a la solución; al principio, con pocos iones  $\text{Ag}^+$ , ninguno de los productos de las concentraciones de los iones alcanzan los valores necesarios para que empiece a precipitar una de las 2 sales; se sigue añadiendo más nitrato de plata y llega un momento, añadiendo muy poco a poco el nitrato de plata, en que una de las 2 sales comienza a precipitar, porque el producto de sus concentraciones se iguala a su producto de solubilidad; calculemos cuales son las concentraciones del ión plata, que se necesitan, para que una y otra sal empiecen a precipitar:

**para el caso del bromato de plata**, como 0'1 es la concentración del ión bromato, se tiene:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{5'8 \cdot 10^{-5}}{[\text{BrO}_3^-]} = \frac{5'8 \cdot 10^{-5}}{0'1} = 5'8 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**para el caso del fosfato de plata**, como 0'2 es la concentración del ión fosfato, se tiene:

$$[\text{Ag}^+]^3 = \frac{1'8 \cdot 10^{-18}}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{1'8 \cdot 10^{-18}}{0'2} = 9 \cdot 10^{-18}$$

de donde:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{9 \cdot 10^{-18}} = 2'085 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

A partir de las cifras anteriores vamos a analizar, fase a fase, la precipitación selectiva.

**primera fase:** el ión plata llega a alcanzar la concentración  $2'085 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ , y empieza a precipitar el fosfato de plata.

**segunda fase:** se sigue añadiendo nitrato de plata a la solución acuosa de las sales, pero la concentración del ión de la plata no crece, porque precipita la plata que se está añadiendo en forma de fosfato de plata.

**tercera fase:** seguimos añadiendo más nitrato de plata, y llega un momento en el que la concentración del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  empieza a disminuir; la concentración inicial del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  es 0'2 M pero, al estar precipitándose en forma de fosfato de plata, su concentración está disminuyendo.

**cuarta fase:** se sigue añadiendo más nitrato de plata, y la concentración del ión  $\text{Ag}^+$  (concentración virtual, porque el ión  $\text{Ag}^+$  no existe ya que se encuentra precipitado en forma de fosfato de plata) crece hasta alcanzar una cifra que se aproxime a  $5'8 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$  aunque sin llegar a ella (que sea, por ejemplo, igual a  $5'8 \cdot 10^{-4} - 10^{-20} \sim 5'8 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ ); ¿cuál es la concentración del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  en ese momento?, la que cumpla con su producto de solubilidad, porque no puede haber en la solución más iones  $\text{PO}_4^{3-}$  que los que admite su  $K_{ps}$ , y que será la que se deduzca de esta igualdad:

$$K_{ps} = [\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{Ag}^+]^3 = [\text{PO}_4^{3-}] \cdot (5'8 \cdot 10^{-4})^3$$

de donde:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{ps}}{(5'8 \cdot 10^{-4})^3} = \frac{1'8 \cdot 10^{-18}}{(5'8 \cdot 10^{-4})^3} = 9'2 \cdot 10^{-9} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

siendo esta concentración del ión fosfato despreciable si se compara con la inicial, que era de  $0'2 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ , o sea que puede decirse que se ha precipitado la totalidad del fosfato. Para calcular la cantidad de iones  $\text{Ag}^+$  precipitados, que es lo que realmente pide el enunciado del problema, ha de tenerse en cuenta que, por cada ión  $\text{PO}_4^{3-}$  que precipite, al mismo tiempo precipitan 3 iones  $\text{Ag}^+$ , luego los moles de los iones  $\text{Ag}^+$  precipitados son  $0'6 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ .

Estos son los moles de plata precipitados por **litro de solución**, pero deben de ser también contabilizados los iones  $\text{Ag}^+$  que están en la solución y que también han sido aportados por el  $\text{NO}_3\text{Ag}$ ; sin embargo, como la concentración de los iones de plata en la solución puede ser del orden de  $5.8 \cdot 10^{-4}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ , esta cifra es despreciable al compararla con 0.6 pero, aún cuando en este problema puedan despreciarse los iones  $\text{Ag}^+$  en solución, hay que tener en cuenta, en otros problemas, **que la plata añadida es igual a la plata precipitada más la plata ionizada y disuelta.**

Concluamos el ejercicio diciendo que, como lo que existen son 2 litros de solución, el número de moles que se han de añadir es el doble de la cifra anterior, es decir:

$$\text{moles del ión } \text{Ag}^+ = \text{moles del } \text{NO}_3\text{Ag} = 2 \cdot 0.6 = 1.2 \text{ moles}$$

La cantidad de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  se puede expresar así, en moles; en el caso de que el problema pidiera la cantidad del nitrato de plata en gramos, multiplicaríamos al peso molecular del nitrato de plata por 1.2.

**Ejemplo 16.-** Se mezclan  $300 \text{ cm}^3$  de una solución de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  0.5 M, con  $400 \text{ cm}^3$  de una solución de  $\text{NaOH}$  0.1 M. Averiguar la concentración de los iones hidronios de la solución final, sabiendo que el volumen de la mezcla es de  $700 \text{ cm}^3$  y que las constantes de ionización del ácido carbónico son:

$$\begin{aligned} K_1 &= 4.2 \cdot 10^{-7} \\ K_2 &= 4.8 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Primeramente calculemos las nuevas molaridades de los 2 solutos en la nueva solución de  $700 \text{ cm}^3$ ; las cantidades, por ejemplo en gramos, de los 2 solutos, antes de mezclar y después de mezclar, son las mismas, luego después de mezclar estarán más diluidos los 2 solutos; para calcular las nuevas molaridades demostremos que **las molaridades son inversamente proporcionales a los volúmenes, cuando se efectúa una dilución como la que indica el problema;** en efecto, los moles que hay en los  $300 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  0.5 M, se deducen planteando esta regla de tres:

$$\begin{aligned} \text{si en } 1.000 \text{ cm}^3 \text{ hay } 0.5 \text{ moles} \\ \text{en } 300 \text{ cm}^3 \text{ habrá } x \text{ moles} \end{aligned}$$

de donde:

$$x = 0.5 \cdot \frac{300}{1.000} \text{ moles}$$

que se diluirán (los  $x$  moles) al ocupar el volumen de  $700 \text{ cm}^3$ ; el número de moles sigue siendo  $x$  pero la molaridad es distinta; llamemos  $y$  a la nueva molaridad; para la solución de  $700 \text{ cm}^3$ , con molaridad  $y$ , planteemos la misma regla de tres:

$$\begin{aligned} \text{si en } 1.000 \text{ cm}^3 \text{ hay } y \text{ moles} \\ \text{en } 700 \text{ cm}^3 \text{ habrá } x \text{ moles} \end{aligned}$$

de donde:

$$x = y \cdot \frac{700}{1.000} \text{ moles}$$

pero  $\underline{x}$  es el mismo en los 2 casos, porque el número de moles no ha variado; al igualar las 2 expresiones que son iguales a  $\underline{x}$ , se tiene:

$$0'5 \cdot \frac{300}{1.000} = y \cdot \frac{700}{1.000} \quad ; \quad 0'5 \cdot 300 = y \cdot 700 \quad (1)$$

La expresión (1) demuestra que **las molaridades son inversamente proporcionales a los volúmenes**; aplicando este concepto, a los 2 solutos, se consiguen las nuevas molaridades; apliquémoslo:

$$\text{para el H}_2\text{CO}_3: \quad 0'5 \cdot \frac{300}{700} = 0'214 \text{ M}$$

$$\text{para el NaOH:} \quad 0'1 \cdot \frac{400}{700} = 0'057 \text{ M}$$

Las cifras acabadas de conseguir son los moles que hay en 1 litro, aunque el volumen de la solución sea de  $700 \text{ cm}^3$ ; por ejemplo, el NaOH está totalmente ionizado así:



bien, pues la concentración del ión  $\text{Na}^+$  es igual a  $0'057 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ ; la concentración del ión hidroxilo **no es igual a  $0'057 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$** , porque reacciona con el ión hidronio.

Planteemos las 2 ecuaciones de las constantes de los equilibrios del  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :

$$\frac{a^- \cdot x}{a} = 4'2 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{a^- \cdot x}{a^-} = 48 \cdot 10^{-11}$$

Fíjense en que aún cuando la solución tenga un volumen de  $700 \text{ cm}^3$  las concentraciones son **siempre los moles que hay en 1 litro**; por ejemplo, la igualación de masas hay que aplicarla a una solución, de la misma concentración que la del problema, pero de volumen igual a 1 litro; igualemos masas aplicando la igualdad al ácido carbónico:

$$0'214 = a + a^- + a^-$$

Por último, igualemos cargas positivas a cargas negativas:

$$0'057 + x = a^- + 2 \cdot a^- + K_w \cdot x^{-1}$$

y ya tenemos el sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas; **no nos cansamos de advertir que es fundamental, para resolver el sistema fácilmente, despreciar las cifras que admiten ser despreciadas**. La ecuación que resulta al resolver el sistema (hágalo el alumno, insistimos) es:

$$x^4 + 5'7 \cdot 10^{-2} \cdot x^3 - 6'6 \cdot 10^{-8} \cdot x^2 - 7'48 \cdot 10^{-18} \cdot x - 20'16 \cdot 10^{-32} = 0$$

Apliquemos, para resolver la ecuación, el método de los “términos influyentes”; debido a que la molaridad del ácido es superior a la molaridad de la base, la solución puede ser ácida y, por ello, vamos a sustituir  $x$  por  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,...; para  $x = 10^{-6}$  resulta:

$$10^{-24} + \underline{5'7 \cdot 10^{-20}} - \underline{6'6 \cdot 10^{-20}} - 7'48 \cdot 10^{-24} - 20'16 \cdot 10^{-32}$$

expresión que es **negativa** siendo los términos subrayados los mayores; probemos con  $x = 10^{-5}$ :

$$10^{-20} + \underline{5'7 \cdot 10^{-17}} - \underline{6'6 \cdot 10^{-18}} - 7'48 \cdot 10^{-23} - 20'16 \cdot 10^{-32}$$

y esta expresión ya es **positiva**, siendo los términos influyentes el segundo y el tercero, o sea los también subrayados; al igualar a cero los términos segundo y tercero de la ecuación, se tiene:

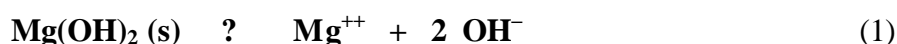
$$5'7 \cdot 10^{-2} \cdot x^3 - 6'6 \cdot 10^{-8} \cdot x^2 = 0$$

y al dividir esta última ecuación por  $x^2$ , y despejar la  $x$  de la ecuación de primer grado resultante, hemos acabado el problema:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1'16 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 17.-** El producto de solubilidad del hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , es  $1'8 \cdot 10^{-11}$ . ¿Cuál es la concentración del ión  $\text{OH}^-$  en una solución saturada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ?

En el capítulo “aclaraciones sobre el producto de solubilidad”, se decía que el hidróxido de magnesio se comporta exactamente igual que una sal poco soluble: todas sus moléculas disueltas están ionizadas; **no hay moléculas  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en la solución, ni siquiera iones  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ , siendo la única reacción del problema la que sigue:**



Puede observarse que si intentáramos calcular la constante de ionización básica,  $K_b$ , a partir de la reacción (1), como si fuera un hidróxido normal, se obtendría una cifra que sería prácticamente igual a infinito, porque apenas existen moléculas  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  disueltas.

Planteemos la ecuación del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1'8 \cdot 10^{-11} \quad (2)$$

El número de iones  $\text{OH}^-$  producidos, al ionizarse las moléculas  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , es el doble que el número de iones  $\text{Mg}^{++}$  o, lo que es lo mismo, el número de iones  $\text{Mg}^{++}$  es igual a la mitad del número de iones  $\text{OH}^-$ ; se cumple, por tanto, la relación:

$$[\text{Mg}^{++}] = \frac{1}{2} \cdot [\text{OH}^-]$$

Sustituyendo este valor de la concentración del ión del magnesio en la igualdad (2), se tiene:

$$\frac{1}{2} \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1'8 \cdot 10^{-11}$$

de donde resulta (interesa que el alumno realice las operaciones):

$$[\text{OH}^-] = 3'29 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Fíjense en que son despreciables los iones hidroxilos procedentes de la autoionización del agua, pero si el producto de solubilidad fuera muy pequeño, por ejemplo del orden de  $10^{-16}$ , habría que contar con los iones hidroxilos que proporciona la autoionización del agua.

**Ejemplo 16.-** A una temperatura determinada, la constante de ionización del ácido acético es  $K_a = 1'5 \cdot 10^{-5}$ . Calcular la molaridad que debe de tener, una solución del ácido acético, para que la concentración de los iones hidronios sea igual a  $6'2 \cdot 10^{-4}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ .

Este problema es el inverso de los que se han resuelto hasta ahora ya que, en este ejemplo, se conoce la concentración y lo que hay que calcular es la molaridad del ácido; **la molaridad del ácido es igual a la suma de los moles no ionizados más los moles ionizados, o sea, lo que se ha designado por  $\underline{a} + \underline{a}^-$  en las nomenclaturas simplificadas adoptadas.**

Planteemos las ecuaciones de siempre, empezando por la de la constante del equilibrio, o sea la constante de ionización del ácido:

$$\frac{\underline{a}^- \cdot x}{\underline{a}} = K_a$$

en la que las incógnitas son  $\underline{a}$  y  $\underline{a}^-$ ; igualemos cargas:

$$\underline{a}^- + K_w \cdot x^{-1} = x$$

ya podemos calcular  $\underline{a}^-$ , porque  $x$ , que es la concentración de los iones hidronios, es conocida; **calcule  $\underline{a}^-$  el estudiante**; su valor es:

$$\underline{a}^- \sim 6'2 \cdot 10^{-4}$$

Sustituyendo este valor de  $\underline{a}^-$  en la ecuación de la constante de ionización del ácido se tiene:

$$\frac{6'2 \cdot 10^{-4} \cdot 6'2 \cdot 10^{-4}}{\underline{a}} = 1'5 \cdot 10^{-5}$$

de donde:

$$\underline{a} = 25'6 \cdot 10^{-3}$$

Bien, pues ya se puede calcular la concentración total del ácido, porque es la suma de las concentraciones de las "aes"; **la concentración del ácido**, para que la concentración de los iones hidronios sea la que cita el enunciado del problema, **tiene que ser:**

$$2'62 \cdot 10^{-2} \text{ molar}$$

Como se habrá comprobado, el cálculo de la molaridad se consigue más fácilmente que el cálculo de la concentración.

**Ejemplo 19.-** Calcular la concentración de iones hidronios de una solución 0'1 molar de un ácido cuya constante de ionización sea  $K_a = 2 \cdot 10^{-13}$ . El ácido es **mono-ácido**.

Planteemos la ecuación de la constante de ionización:

$$2 \cdot 10^{-13} = \frac{a^- \cdot x}{a}$$

Al igualar masas se tiene:

$$0'1 = a + a^-$$

Al igualar cargas se obtiene:

$$x = a^- + K_w \cdot x^{-1}$$

Después de resolver el sistema de ecuaciones (**hágalo el alumno, se insiste**), eliminando las "aes", se llega a la ecuación:

$$x^3 + 2 \cdot 10^{-13} \cdot x^2 - 3 \cdot 10^{-14} \cdot x - 2 \cdot 10^{-27} = 0$$

Bien pues, a pesar de que el ácido es mono-ácido, hay que resolver una ecuación de tercer grado; esto ocurre siempre que el ácido sea muy débil, pero como el ácido es muy débil, la resolución de la ecuación tiene que ser rápida porque  $x$  tiene que estar comprendido entre  $10^{-7}$  y  $10^{-6}$ ; comprobémoslo sustituyendo  $x$  por  $10^{-7}$ :

$$\underline{10^{-21}} + 2 \cdot 10^{-27} - \underline{3 \cdot 10^{-21}} - 2 \cdot 10^{-27}$$

y la expresión ha resultado **negativa**; sustituyamos ahora  $x$  por  $10^{-6}$ :

$$\underline{10^{-18}} + 2 \cdot 10^{-25} - \underline{3 \cdot 10^{-20}} - 2 \cdot 10^{-27}$$

y ya se ha conseguido lo que se quería porque esta expresión es **positiva**; los términos influyentes son los subrayados, luego la ecuación a resolver es:

$$x^3 - 3 \cdot 10^{-14} \cdot x = 0$$

que, después de dividirla por  $x$ , se obtiene como solución al problema:

$$x = [H_3O^+] = 1'73 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

solución que es casi neutra, cosa lógica dada la pequeñez de la constante de ionización.

**Ejemplo 20.-** Calcular la cantidad de hidróxido sódico, NaOH, 10 M, que hay que añadir a 1 litro de solución 0'5 M de un ácido cuya constante de ionización sea  $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$ , **para neutralizar la solución**.

Se dice que una solución está **neutralizada** cuando no es ácida ni básica, o sea cuando es **neutra**.

**Al estudiar las “soluciones líquidas”, recuérdese que se dice que una solución básica neutraliza a una solución ácida cuando los números de equivalentes de los 2, de la base y del ácido, son iguales.**

La forma habitual de resolver problemas de neutralización es calculando, a partir de los datos del enunciado, las concentraciones; calculadas las concentraciones sabemos los moles que hay en 1 litro, y sabiendo los moles se conocen los equivalentes; conocidos los equivalentes se aplica la siguiente igualdad:

$$N \cdot V = N' \cdot V' \quad (1)$$

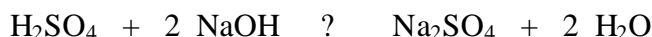
en la que  $N$  es la normalidad y  $V$  el volumen de la solución a neutralizar, y  $N'$  la normalidad y  $V'$  el volumen de la solución líquida neutralizante.

Obsérvese que el problema está mal planteado, porque para nada hace falta la constante de ionización y, sin embargo, lo que sí se necesita es saber cuantos átomos de hidrógeno tiene la molécula del ácido; supongamos que la molécula tiene 1 átomo de hidrógeno, con lo que las molaridades son iguales a las normalidades y, como se conocen las normalidades, apliquemos la fórmula (1):

$$1 \cdot 0'5 = V' \cdot 10$$

deduciéndose que con 0'05 litros de la base neutralizamos al ácido.

Si el ácido fuera el ácido sulfúrico, que tiene 2 átomos de hidrógeno en su molécula, y cuya reacción con el hidróxido sódico es:



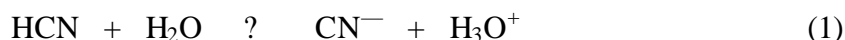
se necesitará doble cantidad de hidróxido; vamos a comprobarlo; si la molaridad del nuevo ácido es 0'5, su normalidad será 1 (porque cada molécula del ácido cuenta con 2 “moléculas-equivalentes”); apliquemos la igualdad (1):

$$1 \cdot 1 = V' \cdot 10$$

que demuestra que, en efecto, es necesaria doble cantidad de NaOH.

## HIDRÓLISIS

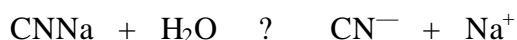
Supóngase un **ácido débil cualquiera**, por ejemplo el ácido cianhídrico, HCN, que al disolverlo en el agua se ioniza de este modo:



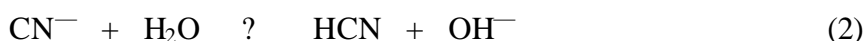
y como el ácido es **débil**, la concentración de los iones cianuros,  $\text{CN}^-$ , tiene que ser muy pequeña; si a la solución del equilibrio (1) se le adiciona una sal que, al ionizarse, genere iones cianuros, el equilibrio se desplaza en este sentido ? .



Consideremos, ahora, otra solución distinta: disolvamos en agua cianuro sódico, que se ioniza totalmente así:



si esta solución fuera  $10^{-6}$  M, o sea muy diluida, **nada en absoluto sucedería**, pero si la solución fuera 0'5 M, en cada litro de la solución habría 0'5 moles del ión cianuro y, **entonces sí sucedería “algo”**, porque tantos iones cianuros no es posible que estén juntos en una solución acuosa por una razón muy simple: los iones cianuros proceden de un ácido débil; **lo que sucede es que los iones cianuros se transforman en ácido cianhídrico, pero ¿cómo lo hacen?, lo hacen reaccionando con el agua así:**



estableciéndose un equilibrio; la reacción del equilibrio (2) se denomina **reacción de hidrólisis**, y su constante de equilibrio, que se designa por  $K_h$  por ser la letra h la primera letra de la palabra hidrólisis, es:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

si se multiplica esta constante de equilibrio por la constante de equilibrio del equilibrio (1), que es:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

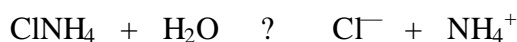
**resulta que  $K_h \cdot K_a = K_w$ .**

**Las sales procedentes de las bases débiles también se hidrolizan**, igual que las sales de los ácidos débiles; supongamos una **base débil cualquiera**, por ejemplo el amoníaco, que se ioniza en el agua así:



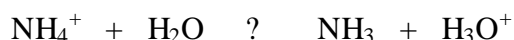
y, como la base es **débil**, la concentración de los iones amonios tiene que ser muy pequeña; si a la solución del equilibrio (3) se la adiciona una sal que, al ionizarse, genere iones amonios, el equilibrio se desplazará en este sentido ? .

Consideremos ahora otra solución distinta; disolvamos en agua cloruro amónico que se ioniza totalmente así:



si esta solución fuera muy diluida, no se efectúa reacción alguna porque hay pocos iones amonios en la solución, pero si la solución fuera, por ejemplo, 0'5 molar, la solución contaría con 0'5 moles del ión amonio en cada litro, y tantos moles del ión amonio no es posible que estén juntos, porque los iones amonios proceden de una base débil; se

puede repetir lo mismo que se dijo para el caso de los ácidos débiles; los iones amonios reaccionan con el agua así:



que también es una reacción de hidrólisis, y que también se establece un equilibrio y que también cuenta con su constante de equilibrio que es:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

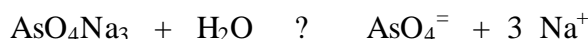
y, lo mismo que para los ácidos, si se multiplica esta constante por la constante de equilibrio de la reacción (3), resulta que  $K_b \cdot K_h = K_w$ .

## MÁS PROBLEMAS

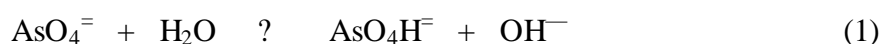
**Ejemplo 21.-** A 30° C, las constantes de las ionizaciones del ácido ortoarsénico,  $\text{AsO}_4\text{H}_3$ , son:

$$\begin{aligned} K_1 &= 10^{-3} \\ K_2 &= 10^{-8} \\ K_3 &= 10^{-12} \end{aligned}$$

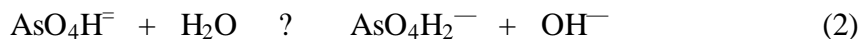
Calcular, a esta temperatura, la concentración de iones hidronios de una solución 0.1 M de ortoarseniato tri-sódico, que está totalmente ionizado así:



Como el ión  $\text{AsO}_4^=$  es ión de un ácido débil, se **hidroliza** de este modo:



También se **hidroliza** el ión  $\text{AsO}_4\text{H}^-$  que se produce mediante la reacción (1):



y también hay una tercera reacción de **hidrólisis**; téngase en cuenta que todos los iones proceden del mismo ácido débil:



Las constantes de las 3 hidrólisis se pueden calcular, **pero teniendo en cuenta un detalle fundamental: a la  $K_1$  del ácido, que es la constante de la primera ionización del ácido, o sea esta:**



le “corresponde” la constante de hidrólisis del equilibrio (3) y, también, a la  $K_3$  del ácido le “corresponde” la constante de hidrólisis del equilibrio (1).

Obsérvese que estas reacciones de hidrólisis producen iones hidroxilos, luego la solución será **básica**; debido a ello, para simplificar los cálculos, designemos en este caso por  $\underline{x}$  a la concentración de los iones hidroxilos; la concentración de los iones hidronios será  $K_w \cdot x^{-1}$ .

Planteemos la ecuación de la constante de hidrólisis del equilibrio (1):

$$\frac{a^- \cdot x}{a^{\equiv}} = K_{h1} = \frac{K_w}{K_3} = 10^{-2}$$

Hagamos el mismo planteamiento para la reacción (2):

$$\frac{a^- \cdot x}{a^{\equiv}} = K_{h2} = \frac{K_w}{K_2} = 10^{-6}$$

Por último, el mismo planteamiento para la reacción (3):

$$\frac{a \cdot x}{a^-} = K_{h3} = \frac{K_w}{K_1} = 10^{-11}$$

Igualemos masas; todos los iones arseniatos, e incluso el posible ácido  $\text{AsO}_4\text{H}_3$  que pueda haber en la solución, proceden del ortoarseniato tri-sódico de concentración inicial 0'1 M, luego:

$$0'1 = a + a^- + a^{\equiv} + a^{\equiv}$$

Para igualar cargas, además de recordar que en este problema la concentración de los iones hidronios no es  $\underline{x}$ , como el ortoarseniato tri-sódico se ioniza totalmente se generarán  $3 \cdot 0'1 = 0'3$  moles · litro<sup>-1</sup> del ión  $\text{Na}^+$ ; igualemos cargas:

$$0'3 + K_w \cdot x^{-1} = x + a^- + 2 \cdot a^{\equiv} + 3 \cdot a^{\equiv}$$

bien, pues ya tenemos las 5 ecuaciones; hay que proceder a eliminar las concentraciones de las “aes”, siendo, como siempre, **muy importante el despreciar los términos despreciables (se repite otra vez: hágalo el alumno)**; la ecuación resultante es:

$$10^{19} \cdot x^5 + 10^{17} \cdot x^4 - 10^{16} \cdot x^3 - 2 \cdot 10^{10} \cdot x^2 - 301 \cdot 10^{-3} \cdot x - 10^{-14} = 0$$

Téngase en cuenta que, en este problema,  $\underline{x}$  es la concentración de los iones hidroxilos; apliquemos el método de los “términos influyentes” para resolver la ecuación; como la solución es básica, demos a  $\underline{x}$  los valores  $10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, \dots$

Todas las expresiones resultan negativas hasta llegar a  $x = 10^{-2}$  con el que la expresión es:

$$\underline{10^{19} \cdot 10^{-10}} + \underline{10^{17} \cdot 10^{-8}} - \underline{10^{16} \cdot 10^{-6}} - 2 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-4} - 301 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} - 10^{-14}$$

que es **negativa**, siendo los términos subrayados los influyentes; probemos, por último, con  $x = 10^{-1}$ :

$$\underline{10^{19} \cdot 10^{-5}} + \underline{10^{17} \cdot 10^{-4}} - \underline{10^{16} \cdot 10^{-3}} - 2 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-2} - 301 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} - 10^{-14}$$

y ahora la expresión es **positiva**, siendo los 3 primeros términos los influyentes; igualemos a cero los 3 primeros términos de la ecuación:

$$10^{19} \cdot x^5 + 10^{17} \cdot x^4 - 10^{16} \cdot x^3 = 0$$

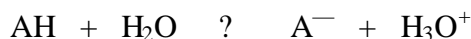
y al dividir, esta última ecuación por  $x^3$  y por  $10^{16}$  resulta una ecuación de segundo grado cuya solución es:

$$x = [\text{OH}^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Como el problema lo que pide es la concentración de los iones hidronios, calculemosla:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{2,7 \cdot 10^{-2}} = 3,7 \cdot 10^{-13} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 22.-** Este problema va a pedir el grado de hidrólisis de una solución; antes de plantearlo aclaremos que **el grado de ionización, el grado de hidrólisis, el grado de acidez, el grado de basicidad** y, en general, el grado de “algo”, es el tanto por uno en que se produce ese “algo”; como ejemplo, hallemos el grado de una ionización de un ácido cualquiera que vamos a llamar AH y que se ioniza en el agua así:



supóngase que en 1 litro de la solución hay 1 mol de ácido antes de ionizarse, o sea que la solución sea 1 molar; si al tanto por uno (o grado de ionización) del ácido ionizado lo designamos por la letra griega  $a$ , **por cada mol del ácido AH** estarán ionizados  $a$  moles del ácido AH, y estarán sin ionizar  $1 - a$  moles del ácido AH, siendo las concentraciones de la solución, si se desprecia la autoionización del agua, las que siguen:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = a \quad ; \quad [\text{AH}] = 1 - a$$

Supongamos, a continuación, que la solución no es 1 molar, sino que es  $m$  molar. Entonces, en lugar de partir de una solución de concentración **total** de  $1 \text{ mol} \cdot \text{litro}^{-1}$ , partimos de una solución de concentración **total** de  $m \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ ; siendo  $a$  el grado de ionización (o tanto por uno ionizado), puede plantearse esta regla de tres:

si para 1 mol la concentración del ión  $\text{A}^-$  es  $a$   
para  $m$  moles la concentración del ión  $\text{A}^-$  será  $y$

de donde:

$$y = m \cdot a$$

Quiere decirse que, cuando la solución es  $m$  molar, las concentraciones, **en función del grado de ionización y despreciando la autoionización del agua**, son:

$$[A^-] = [H_3O^+] = m \cdot a$$

$$[AH] = m - m \cdot a = m \cdot (1 - a)$$

Obsérvese que, al sumar las concentraciones:

$$[A^-] + [AH] = m - m \cdot a + m \cdot a = m$$

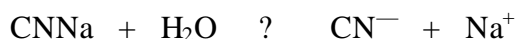
se obtiene la concentración total, resultado lógico porque la concentración total es igual a la concentración del ácido sin ionizar más la concentración del ácido ionizado; deduzcamos, por último, cual es, en este caso de un ácido mono-ácido, la fórmula de la constante del equilibrio en función de  $m$  y de  $a$  (se sigue despreciando la autoionización del agua):

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} = \frac{m \cdot \alpha \cdot m \cdot \alpha}{m \cdot (1 - \alpha)} = \frac{m \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

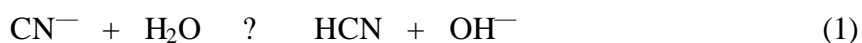
Después de aclarar el concepto de “los grados”, planteemos el enunciado del ejemplo.

Sabiendo que la constante de ionización del ácido cianhídrico es, a  $25^\circ C$ ,  $7'2 \cdot 10^{-10}$  y que la constante de ionización del amoníaco, también a  $25^\circ C$ , es  $1'66 \cdot 10^{-3}$ , calcular los grados de hidrólisis del cianuro sódico y del cianuro amónico, cada uno en solución de concentración  $0'1 M$  y a  $25^\circ C$ .

El cianuro sódico es una sal de fuerte ionización, y se ioniza así:



y como el ácido cianhídrico es un ácido débil, el ión cianuro se hidrolizará de acuerdo con este equilibrio:



y la constante de hidrólisis del equilibrio (1) será:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7'2 \cdot 10^{-10}} = 1'4 \cdot 10^{-5}$$

Planteemos la fórmula de la constante del equilibrio (1), siguiendo denominando a la concentración del ión hidroxilo por una  $x$  (como en el ejemplo anterior):

$$\frac{a \cdot x}{a^-} = 1'4 \cdot 10^{-5}$$

Dado que la concentración total del ión cianuro es 0'1, la igualación de masas nos proporciona esta otra ecuación:

$$0'1 = a + a^-$$

Siendo la concentración del ión  $\text{Na}^+$  igual a 0'1 (debido a la ionización total de la sal), igualemos cargas positivas a cargas negativas:

$$0'1 + K_w \cdot x^{-1} = a^- + x$$

**Completado el sistema, no es la  $x$  lo que hay que calcular; lo que hay que calcular es una de las “aes”, porque lo que se nos pide es el grado de hidrólisis; eliminando (hágalo el alumno) todas las incógnitas menos  $a$  resulta la ecuación:**

$$a^3 - 10^{-1} \cdot a^2 - 2'8 \cdot 10^{-6} \cdot a + 1'4 \cdot 10^{-7} = 0$$

Se va a resolver esta ecuación por el método de los “términos influyentes” aunque no sea lo correcto, como se comprobará al aplicar el citado método; **no es lo correcto porque no hay notables diferencias entre los valores de cada uno de los 4 sumandos; lo correcto sería aplicar el método de tanteos, método que será aplicado al calcular los resultados de la segunda parte del problema;** demos a  $a$  los valores  $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, \dots$ ; para  $a = 10^{-2}$  se obtiene:

$$10^{-6} - 10^{-5} - 2'8 \cdot 10^{-8} + 1'4 \cdot 10^{-7}$$

expresión que es **negativa** debido al segundo término; veamos con  $a = 10^{-3}$ :

$$10^{-9} - 10^{-7} - 2'8 \cdot 10^{-9} + 1'4 \cdot 10^{-7}$$

y ahora la expresión es **positiva**, siendo los términos segundo y cuarto los que decidieron el cambio de signo, pero fíjense en lo que se dijo antes: **no hay diferencias importantes entre los valores de cada uno de los 4 términos;** igualemos a cero los términos segundo y cuarto de la ecuación:

$$- 10^{-1} \cdot a^2 + 1'4 \cdot 10^{-7} = 0$$

y al resolver la ecuación de segundo grado resulta:

$$a = [\text{HCN}] = 1'18 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y con este dato se calcula el grado de hidrólisis planteando la regla de tres que sigue:

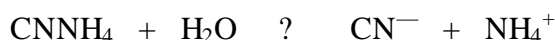
$$\begin{array}{l} \text{si de } 0'1 \text{ moles se han hidrolizado } 1'18 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \\ \text{de 1 mol se hidrolizarán } a \text{ moles} \end{array}$$

de donde:

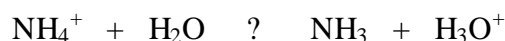
$$a = 1'18 \cdot 10^{-2}$$

Vamos con la segunda parte del problema cuya solución será más exacta que la acabada de realizar, porque será resuelta por el método de tanteos, método que implica

unos cálculos muy “pesados”. El cianuro amónico se ioniza totalmente, y su reacción de ionización es:



y los 2 iones producidos se hidrolizan; el ión cianuro se hidroliza por proceder de un ácido débil, y en la primera parte del problema se expuso su reacción de hidrólisis y su constante de hidrólisis; el ión amonio se hidroliza por proceder de una base débil siendo su reacción de hidrólisis:



y su constante de hidrólisis:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1'66 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-12}$$

Aclaremos que lo normal es que un ión se hidrolice más que el otro, que es lo mismo que decir que se van a calcular 2 grados de hidrólisis; vamos a designar por bes minúsculas a las concentraciones de la base y de su ión; vamos en este problema a volver a designar por x a la concentración del ión hidronio; planteemos las 2 ecuaciones de las 2 constantes de hidrólisis:

$$\frac{K_w \cdot x^{-1} \cdot a}{a^-} = 1'4 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{b \cdot x}{b^+} = 6 \cdot 10^{-12}$$

Por lo que se refiere a la igualación de masas, en este problema se deducen 2 ecuaciones, porque se pueden igualar a 0'1 tanto las masas de los “cianuros” como las masas de los “amonios”; hagámoslo:

$$0'1 = a + a^-$$

$$0'1 = b + b^+$$

Igualemos, por último, cargas positivas a cargas negativas:

$$x + b^+ = K_w \cdot x^{-1} + a^-$$

El sistema debe de resolverse de forma tal que sean eliminadas todas las incógnitas excepto a y b; el proceso es, como se dijo, muy “pesado” ya que fíjense qué “enormes” ecuaciones resultan al eliminar (se **insiste otra vez: hágalo el alumno**) incógnitas y quedar solo a y b como únicas incógnitas; son:

$$0'1^2 \cdot K - 0'1 \cdot K \cdot b = 0'1 \cdot a \cdot K - a \cdot b \cdot K + a \cdot b \cdot K_w$$

$$0'1^2 \cdot K + b^2 \cdot K - 0'2 \cdot b \cdot K = b \cdot K_w \cdot K_1 + a \cdot b \cdot K_w \quad (1)$$

en las que, para simplificar las ecuaciones, se ha designado por una  $K$  al producto  $K_1 \cdot K_2$ , siendo  $K_1$  la constante de hidrólisis del ión cianuro, o sea igual a  $1'4 \cdot 10^{-5}$ , y siendo  $K_2$  la constante de hidrólisis del ión amonio, o sea igual a  $6 \cdot 10^{-12}$ ; **se ha operado con las “Kas” en lugar de con los números para simplificar los cálculos**; de este “engorroso” sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas, despejando  $a$  de la segunda ecuación y sustituyendo su valor en la primera (**repetimos, es muy importante despreciar los términos despreciables**), se llega a conseguir la ecuación:

$$8'4 \cdot b^3 - 8'54 \cdot 10^{-1} \cdot b^2 - 2'13 \cdot 10^{-3} \cdot b + 7'056 \cdot 10^{-5} = 0$$

cuyos términos no son muy diferentes unos de otros, por lo que no hay más remedio que resolverla por el método de tanteos; si hacemos  $b = 10^{-2}$  resulta la expresión:

$$8'4 \cdot 10^{-6} - 8'54 \cdot 10^{-5} - 2'13 \cdot 10^{-5} + 7'056 \cdot 10^{-5}$$

expresión que es negativa debido a los términos segundo y tercero, pero obsérvese que todos sus términos son de valores análogos; sustituyamos ahora  $b$  por  $10^{-3}$ :

$$8'4 \cdot 10^{-9} - 8'54 \cdot 10^{-7} - 2'13 \cdot 10^{-6} + 7'056 \cdot 10^{-5}$$

y ahora la expresión es positiva debido al cuarto término; sabemos, por tanto, que  $b$  está comprendido entre  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$ ; tanteemos un valor intermedio,  $5 \cdot 10^{-3}$ :

$$1.050 \cdot 10^{-9} - 213'5 \cdot 10^{-7} - 10'65 \cdot 10^{-6} + 7'056 \cdot 10^{-5}$$

y como la expresión ha resultado positiva (debido al cuarto término)  $b$  está comprendido entre  $5 \cdot 10^{-3}$  y  $10^{-2}$ ; siguiendo con los tanteos, se puede comprobar que  $b$  está comprendido entre  $8 \cdot 10^{-3}$  y  $9 \cdot 10^{-3}$  pero, como interesa ajustar aún más el resultado, deben de tantearse los valores de  $b$  siguientes:  $8'1 \cdot 10^{-3}$ ,  $8'2 \cdot 10^{-3}$ ,  $8'3 \cdot 10^{-3}$ ,...; haciéndolo, comprobaremos que la expresión cambia de signo cuando a  $b$  se la dan los valores  $8'2 \cdot 10^{-3}$  y  $8'3 \cdot 10^{-3}$ ; ajustemos aún más; demos a  $b$  los valores  $8'21 \cdot 10^{-3}$ ,  $8'22 \cdot 10^{-3}$ ,  $8'23 \cdot 10^{-3}$ ,...; **interesa que el alumno realice las operaciones, aunque las omitamos en el texto para que el problema no sea excesivamente “largo”**; se comprobará que para  $b = 8'22 \cdot 10^{-3}$  la expresión resulta positiva, y que para  $b = 8'23 \cdot 10^{-3}$  la expresión es negativa; no es necesario ajustar más, y cualquiera de estos 2 valores de  $b$  es suficientemente aproximado; adoptemos:

$$b = [\text{NH}_3] = 8'22 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Al sustituir este valor de  $b$  en la ecuación (1) se tiene:

$$a = [\text{HCN}] = 8'53 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Ya podemos calcular el grado de hidrólisis de cada ión; para el ión amonio planteemos la regla de tres:

$$\begin{array}{l} \text{si de } 0'1 \text{ moles se hidrolizan } 8'22 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \\ \text{de 1 mol se hidrolizarán } a \text{ moles} \end{array}$$

de donde:

$$a = 8'22 \cdot 10^{-2}$$



y mediante un planteamiento análogo se deduce que el grado de hidrólisis del ión cianuro es:

$$a = 8,53 \cdot 10^{-2}$$

Aunque el problema ya está concluido, se va a continuar para comprobar que los resultados obtenidos son correctos; se conocen todas las cifras de la fórmula de la constante de hidrólisis del ión cianuro, excepto la concentración del ión hidroxilo; si el alumno realiza los cálculos comprobará:

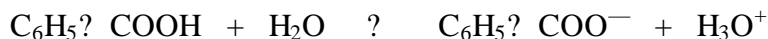
$$[\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

este resultado aclara que la solución es básica; también se conocen todas las cifras de la fórmula de la constante de hidrólisis del ión amonio, excepto la concentración del ión hidronio; si el alumno realiza los cálculos comprobará:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,699 \cdot 10^{-11} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**y, ¿qué ocurre si multiplicamos la concentración del ión hidronio por la concentración del ión hidroxilo?, pues sucede que el producto sale igual a  $10^{-14} = K_w$ , luego todos los cálculos realizados son correctos.**

**Ejemplo 23.-** En una solución acuosa 0,1 M del ácido benzoico, el ácido está ionizado en un 3 %. Calcular la constante de ionización del ácido, sabiendo que su reacción de ionización es:



El enunciado del problema dice que el ácido está ionizado en un 3 %, o sea que de 100 moles hay ionizados 3 moles; también, por cada mol, estarán ionizados 0,03 moles y como 1 litro de la solución tiene 0,1 moles, en 1 litro estarán ionizados 0,003 moles y estarán sin ionizar 0,1 - 0,003 moles.

Según la reacción de ionización, se produce el mismo número de moles del ión ácido que del ión hidronio, luego la concentración del ión hidronio también será igual a 0,003 moles  $\cdot$  litro<sup>-1</sup>, pudiéndose calcular ya la constante de ionización:

$$K_a = \frac{0,003 \cdot 0,003}{1 - 0,003} = 9,3 \cdot 10^{-5}$$

Se ha despreciado la concentración de los iones hidronios procedentes de la autoionización del agua, que es  $10^{-7}$  moles  $\cdot$  litro<sup>-1</sup>, por ser esta cifra despreciable si se compara con la concentración de los iones hidronios producidos por el ácido benzoico, que es  $0,003 = 3 \cdot 10^{-3}$  moles  $\cdot$  litro<sup>-1</sup>.

Interesa observar que el enunciado del problema podría decir, en lugar de que el ácido está ionizado en un 3 %, que el grado de acidez es 0,03; también podría decir que **está acidificado en un 3 %**; todas estas frases expresan el mismo concepto.

**Ejemplo 24.-** Se van a exponer, en este ejemplo, **nuevos conceptos** y una frase aparentemente indescifrable; el enunciado es:

En un laboratorio tenemos una solución de un ácido débil de concentración desconocida, que va a ser **titulada** con una base fuerte de concentración también desconocida. Cuando se han agregado a la solución ácida 10 c.c. de la base, la concentración de iones hidronios es  $1'3 \cdot 10^{-5}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ . Cuando la bureta acusa 20 c.c., se alcanza el punto de equivalencia. Calcular la constante de ionización del ácido.

Leyendo detenidamente el enunciado de este problema, fácilmente se deduce, como se va a comprobar, que para resolverlo no pueden emplearse los rigores de exactitud utilizados hasta ahora. Aclaremos el enunciado.

**Titular un ácido es medirlo;** es medir la cantidad total que hay del ácido en la solución. **La medición se puede efectuar añadiéndole al ácido una base de concentración conocida.**

La titulación puede coincidir con la neutralización, pero no siempre ocurre así; analicemos un caso de coincidencia y un caso de no coincidencia. Titulemos un ácido fuerte, HCl, con una base fuerte, NaOH, cuya reacción es:

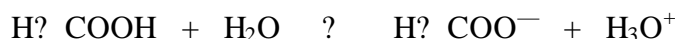


y la base se va añadiendo, **poco a poco (todos los procesos de titulación se realizan de la misma forma: añadiendo poco a poco el reactivo empleado para titular),** al ácido; **cuando el ácido clorhídrico ha desaparecido,** todo el ácido ha reaccionado con el hidróxido sódico, produciéndose sal y agua, luego la solución ácida ha sido neutralizada; en este caso, neutralizar y titular es la misma cosa.

Titulemos, ahora, un ácido débil, H? COOH, con una base fuerte, NaOH; la reacción es:



y la base se va añadiendo, poco a poco, al ácido; los iones hidronios procedentes de la ionización del ácido, comienzan a reaccionar con los iones hidroxilos contenidos en la base que se va adicionando; continúa añadiéndose NaOH, **pero muy poco a poco,** para que la solución siga siendo ácida; como el ácido está ionizado según este equilibrio:



al desaparecer iones hidronios, por estar reaccionando con los iones hidroxilos del NaOH, el equilibrio se desplaza en este sentido  $?$ , cumpliéndose siempre la igualdad de su constante de equilibrio, que es:

$$K_a = \frac{[\text{H-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H-COOH}]}$$

Si se sigue vertiendo NaOH en la solución del ácido, **llegará un momento en el que la solución se neutralice, que no sea ni ácida ni básica**, y ¿qué sucede en ese momento?, pues sucede, solamente, que la concentración de los iones hidronios es igual a  $10^{-7}$  moles · litro<sup>-1</sup>; pero como tiene que seguir cumpliéndose, **en ese momento**, la igualdad de la constante de ionización, es decir la igualdad:

$$K_a = \frac{[\text{H-COO}^-] \cdot 10^{-7}}{[\text{H-COOH}]}$$

se deduce que, al llegar a la neutralización, aún hay moléculas del ácido “original”, H? COOH, porque, aunque pequeña, existe una concentración [H? COOH]; para titular al ácido **neutralizado** hay que seguir añadiendo moléculas NaOH, hasta que desaparezcan **todas las moléculas H? COOH**; en este caso, titular y neutralizar no es la misma cosa; **a partir de la neutralización, hasta que se consigue la titulación, la solución es siempre básica.**

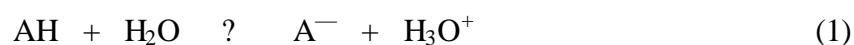
Lo mismo que se neutralizan, o titulan, ácidos, también **se pueden neutralizar, o titular, bases** ; el proceso es exactamente igual al explicado.

Otro concepto, citado en la redacción del enunciado, es el del **punto de equivalencia de una titulación**. Equivalencia quiere decir “igual valencia”, aunque la acepción que hay que darle a la palabra equivalencia, en este caso de la titulación, es que la base añadida al **ácido “vale”** igual que el ácido, es decir que es **“equivalente”** al ácido; por **punto de equivalencia se entiende al momento en el cual se alcanza la titulación, y todo el ácido ha reaccionado con la base.**

Por último, aclaremos la “frase aparentemente indescifrable” que es esta: “la bureta acusa”; esto es lo mismo que decir “la bureta delata”, o “la bureta **indica**”; mediante una bureta se vierte la base en el ácido y, cuando se alcanza la titulación, la bureta **marca 20 c.c.**, o sea que se han vertido 20 centímetros cúbicos de la base en el ácido.

Los problemas de titulación se resuelven analizando las distintas fases, por las que se pasa, **desde que se tiene solo ácido, hasta que la solución ha sido titulada**; en este problema las fases son las siguientes:

**1ª fase, cuando no se ha añadido base:** contamos con un volumen de V c.c. de una solución de un ácido débil, de concentración desconocida, y con una constante de ionización,  $K_a$ , que es lo que se quiere calcular. Denominemos al ácido débil por la nomenclatura AH; la base fuerte puede ser, por ejemplo, el hidróxido sódico, NaOH; distingamos con subíndices las distintas concentraciones, con el subíndice 1 las concentraciones en la primera fase, con el subíndice 2 las concentraciones al concluir la segunda fase y con el subíndice 3 las concentraciones al concluir la tercera fase de modo que, si la reacción de ionización del ácido es:



la constante de ionización (**que es lo que pide el problema**) en la primera fase será:

$$K_a = \frac{[A^-]_1 \cdot [H_3O^+]_1}{[AH]_1}$$

**2ª fase, cuando se han añadido 10 c.c. de la base:** los 10 c.c. de la base reaccionan totalmente con moléculas AH según:



con lo que habrá, en la solución, una concentración de iones del sodio que será designada así:  $[Na^+]_2$ , con el subíndice 2 porque hemos concluido la segunda fase; como el enunciado del problema dice cual es, en este momento, la concentración de los iones hidronios, la constante de ionización adquiere la forma:

$$K_a = \frac{[A^-]_2 \cdot 1'3 \cdot 10^{-5}}{[AH]_2} \quad (3)$$

Obsérvese que, debido a la reacción (2), como desaparecen moles AH, el equilibrio (1) tiene que haberse desplazado en este sentido  $\rightarrow$ ; disminuyen, al concluir esta 2ª fase, los moles de AH y aumentan los moles de los iones  $A^-$  luego, para que la constante de ionización sea cumplida, tiene que haber disminuido el número de moles de los iones hidronios (**obsérvese la reacción (1) y su constante**); **vamos a admitir que los iones  $A^-$  originados en la 2ª fase se producen al reaccionar el ácido AH con la base**, o sea que se verifique la igualdad:

$$[A^-]_2 = [Na^+]_2 \quad (4)$$

**3ª fase, se añaden otros 10 c.c. de NaOH:** estos nuevos 10 c.c. reaccionan con la totalidad de los moles de AH que quedan en la solución porque, **para que se produzca la titulación**, no debe de quedar molécula alguna de AH en la solución, luego estos nuevos 10 c.c. **reaccionarán con todos los moles de AH** contenidos en la concentración de  $[AH]_2$  incluida en la igualdad (3) (**recuérdese que la solución al concluir la 3ª fase es básica; la concentración de los iones hidronios en la 2ª fase es menor que en la 1ª fase, y en la 3ª fase se alcanza la más baja concentración de iones hidronios**); quiere decirse que se verifica:

$$[AH]_2 = [Na^+]_3$$

y como las 2 concentraciones de los iones de sodio son iguales, porque las 2 concentraciones proceden de la misma cantidad de base, 10 c.c., resulta que se cumplirá esta otra igualdad:

$$[A^-]_2 = [AH]_2$$

y si se cumple esta última igualdad, de la relación (3) se deduce:

$$K_a = 1'3 \cdot 10^{-5} \quad (5)$$

**La expresión (5) no es correcta, por los motivos que se relacionan:**

La concentración  $[\text{Na}^+]_3$  no es igual a la concentración  $[\text{Na}^+]_2$ ; los moles de los iones  $\text{Na}^+$  son iguales, pero no las concentraciones, porque al concluir la fase 3ª hay más volumen de líquido que al concluir la fase 2ª.

La concentración  $[\text{A}^-]_2$  no es igual a la concentración  $[\text{Na}^+]_2$ ; antes de añadir la base existe una concentración  $[\text{A}^-]_1$  que no se ha tenido en cuenta, y que son los iones generados por el equilibrio (1); **en la 2ª fase se añade la base, produciéndose la reacción (2) y produciéndose nuevos iones  $\text{A}^-$  cuya concentración vamos a denominar  $[\text{A}^-]_x$ , y esta nueva concentración sí es igual a la concentración de los iones sodio; la realidad es que los nuevos iones  $\text{A}^-$  cuya concentración hemos llamado  $[\text{A}^-]_x$ , sumados a los iones  $\text{A}^-$  que ya existían en la 1ª fase y cuya concentración se ha designado por  $[\text{A}^-]_1$ , son los iones  $\text{A}^-$  que hay en la 2ª fase, o sea:**

$$[\text{A}^-]_2 = [\text{A}^-]_1 + [\text{A}^-]_x$$

quiere decirse que la igualdad correcta es:

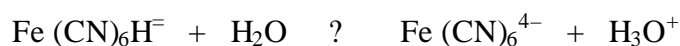
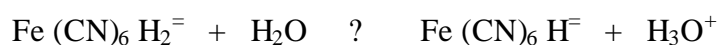
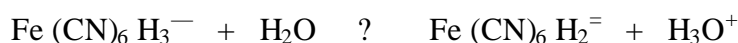
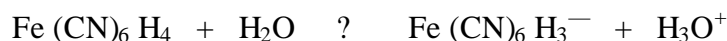
$$[\text{A}^-]_2 = [\text{A}^-]_1 + [\text{Na}^+]_2$$

Si **no** son iguales las 2 concentraciones de los iones del sodio, en la 2ª y en la 3ª fase, y la concentración del ión  $\text{A}^-$  en la 2ª fase no es igual a la concentración del ión del sodio, también en la 2ª fase, las concentraciones  $[\text{AH}]_2$  y  $[\text{A}^-]_2$  no serán iguales, luego el resultado obtenido no es exacto; el resultado obtenido solamente es aproximado.

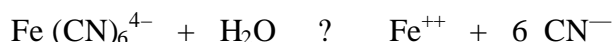
**Ejemplo 25.-** A una determinada temperatura, el producto de solubilidad del cuprocianuro cálcico,  $(\text{Cu}(\text{CN})_2)_2 \text{Ca}$ , es  $2'3 \cdot 10^{-14}$ . El ión cuprocianuro generado al ionizarse la sal, también se ioniza formando iones cianuros,  $\text{CN}^-$ , y también iones cuprosos,  $\text{Cu}^+$ , **hasta establecerse un equilibrio cuya constante tiene por valor  $3'5 \cdot 10^{-10}$** . Calcular las concentraciones de todos los iones en una solución saturada de cuprocianuro cálcico, suponiendo que los iones cianuros no se hidrolizan (**aunque en la realidad los iones cianuros sí se hidrolizan**).

Como indica el enunciado del problema, los ácidos, las bases y las sales, en solución acuosa, **pueden generar iones que, a su vez, se ionizan en otros iones. Estos iones, que se pueden llamar iones ionizables, se suelen denominar iones complejos ó compuestos.**

Antes de empezar a resolver el problema, se expone un ejemplo de un ácido **con ión ionizable**, el ácido ferrocianhídrico, que en solución acuosa se ioniza así:

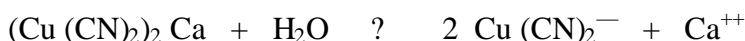


y además de los iones indicados, el ión ferrocianuro origina nuevos iones, porque se ioniza de esta forma:



con una constante de ionización muy pequeña.

Comencemos a resolver el problema exponiendo las reacciones de ionización; en primer lugar la ionización del cuprocianuro cálcico:



y en segundo lugar la ionización del ión cuprocianuro:



Dice el problema que la solución está saturada, y esto es lo mismo que decir que tiene que haber **cuprocianuro cálcico sólido en el fondo del recipiente que contiene a la solución**; planteemos las ecuaciones del producto de solubilidad y de la constante del equilibrio, designando al ión  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  por la nomenclatura  $\text{A}^-$  para que las expresiones resulten más pequeñas, y teniendo en cuenta que por cada ión  $\text{Cu}^+$  que se forme, se forman, al mismo tiempo, 2 iones  $\text{CN}^-$  (o sea, que la concentración de los iones  $\text{CN}^-$  será igual al doble de la concentración de los iones  $\text{Cu}^+$ ); planteemos las 2 ecuaciones:

$$K_{ps} = [\text{A}^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{++}]$$

$$K_c = \frac{[\text{CN}^-]^2 \cdot [\text{Cu}^+]}{[\text{A}^-]} = \frac{2^2 \cdot [\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{Cu}^+]}{[\text{A}^-]}$$

porque la concentración de los iones cianuros es igual al doble de la concentración de los iones cuprosos; contamos con 2 ecuaciones, pero con 3 incógnitas; **se necesita otra ecuación más que, como se desconocen las masas, se deducirá la ecuación igualando las cargas**; no es necesario que intervengan los iones del agua, ya que sus concentraciones son las 2 iguales, e iguales a  $10^{-7}$ ; igualemos cargas:

$$[\text{CN}^-] + [\text{A}^-] = [\text{Cu}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}^{++}]$$

y como la concentración de los iones cianuros es igual al doble de la concentración de los iones cuprosos, esta última igualdad puede exponerse de esta otra forma, **aunque ya no exprese igualación de cargas**:

$$2 \cdot [\text{Cu}^+] + [\text{A}^-] = [\text{Cu}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}^{++}] \quad (1)$$

Para resolver el sistema de ecuaciones, despejemos la concentración de  $\text{A}^-$  en la igualdad (1) y sustituyamos su valor en las 2 primeras ecuaciones, con lo que se consigue un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas; si en este sistema designamos a la concentración de los iones cuprosos por una  $\underline{x}$  y la concentración de los iones del calcio por una  $\underline{y}$ , el sistema se simplifica mucho y queda así:

$$(\underline{x} + 2 \cdot y)^2 \cdot y = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-14}$$

$$\frac{4 \cdot x^3}{-x + 2 \cdot y} = 3 \cdot 5 \cdot 10^{-10}$$

y al resolver el sistema (**recuérdese: hágalo el alumno**) se llega a la siguiente ecuación:

$$64 \cdot x^9 + 56 \cdot 10^{-10} \cdot x^7 - 197 \cdot 23 \cdot 10^{-44} = 0$$

de la que no tenemos ni idea de por donde podemos empezar a tantear valores de  $\underline{x}$ ; el hecho de que los 2 primeros términos sean positivos, y que el último término es muy pequeño, puede inducirnos a pensar que  $\underline{x}$  tenga un valor cercano a  $10^{-5}$ ; ensayemos este valor “para ver que pasa”:

$$64 \cdot 10^{-45} + 56 \cdot 10^{-45} - 197 \cdot 23 \cdot 10^{-44}$$

resultando una expresión que es **negativa y, dada la igualdad que hay entre los 3 términos de la expresión, lo primero que deducimos es que no se puede aplicar el método de los “términos influyentes”**; hay que tantear valores de  $\underline{x}$ ; como interesa aumentar el valor de los 2 primeros términos, tanteemos  $x = 2 \cdot 10^{-5}$ :

$$32.768 \cdot 10^{-45} + 7.168 \cdot 10^{-45} - 197 \cdot 23 \cdot 10^{-44}$$

y como esta última expresión es **positiva**,  $\underline{x}$  está comprendido entre  $10^{-5}$  y  $2 \cdot 10^{-5}$ ; quiere decirse que hay que ensayar los valores:

$$1 \cdot 1 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 3 \cdot 10^{-5}, \dots (\text{interesa que el alumno lo haga})$$

la solución es:

$$x = [\text{Cu}^+] = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y conocido el valor de  $\underline{x}$  todas las demás concentraciones se deducen aplicando las igualdades anteriores (**se insiste en que el alumno realice los cálculos, ya que le es necesario para que se “suelte” en las operaciones**); estas son las soluciones al problema:

$$y = [\text{Ca}^{++}] = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$[\text{CN}^-] = 2 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 3 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 26.-** A una temperatura determinada, la constante iónica del amoníaco es igual a  $10^{-12}$ . Calcular la concentración de iones amonio en una solución amoniacal de bromuro amónico,  $\text{BrNH}_4$ , 0.1 molar, sabiendo que su constante de equilibrio, a la misma temperatura determinada, es  $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ . No es necesario aclarar que a la citada temperatura determinada el amoníaco está en estado líquido.

En la solución del enunciado el solvente no es el agua, sino el amoníaco; lo mismo que el agua se autoioniza, también el amoníaco es autoionizable según la reacción:



cuya constante iónica, a la temperatura determinada que dice el problema, es:

$$[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_2^-] = 10^{-12} \quad (1)$$

Bien, pues en este líquido, en el amoníaco, cuyas concentraciones iónicas deben de cumplir con la relación (1), se disuelve el bromuro amónico que, **como el enunciado cita a su constante de equilibrio**, se ionizará según el equilibrio:



y su constante de equilibrio es:

$$K_C = 1'5 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{Br}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{BrNH}_4]} \quad (2)$$

Lo que pide el enunciado del ejercicio es la concentración  $[\text{NH}_4^+]$  que, para que los cálculos sean más fáciles de realizar, vamos a designarla por una  $x$ ; **también, para facilitar los cálculos, adoptaremos las siguientes simplificaciones:**

**la concentración del ión  $\text{NH}_2^-$  será designada por la letra a**

**la concentración del ión  $\text{Br}^-$  será sustituida por la letra b**

**la concentración de  $\text{BrNH}_4$  la denominaremos c**

Con estas nomenclaturas, la ecuación (1) queda simplificada así:

$$a \cdot x = 10^{-12}$$

y la ecuación (2) así:

$$\frac{b \cdot x}{c} = 1'5 \cdot 10^{-3}$$

por lo que contamos con 2 ecuaciones pero con 4 incógnitas; necesitamos 2 ecuaciones más; igualemos masas igualando la masa total del bromo, que es de  $0'1 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ , a las 2 masas entre las que está repartido:

$$0'1 = c + b$$

y, por último, al igualar cargas se obtiene:

$$x = b + a$$

**Comience el estudiante a eliminar incógnitas y llegará a esta ecuación:**

$$x^3 + 1'5 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 1'5 \cdot 10^{-4} \cdot x - 1'5 \cdot 10^{-15} = 0$$



Tanteemos, en la ecuación que ha resultado, valores de  $x$  sin tener idea de por qué valores podemos empezar, aunque enseguida se deducirá si los valores adoptados son los adecuados o no lo son; comencemos ensayando  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,...y nos daremos cuenta de que hay que ensayar estos otros valores  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , ...; para  $x = 10^{-2}$  resulta la expresión:

$$10^{-6} + 1'5 \cdot 10^{-7} ? \quad 1'5 \cdot 10^{-6} ? \quad 1'5 \cdot 10^{-15}$$

que es **negativa**, pero para  $x = 10^{-1}$  la expresión va a resultar **positiva**, pudiéndose aplicar el método de los “términos influyentes”, que son el primero, el segundo y el tercero, con lo que igualando a cero estos 3 términos se obtiene:

$$x^3 + 1'5 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 ? \quad 1'5 \cdot 10^{-4} \cdot x = 0$$

y dividiendo por  $x$  esta última ecuación, y resolviendo la ecuación de segundo grado resultante se acaba el problema:

$$x = [\text{NH}_4^+] = 1'152 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

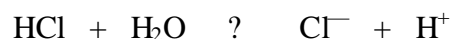
## APÉNDICES

### ÁCIDOS Y BASES. TEORÍAS QUE LOS DEFINEN

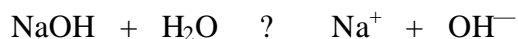
Las definiciones de los ácidos y de las bases han sido desarrolladas por científicos diversos, y se van a explicar las teorías más importantes.

**Teoría de Arrhenius.- Arrhenius, a finales del siglo XIX**, y basándose conjuntamente en la actividad química y en la conductividad eléctrica, de los ácidos y de las bases, llegó a la siguiente conclusión:

**Ácido** es una sustancia que al ser disuelta en el agua se ioniza, y uno de sus iones es el protón o sea que, según esta teoría, un ácido se ioniza en el agua de esta forma:

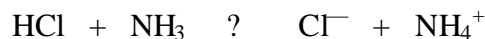


También dijo Arrhenius que la **base** es una sustancia que al ser disuelta en el agua se ioniza, y uno de sus iones es el ión oxhidrilo (ó hidroxilo); según esta teoría, una base se ioniza en el agua así:



Uno de los defectos de la teoría de Arrhenius es que el ión  $\text{H}^+$  no existe en las soluciones ácidas, porque experimentalmente se ha comprobado que el tamaño del ión de los ácidos es superior al tamaño del ión  $\text{H}^+$ , y es superior porque está unido a moléculas del agua, admitiéndose universalmente que esté unido a una sola molécula del agua, formando el ión hidrónio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Otro defecto, de la teoría de Arrhenius, es que no aclara lo que sucede cuando el ácido se disuelve en un líquido que no sea el agua; por ejemplo, cuando se disuelve ácido clorhídrico en amoníaco se produce la siguiente reacción:

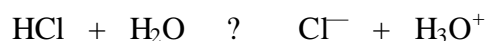


y de la teoría de Arrhenius no se deducen estos últimos iones.

**Teoría de Lowry-Brönsted.- Poco después de 1920, y casi al mismo tiempo, Brönsted y Lowry** expusieron una teoría que dice que el **ácido** es una sustancia que, al ser disuelta en un líquido, **tiene tendencia a dar protones**.

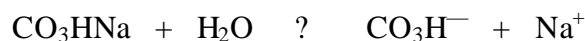
La misma teoría dice que la **base** es una sustancia que, al ser disuelta en un líquido, **tiene tendencia a aceptar protones**.

De acuerdo con esta teoría, si se disuelve el ácido clorhídrico en el agua se produce la siguiente reacción:

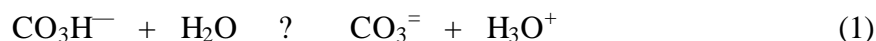


observándose que el **HCl ha dado un protón,  $\text{H}^+$ , al agua**, formándose el ión  $\text{H}_3\text{O}^+$ , luego el **HCl** ha actuado como un ácido; por otro lado, la molécula del agua ha aceptado un protón, luego **el agua ha actuado como una base**.

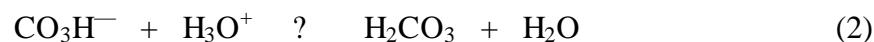
Realmente la teoría de Brönsted y Lowry especifica que en toda reacción en la que hay una transferencia de protones **existe un ácido y una base: el ácido es el que da el protón y la base es quien recibe al protón**; debido a ello, una misma sustancia puede reaccionar unas veces como ácido y otras veces como base, según cual sea la otra sustancia con la que reaccione; por ejemplo, si el bicarbonato sódico se disuelve en el agua, se ioniza de esta forma:



y el ión  $\text{CO}_3\text{H}^-$  reacciona con el agua así:



Quiere decirse que el ión  $\text{CO}_3\text{H}^-$ , por dar un protón al agua según la reacción (1), ha reaccionado como un ácido; sin embargo, si se disuelve el bicarbonato sódico en una solución acuosa del **HCl**, entonces el ión bicarbonato,  $\text{CO}_3\text{H}^-$ , reacciona de esta otra forma:



y según la reacción (2) el ión  $\text{CO}_3\text{H}^-$ , como ha aceptado un protón, ha reaccionado como una base.

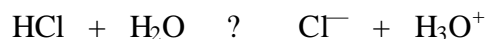
La teoría de Lowry y Brönsted es la teoría más útil en la práctica, y es la admitida en la actualidad por la mayoría de los científicos, a pesar de que la que queda por analizar, la de Lewis, tiene un campo de aplicación más amplio.

**Teoría de Lewis.- Esta teoría, que fue desarrollada poco tiempo después que la teoría de Brönsted y Lowry**, dice que el **ácido** es una sustancia que, al ser disuelta en

un líquido, **puede aceptar electrones**; esto es lo mismo que decir que **puede adquirir cargas negativas, o sea que generará iones negativos**.

La misma teoría dice que la **base** es una sustancia que, al ser disuelta en un líquido, **puede dar electrones**; esto es lo mismo que decir que **puede adquirir cargas positivas, o sea que generará iones positivos**.

De acuerdo con la teoría de Lewis, al disolver el ácido clorhídrico en el agua y producirse esta reacción:



el ácido se ha comportado como un **ácido porque ha aceptado un electrón, transformándose en el ión negativo  $\text{Cl}^-$** ; la base, en la misma reacción, es la molécula del agua, **porque ha dado un electrón, transformándose en el ión positivo  $\text{H}_3\text{O}^+$** . En el fondo, tanto esta teoría como la anterior dicen lo mismo, pero es más útil, por su facilidad de comprensión al aplicarla en la práctica, la teoría de Brønsted y de Lowry. Sin embargo, la de Lewis tiene un campo de aplicación más amplio, porque también puede aplicarse a las reacciones en las que no intervienen protones; por ejemplo, si se disuelve cloruro de boro en una solución en la que existe el ión cloruro, se produce la reacción:



y, según la teoría de Lewis, el cloruro de boro actúa como un ácido, en la reacción (1), **porque ha aceptado electrones**.

### LA ESCALA DEL pH

**pH**, con la **p** minúscula y la **H** mayúscula, son las letras iniciales de las palabras **potencial e Hidrógeno**; estas palabras componen el concepto llamado “potencial del Hidrógeno” que se analiza en los estudios de Electroquímica.

La escala del pH se utiliza para medir las concentraciones de los iones hidronios mediante números fáciles de manejar; la escala del pH es útil porque sustituye a las potencias del número 10 por números más fáciles de operar.

La relación entre el pH y la concentración del ión hidronio es esta:

$$\text{pH} = ? \lg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ó} \quad \lg [\text{H}_3\text{O}^+] = ? \text{pH}$$

**Como el logaritmo de un número es el exponente al que hay que elevar la base para obtener dicho número**, de la última igualdad se deduce:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

y con estas fórmulas se calcula el pH cuando se conozca la concentración, y viceversa.

Los diferentes valores del pH forman una **escala** que se denomina **la escala del pH**; vamos a analizarla.

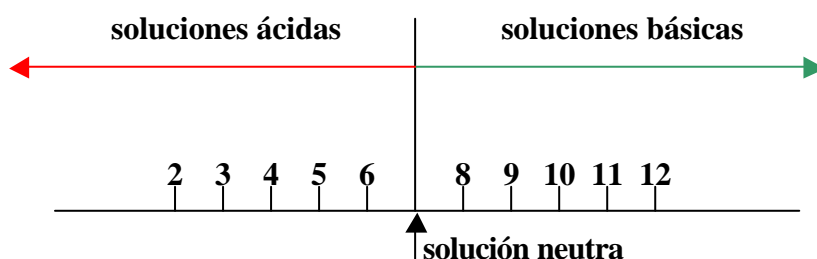
En la solución neutra, la concentración de los iones hidronios es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y el valor del pH de esta solución neutra será:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 10^{-7} = 7$$

Si la concentración de los iones hidronios supera a la cifra de  $10^{-7}$ , la solución será ácida; por ejemplo, si la concentración de los iones hidrónios es  $10^{-3}$  moles · litro<sup>-1</sup>, la solución es ácida y calculando su pH, de la misma manera que se acaba de calcular el anterior pH, resulta ser igual a 3. Con estos datos puede comprenderse que, gráficamente, la escala del pH tiene la forma que sigue:



Mientras más ácida sea una solución, su pH será más bajo; del mismo modo, a más altos valores del pH, la solución correspondiente es más básica.

**Teóricamente**, la escala del pH no tiene límites, es decir no está limitada en el 0 y en el 14; en efecto, un pH igual a  $-1$  existe, y corresponde a esta concentración:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-(-1)} = 10 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y la concentración de los iones oxhidrilos, con esta concentración de los iones hidronios, es bajísima pero existe; será la siguiente:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10} = 10^{-15} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Finalmente, analicemos 2 ejemplos: uno del cálculo del pH conociendo la concentración de los iones hidronios y otro del cálculo de la concentración de los iones hidrónios conociendo el pH.

**Ejemplo 1.** Si una solución tiene una concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1'3 \cdot 10^{-4}$  moles · litro<sup>-1</sup>, calcular su pH.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 1'3 \cdot 10^{-4} = -(\lg 1'3 + \lg 10^{-4}) = \\ &= -\lg 1'3 + 4 = -0'11 + 4 = 3'89 \end{aligned}$$

**Ejemplo 2.-** Si el pH de una solución es 4'5, calcular su concentración en iones hidronios.

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-\text{pH}} = 10^{-4.5} = 10^{0.5-5} = 10^{0.5} \cdot 10^{-5} = \\
 &= 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}
 \end{aligned}$$

Obsérvese que en el exponente, 4.5, interesa separar la parte entera de la decimal, así:

$$4.5 = (5 - 0.5) = 5 + 0.5$$

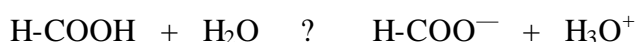
porque de esta manera es como se llega a la forma usual de expresar las concentraciones de los iones hidronios: 10 elevado a un número entero negativo multiplicada, la potencia de 10, por un número que esté comprendido entre 1.00 y 9.99, incluidos estos dos números.

### SOLUCIONES REGULADORAS, TAMPONES Ó AMORTIGUADORAS

De estas 3 maneras se denominan a unas soluciones que, tanto si se diluyen como si se concentran, conservan prácticamente constante su concentración en iones hidronios.

Se forman las soluciones reguladoras mezclando un ácido débil, por ejemplo el ácido fórmico, con su sal fuerte, por ejemplo con el formiato sódico; también se forman mezclando una base débil con su sal fuerte.

Estudemos un caso concreto: solución de ácido fórmico 0.8 M y de formiato sódico 0.7 M; la constante de ionización del ácido fórmico, a la temperatura de la solución, es  $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ; calculemos la concentración de los iones hidronios, **aunque de una forma aproximada; quiere decirse que, como el cálculo va a ser aproximado, se van a admitir igualdades que no es posible de admitir en un cálculo exacto;** el ácido fórmico es un ácido débil y al establecerse el equilibrio:



como la constante de ionización:

$$K_a = \frac{[\text{H-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H-COOH}]} \quad (1)$$

es muy pequeña, el denominador de la expresión (1) es siempre mucho mayor que el numerador y, si el denominador es mucho mayor que el numerador, **la mayor parte del ácido estará sin ionizar, en la forma HCOOH, por lo que se va a admitir la siguiente igualdad:**

$$[\text{H-COOH}] \approx 0.8 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

es decir que, del ácido inicial, 0.8 molar, se desprecian los moles que se han ionizado.

Otra igualdad que va a admitirse, en la solución que se está analizando, es que, debido a que el formiato sódico está totalmente ionizado, la concentración del ión formiato sea aproximadamente igual a la concentración total de la sal; la igualdad que se va a admitir es la que sigue:

$$[\text{H-COO}^-] \approx 0.7 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Es evidente que el ión formiato, por ser el ión de un ácido débil, se hidroliza de acuerdo con esta reacción:



pero como su constante de hidrólisis:

$$K_h = \frac{[\text{H-COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H-COO}^-]} \quad (3)$$

es muy pequeña, **el denominador de la expresión (3) es mucho mayor que el numerador**; quiere decirse que, en la situación de equilibrio (2), **siempre existe mucha mayor cantidad de iones  $\text{H-COO}^-$ , sin hidrolizar, que de moléculas  $\text{H-COOH}$ .**

Admitiendo las 2 concentraciones citadas, despejemos la concentración de los iones hidronios de la igualdad (1):

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{[\text{H-COOH}]}{[\text{H-COO}^-]} \cdot K_a = \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \cdot K_a \approx \frac{0.8}{0.7} \cdot K_a = \\ &= 1.14 \cdot K_a = 2.05 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \end{aligned}$$

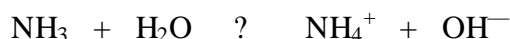
Se acaba de obtener la fórmula siguiente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \cdot K_a \quad (4)$$

bien, pues esta es **la fórmula utilizada para calcular la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en las soluciones tampones**; a partir de esta fórmula se van a deducir las propiedades de las soluciones tampones que se expusieron al definir las; si se diluye una solución reguladora, añadiéndole agua, disminuyen las concentraciones  $[\text{ácido}]$  y  $[\text{sal}]$ , pero disminuyen en la misma proporción, y por este motivo la relación  $\frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$  no varía; tampoco varía esta relación cuando se concentra una solución reguladora, porque las 2 concentraciones aumentan en la misma proporción; por lo tanto, si al diluir, o al concentrar, la relación  $\frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$  no varía, la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  tampoco variará dada la igualdad (4).

Realicemos el mismo estudio para el caso de una base débil y de su sal fuerte, por ejemplo una solución acuosa de cloruro amónico 0'6 molar y de amoníaco 0'7 molar; supóngase que la constante de ionización del amoníaco, a la temperatura de la solución, es  $K_b = 10^{-5}$ ; vamos a deducir la concentración de los iones hidronios de esta solución.

El amoníaco es una base débil que se ioniza en el agua así:



y su constante de ionización es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (5)$$

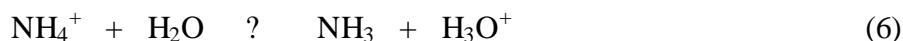
Se van a admitir las mismas aproximaciones que se expusieron para la solución tampón ácida; si la constante  $K_b$  es muy pequeña, **el denominador de la igualdad (5) será mucho mayor que su numerador; por tanto, la mayor parte de las moléculas de  $\text{NH}_3$  estarán sin ionizar, pudiéndose admitir la igualdad:**

$$[\text{NH}_3] \approx 0'7 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

También, como el cloruro amónico está totalmente ionizado, **se va a admitir esta otra igualdad:**

$$[\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] \approx 0'6 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

a pesar de que el ión amonio, por proceder de una base débil, pueda hidrolizarse según la reacción:



En efecto, como la constante de hidrólisis del equilibrio (6):

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

es muy pequeña, **el denominador es mucho mayor que el numerador; quiere decirse que en el equilibrio (6) hay poca cantidad de amoníaco y gran cantidad de iones amonios.**

Admitiendo las igualdades citadas, despejemos de la fórmula (5) la concentración de los iones hidroxilos:

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot K_b = \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]} \cdot K_b$$

y al sustituir, este valor de la concentración  $[\text{OH}^-]$ , en la igualdad:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

se tiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]} \cdot \frac{K_w}{K_b} \quad (7)$$

o lo que es lo mismo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{0'6}{0'7} \cdot \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 8'57 \cdot 10^{-10} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

La fórmula (7) es la fórmula utilizada para calcular la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  de las soluciones tampones básicas y, a partir de ella, se deducen las propiedades de las soluciones tampones que se expusieron al definir las; todo lo que se dijo para las soluciones tampones ácidas, acerca de que la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  no varía cuando la solución se diluye, o se concentra, se puede repetir para las soluciones tampones básicas porque la relación  $\frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$  tampoco varía, al diluir ó al concentrar la solución.

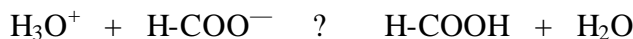
**Otra propiedad de las soluciones amortiguadoras** (esta propiedad es menos importante que las estudiadas) es que, si se les añade una pequeña cantidad de un ácido fuerte, la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  prácticamente no varía.

Para demostrar esta propiedad, añadamos a 1 litro de la solución reguladora ácida analizada anteriormente, 1  $\text{cm}^3$  de una solución de ácido nítrico,  $\text{NO}_3\text{H}$ , 1 molar; es evidente que aumentará la concentración en iones hidronios, pero deduzcamos en qué cuantía; la nueva solución tendrá un volumen de 1.001  $\text{cm}^3$  y calculemos su concentración en iones hidronios, pero solo de los iones hidronios aportados por el ácido nítrico, aplicando la regla de que el volumen es inversamente proporcional a la molaridad o, lo que es lo mismo, planteando esta regla de tres inversa:

$$\begin{aligned} \text{si } 1 \text{ cm}^3 \text{ de iones } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ tienen una concentración } 1 \text{ molar} \\ 1.001 \text{ cm}^3 \text{ de iones } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ tendrán una concentración } x \text{ molar} \end{aligned}$$

de donde se obtiene que  $x$  es aproximadamente igual a 0'001 moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ .

Suponiendo que estos 0'001 moles reaccionan totalmente así:



se producirán 0'001 moles del ácido fórmico y desaparecerán 0'001 moles del ión formiato, con lo que las nuevas concentraciones del ácido y del ión serán:

$$[\text{H-COOH}] \approx 0'8 + 0'001 = 0'801 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$[\text{H-COO}^-] \approx 0'7 - 0'001 = 0'699 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$



Bien, pues con estas nuevas concentraciones del ácido y de la sal apliquemos la fórmula (4):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0'801}{0'699} \cdot 1'8 \cdot 10^{-5} = 2'063 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

que es prácticamente la misma concentración de iones hidronios que se consiguió antes.

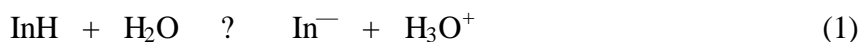
## INDICADORES

Cuando una solución acuosa es **incolora** y se desea conocer su concentración aproximada en iones hidronios, es muy práctico el uso de unas sustancias que se llaman **indicadores**, y se denominan así porque al disolverlas en la solución **indican** la concentración aproximada de los iones hidronios de la solución; esta concentración aproximada se suele medir en números de la escala del pH, en lugar de en moles · litro<sup>-1</sup>.

**Los indicadores son ácidos débiles, o bases débiles**, que tienen un determinado color, y su peculiaridad consiste en que sus sales tienen un color distinto del color del **correspondiente ácido**, o del color de la **correspondiente base**.

Los indicadores se pueden utilizar de 2 formas: añadiendo el indicador a la solución acuosa incolora o añadiendo la solución acuosa incolora al indicador; se exponen, seguidamente, formas de operar.

Consideremos a un indicador ácido que, como se ha dicho, es un ácido débil; designemos, al indicador ácido, por la nomenclatura InH; al disolverlo en el agua se ioniza según esta reacción:



y la solución acuosa que se forma, con pocos iones  $\text{In}^-$  en solución y gran número de **moléculas InH sin ionizar**, tiene un color determinado que es el color que corresponde al de las moléculas InH; si la solución del indicador es añadida a una solución ácida, el equilibrio (1) se desplaza en este sentido  $?$ , y la solución sigue teniendo el color de las moléculas InH; pero si la solución del indicador es añadida a una solución básica, los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  del equilibrio (1) reaccionan así:



y al desaparecer iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , el equilibrio (1) se desplazará en este otro sentido  $?$ , desapareciendo moléculas InH y creándose iones  $\text{In}^-$ ; sin embargo, si son pocos los iones  $\text{In}^-$  creados, la solución no llega a cambiar de color.

Añadamos, la solución de un indicador ácido, a distintas soluciones básicas con concentraciones crecientes del ión  $\text{OH}^-$ , es decir a soluciones básicas, por ejemplo con las concentraciones el ión  $\text{OH}^-$  que siguen:

$$10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, \dots$$

Si al reaccionar la solución del indicador ácido con la solución básica de concentración  $10^{-5}$  moles · litro<sup>-1</sup>, el número de iones  $\text{In}^-$  es pequeño, predominarán las moléculas  $\text{InH}$  sobre los iones  $\text{In}^-$ , y el color de la solución no variará; si la solución del indicador ácido reacciona con una solución básica de concentración  $10^{-4}$  moles · litro<sup>-1</sup>, se crearán más iones  $\text{In}^-$  que en el caso anterior; conforme más básica sea la solución que reacciona con la solución del indicador, más iones  $\text{In}^-$  se formarán y más moléculas  $\text{InH}$  desaparecerán; quiere decirse que llegará un momento, por ejemplo cuando la solución básica sea la de concentración en iones  $\text{OH}^-$  igual a  $10^{-2}$  moles por litro, en el que la abundancia de iones  $\text{In}^-$ , con respecto a la abundancia de las moléculas  $\text{InH}$ , sea tal que predomine el color de los iones  $\text{In}^-$  y, entonces, la solución cambia de color.

Por lo expuesto se deduce que el cambio de color es posible que no se produzca de una forma instantánea; supóngase que el color de las moléculas  $\text{InH}$  sea el amarillo y que el color de los iones  $\text{In}^-$  sea el verde, y supóngase que a la solución de un indicador ácido se le añaden iones  $\text{OH}^-$ ; cuando se ha añadido una pequeña cantidad de iones  $\text{OH}^-$ , la solución seguirá siendo amarilla, pero si seguimos añadiendo iones  $\text{OH}^-$ , y se van creando iones  $\text{In}^-$  y van desapareciendo moléculas  $\text{InH}$ , el color amarillo de la solución comienza a ser amarillo verdoso; al seguir añadiendo más iones  $\text{OH}^-$  va desapareciendo el color amarillo y se va haciendo la solución cada vez más verdosa; si seguimos aportando más iones  $\text{OH}^-$  la solución acabará adquiriendo el color verde del ión  $\text{In}^-$ ; este análisis explica que los cambios de color, si se desea, se pueden realizar a través de colores intermedios entre el color de las moléculas y el color de los iones.

**Cada indicador** cambia de color entre unos valores determinados de las concentraciones de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  que existan en la solución, que es lo mismo que decir que cada indicador cambia de color entre determinados valores del pH; como la gama de indicadores es alta, existen indicadores para cubrir la totalidad de la escala del pH, ya que unos indicadores cambian de color cuando el pH de su solución varía entre 1 y 4, otros indicadores cambian de color cuando varía el pH entre 3 y 5, otros cuando varía el pH entre 4 y 7,...

La constante de ionización del equilibrio (1) es:

$$K_c = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{InH}]}$$

pero “pongamos” esta última fórmula así:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} = \frac{K_c}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (2)$$

En la fórmula (2), como  $K_c$  es constante, si disminuye la concentración de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  aumentará el cociente:

$$\frac{K_C}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3)$$

y también aumentará, porque es igual a él, el cociente:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$$

y, para que aumente este último cociente tendrá que aumentar la concentración  $[\text{In}^-]$  y disminuir la concentración  $[\text{InH}]$ ; quiere decirse que el ácido está convirtiéndose en sal; caso de que siga disminuyendo la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , se seguirá convirtiendo el ácido en sal y llegará un momento en que la solución comience a cambiar de color.

Analícemos el caso contrario: aumento de la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . **En este caso, el cociente (3) disminuirá y también disminuirá, porque es igual a él, este otro cociente:**

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$$

y para que disminuya este último cociente, tendrá que disminuir la concentración  $[\text{In}^-]$  y aumentar la concentración  $[\text{InH}]$ ; quiere decirse que la sal está convirtiéndose en ácido; veamos un ejemplo práctico de este proceso; supóngase que tenemos, en solución acuosa, una sal de un indicador ácido como es  $\text{InNa}$ , sal que está totalmente ionizada así (**las sales sódicas son sales de fuerte ionización**):



por lo que el color de la solución (4) será el del ión  $\text{In}^-$ ; si a la solución (4) se le añade un ácido, aumentará la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (**porque el equilibrio (1) se desplazará en este sentido ?**) y, por este motivo, la sal se convertirá en ácido; si la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  es pequeña, predominará el color del ión  $\text{In}^-$  sobre el color del ácido  $\text{InH}$  pero, si se sigue añadiendo ácido y aumentando la concentración  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , llegará un momento en que el valor de la concentración  $[\text{InH}]$  se asemeje al valor de la concentración  $[\text{In}^-]$ ; en ese momento la solución comienza a cambiar de color.

Los indicadores suelen conocerse por su nombre comercial; **son sustancias orgánicas de fórmulas complejas**; se relacionan los nombres de algunos de ellos: fenolftaleína, anaranjado de metilo, rojo de cresol, rojo de metilo, etc..., y se utilizan en la práctica impregnándolos en unas “tiras” de papel; estas “tiras” se introducen en la solución cuyo pH se desea determinar y, por el color que adquieren las “tiras” de papel, se deduce el valor de la concentración en iones hidronios de la solución, aunque no un valor exacto; solamente aproximado.

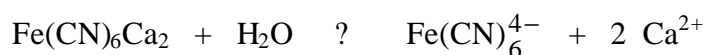
El color que aparece en el nombre comercial del indicador puede coincidir con el color que adquiere al reaccionar, pero no siempre es así: el azul de timol es rojo en solución ácida y amarillo en solución básica.

## ÁCIDO DIPRÓTICO

Analicemos la palabra **diprótico** para deducir su significado; **di** quiere decir **dos**; dejando aparte **ico**, término común de todos los ácidos, queda **prot**; **prot** procede del **protón, y el protón es el ión  $H^+$** ; un ácido diprótico es el que es capaz de generar 2 iones  $H_3O^+$ ; es el diácido. Un ácido diprótico es el  $CO_3H_2$ . Por la misma razón el  $PO_4H_3$ , que es el ácido ortofosfórico, será un ácido triprótico; el  $HCl$  será un ácido monoprótico.

## CONSTANTE DE INESTABILIDAD

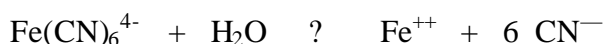
Supóngase una sal que al ionizarse produce un ión que es ionizable, y que la sal es poco soluble en el agua; elijamos al ferrocianuro cálcico, que es una sal poco soluble en el agua y que se ioniza de esta forma:



cuyas concentraciones iónicas están limitadas por el producto de solubilidad de la sal; si la solución estuviera saturada de ferrocianuro cálcico, sus iones estarían en equilibrio con la sal, sólida, depositada en el fondo de la vasija que contiene al líquido y, además, cumpliendo sus concentraciones con esta expresión:

$$[Fe(CN)_6^{4-}] \cdot [Ca^{2+}]^2 = K_{ps}$$

**y ahora viene lo del concepto** de la “constante de inestabilidad”; como el ión ferrocianuro es ionizable, se ioniza hasta alcanzarse el equilibrio:



cuya constante de ionización es:

$$K_c = \frac{[Fe^{++}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

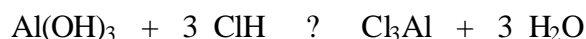
Pues bien, esta constante de equilibrio es conocida por el nombre de **constante de inestabilidad, porque origina “inestabilidad” en la igualdad del producto de solubilidad; quizás la palabra “inestabilidad” no sea la más correcta para designar lo que en realidad ocurre: lo que en realidad ocurre es que, si se está intentando de resolver un problema de cálculo de las concentraciones, el problema no ha concluido con la igualdad del producto de solubilidad, porque hay que seguir operando con la constante  $K_c$ .**

A los iones que como el ión ferrocianuro son ionizables, en lugar de llamarlos iones ionizables, que es una denominación que expresa claramente su comportamiento en la solución, se suelen llamar **iones complejos**, y también **iones compuestos**.

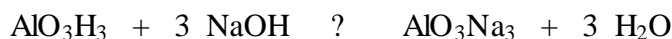
## SUSTANCIAS ANFÓTERAS Ó ANFIPRÓTICAS

Se denominan sustancias anfóteras (ó anfipróticas) a las sustancias que pueden reaccionar como ácidos y como bases; el término “anfi” quiere decir “ambos”; “anfiprot” quiere decir “ambos-protones”, o sea que la sustancia puede aceptar protones y también ceder protones, contando con la posibilidad de “ambas” formas de reacción.

Un ejemplo de sustancia anfótera es el hidróxido de aluminio,  $\text{Al(OH)}_3$  ; si al hidróxido de aluminio se le hace reaccionar con un ácido “fuerte”, como es el ácido clorhídrico, reacciona de esta forma:

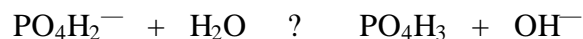


y ha reaccionado como una base; sin embargo, si al hidróxido de aluminio se le hace reaccionar con una base “fuerte”, como es el caso del hidróxido sódico, reacciona así:

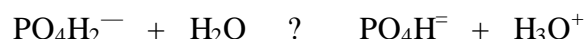


y ha reaccionado como un ácido generando un aluminato; **la reacción acabada de exponer es la reacción normal de los hidróxidos anfóteros, pero en el caso concreto del hidróxido de aluminio el verdadero aluminato sódico es  $\text{AlO}_2\text{Na}$ , porque el hidróxido de aluminio, en presencia de las soluciones alcalinas “fuertes”, pierde una molécula de agua transformándose en  $\text{AlO}_2\text{H}$  (son “cosas” de la química).**

Los iones de las sales de los ácidos débiles, cuando los iones contienen un átomo, o más de un átomo, de hidrógeno, son otros ejemplos de sustancias anfóteras, como es el caso del ión  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ , que puede reaccionar así:



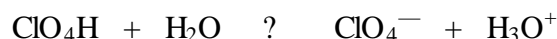
comportándose como una base (esta reacción también es denominada de **hidrólisis**) y también reaccionar de esta otra manera:



comportándose como un ácido.

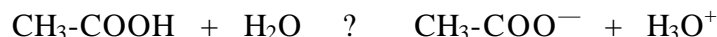
## ÁCIDOS Y BASES CONJUGADOS

Consideremos un ácido fuertemente ionizable, como es el ácido perclórico,  $\text{ClO}_4\text{H}$ , que se ioniza así:



pues bien, al ión producido,  $\text{ClO}_4^-$ , se le denomina **base conjugada del ácido**; este ión es **una base** porque puede admitir protones, ya que es posible que pueda reaccionar con el ión  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Consideremos ahora el caso de un ácido débil, como es el ácido acético que reacciona en solución acuosa de esta manera:



pues bien, al ión producido,  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ , también se le llama **base conjugada del ácido**.

Quiere decirse que **base conjugada de un ácido es la base originada al ionizarse el ácido; también al ácido inicial se le llama ácido conjugado de la base que él produjo al ionizarse**.

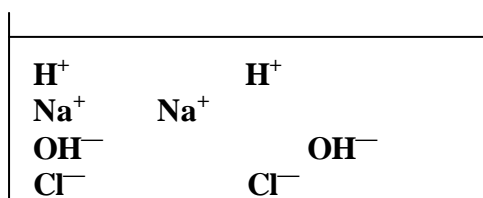
### ACTIVIDAD DE LOS IONES

El concepto **actividad de un ión** es equivalente a la mayor o menor facilidad que tiene el ión para reaccionar; un ión **activo** reacciona más fácilmente que un ión poco activo.

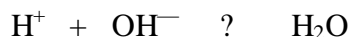
En las soluciones acuosas diluidas, el que un mismo ión reaccione más fácilmente o menos fácilmente, es función de las concentraciones del ión; en estos casos la actividad de un ión es prácticamente igual a su concentración.

En las soluciones acuosas concentradas, además de que los iones de las mismas cargas se repelen, hay una gran abundancia de iones que originan un “entorpecimiento” cuya consecuencia es que los iones que vayan a reaccionar tengan dificultades para colisionar; este **entorpecimiento se denomina interacción iónica**.

Supóngase que mezclamos 2 soluciones acuosas diluidas, una de HCl y otra de NaOH, y que están contenidas en la vasija representada por el esquema que sigue:

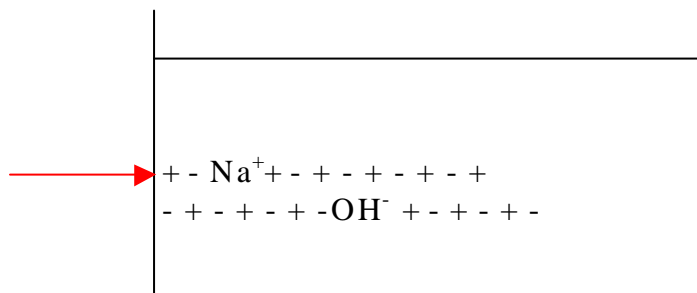


como las soluciones son diluidas, los iones no encuentran dificultades para reaccionar con facilidad, y con facilidad se efectúa la reacción:



Supongamos ahora que una de las 2 soluciones es concentrada, por ejemplo la del HCl, y que la solución de la base NaOH sigue siendo diluida; en esta caso hay gran abundancia de iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$ , y sucede que un ión  $\text{H}^+$  que haya de reaccionar con un ión  $\text{OH}^-$ , **como hay pocos iones  $\text{OH}^-$** , puede tener dificultades para “encontrar” al ión  $\text{OH}^-$  con el que haya de reaccionar.

Vamos a ver si con un gráfico esquemático explicamos mejor este concepto:



en el que por los signos  $+$  y  $-$  se han representado a los iones  $H^+$  y  $Cl^-$ , que son los abundantes; el  $NaOH$ , como está muy diluido, está representado por sólo 2 iones; es evidente que la reacción:



se efectúa más rápidamente que en el caso de las soluciones diluidas porque, al existir muchos iones  $H^+$ , cada ión  $OH^-$  siempre tiene cerca de él a un ión  $H^+$  con el que pueda reaccionar; en efecto, la reacción concluye rápidamente, y la actividad de los iones es superior a la actividad de los iones de las soluciones diluidas; sin embargo, la actividad, en el caso de las soluciones concentradas, es inferior a la concentración de los iones debido a la **interacción iónica**; **si no existiera interacción iónica, la reacción se produciría más rápidamente aún**. Analicemos este hecho observando el último esquema; supóngase que el ión  $OH^-$  tiene que reaccionar con un ión  $H^+$  de los que le rodean, por ejemplo con el ión  $H^+$  indicado con una flecha; si no existieran iones intermedios (**que es lo mismo que decir si no existiera interacción iónica**) la reacción se produciría con más facilidad (más rápidamente) que en el caso de que existan los iones intermedios.

Si se denomina con la letra  $A$  a la actividad y con la letra  $C$  a la concentración, la actividad está relacionada con la concentración por la igualdad:

$$A = ? \cdot C$$

siendo  $?$ , letra griega gamma, lo que se denomina como **coeficiente de actividad**; **? siempre es menor que la unidad, y para las soluciones diluidas ? es prácticamente igual a la unidad**.

**Para la solución diluida anterior**, llamando  $A_1$  y  $C_1$  a la actividad y a la concentración de los iones  $H^+$  se verificará que  $A_1 = C_1$ , porque  $?$  es prácticamente igual a la unidad.

**Para la solución concentrada anterior**, llamando  $A_2$  y  $C_2$  a la actividad y a la concentración de los iones  $H^+$  se verificará:

$$A_2 = ? \cdot C_2$$

y como  $C_2$  es mayor que  $C_1$ , a pesar de que en esta última igualdad  $?$  sea menor que la unidad, siempre  $A_2$  es mayor que  $A_1$ .

Resumiendo, la actividad aumenta con la concentración, pero no aumenta en la misma medida que la concentración, sino que aumenta en menor medida que la concentración;

el coeficiente de actividad,  $\gamma$ , normalmente, disminuye cuando la concentración aumenta; una forma orientadora e imaginaria, de cómo puede disminuir el coeficiente de actividad al aumentar las concentraciones, se explica con las siguientes relaciones (repetimos que son imaginarias):

para una concentración 0'1 M	$A = 0'95 \cdot 0'1 = 0'095$
para una concentración 0'5 M	$A = 0'9 \cdot 0'5 = 0'45$
para una concentración 1 M	$A = 0'85 \cdot 1 = 0'85$
para una concentración 1'5 M	$A = 0'8 \cdot 1'5 = 1'2$

siendo 0'95, 0'9, 0'85 y 0'8 los respectivos coeficientes de actividades.

### AUTOPROTÓLISIS

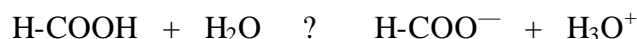
El término **auto-protólisis** es sinónimo del término **auto-ionización**.

La **auto-protólisis** no solamente se verifica en el agua; hay otras sustancias que se “autoprotolizan” como es, por ejemplo, el amoníaco líquido, en el que, cuando es puro, existe este equilibrio iónico:



### EFEECTO DEL IÓN COMÚN

Algunos científicos utilizan la expresión “efecto del ión común” para exponer la alteración que produce, en un equilibrio, la adición de una solución que contenga a uno de los iones del equilibrio. Por ejemplo, si al equilibrio:



le adicionamos una solución de formiato sódico, HCOONa, el ión que es común, en el equilibrio y en la solución que se le adiciona, que es ión formiato, H-COO<sup>-</sup>, altera al equilibrio desplazándolo en este sentido  $\leftarrow$ ; el “efecto del ión común” es, precisamente, este desplazamiento.

### ELECTRÓLITOS

El término **electrólito** es privativo de la electrólisis; no obstante, también puede ser aplicado para designar a cualquier sustancia que se ionice, sea ácido, base o sal; incluso se admiten los conceptos de **electrólitos fuertes** para designar a los ácidos, o a las bases, o a las sales “fuertes”, y el de **electrólitos débiles** para designar a los ácidos, o a las bases o a las sales “débiles”.

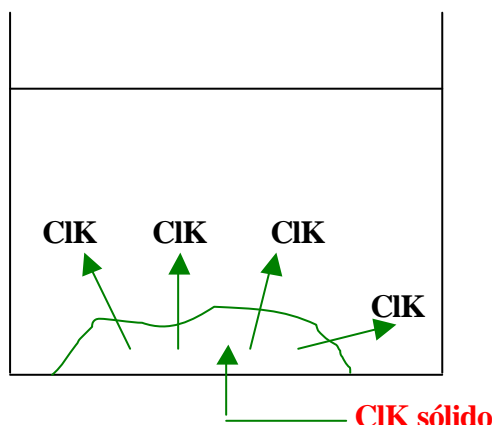
### PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE LAS SALES FUERTES



Supóngase una solución saturada de cloruro potásico, con cloruro potásico sólido en el fondo de la vasija que contiene a la solución; en la solución existirá este equilibrio:



El cloruro potásico es una sal fuerte; pero como la solución está saturada, con sal sólida en el fondo de la vasija, existen moléculas ClK, sin ionizar, en la solución; en efecto, si en una vasija que contiene agua se introduce una gran cantidad de cloruro potásico, la sal se deposita en el fondo de la vasija como indica el esquema que sigue:



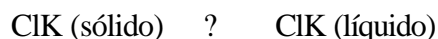
Las moléculas de cloruro potásico sólido, se disuelven en el líquido según esta transformación:



**hasta que el líquido se sature de ClK;** cuando el líquido se ha saturado de ClK y no admite, por consiguiente, más moléculas de ClK en solución, cada vez que se produzca la reacción (2) se produce esta otra reacción:



para que de esa forma no aumente el número de moléculas de ClK en la solución; quiere decirse que se establece, **en la superficie del sólido**, el equilibrio:



existiendo moléculas de ClK en la solución sin ionizar, aunque en cantidad muy pequeña, pero suficiente como para poder formular la constante de equilibrio de la reacción (1), según la expresión:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}^-] \cdot [\text{K}^+]}{[\text{ClK}]} \quad (3)$$

en la que  $K_c$  es constante siempre que no varíe la temperatura.

Por otro lado, recuérdese que cuando las concentraciones son altas **no es la concentración** de los iones el concepto que mide sus posibilidades de reacción, **sino la actividad de los iones**; también recuérdese que la **actividad de los iones es igual al producto de la concentración de los iones multiplicada por un factor que se denomina coeficiente de actividad**, y que suele designarse por la letra griega gamma,  $\gamma$ ; si denominamos por  $A_{Cl^-}$ ,  $A_{K^+}$  y  $A_{ClK}$ , a las actividades de los distintos componentes del equilibrio (1), la constante del equilibrio, para soluciones saturadas de sales fuertes, en lugar de deducirse mediante la fórmula (3), se deduce mediante esta otra fórmula:

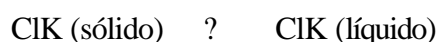
$$K_c = \frac{A_{Cl^-} \cdot A_{K^+}}{A_{ClK}} = \frac{\gamma_{Cl^-} \cdot [Cl^-] \cdot \gamma_{K^+} \cdot [K^+]}{\gamma_{ClK} \cdot [ClK]} = \frac{[Cl^-] \cdot [K^+]}{[ClK]} \cdot \frac{\gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{K^+}}{\gamma_{ClK}} \quad (4)$$

En la fórmula (4), es normal que el coeficiente de actividad del ión  $Cl^-$  sea igual al coeficiente de actividad del ión  $K^+$ , y también es normal que el coeficiente de actividad de la molécula  $ClK$  sea igual a la unidad, porque la concentración de las moléculas  $ClK$  sin ionizar es muy pequeña; introduciendo estos conceptos en la fórmula (4), queda de esta manera:

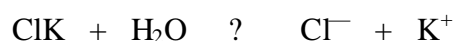
$$K_c = \frac{[Cl^-] \cdot [K^+]}{[ClK]} \cdot \gamma_{Cl^-}^2$$

Para los ácidos fuertes y para las bases fuertes, cuando se forman con ellos soluciones saturadas y con sólido en el fondo de la vasija que contiene a la solución, también se pueden establecer expresiones análogas a la de la fórmula (4), y deducir la constante del equilibrio de su reacción.

Supóngase ahora que la solución está concentrada pero no saturada; consideremos la misma solución de antes, la del  $ClK$ ; si no está saturada no hay  $ClK$  sólido en el fondo de la vasija, y si no existe  $ClK$  sólido tampoco existe este equilibrio:



quiere decirse que no hay moléculas de  $ClK$  disueltas, sin ionizar; todas las moléculas de  $ClK$  están ionizadas y el equilibrio (1) no se generará, porque la reacción de ionización tiene un sólo sentido, que es este:



En esta última reacción, permanecen constantes las concentraciones de los iones  $Cl^-$  y  $K^+$ ; también permanecen constantes sus actividades que, si las multiplicamos, empleando una expresión análoga a la utilizada para hallar el producto de solubilidad de las sales poco solubles, se obtiene lo siguiente:

$$A_{Cl^-} \cdot A_{K^+} = \gamma_{Cl^-} \cdot [Cl^-] \cdot \gamma_{K^+} \cdot [K^+] = [Cl^-] \cdot [K^+] \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{K^+}$$

denominándose a esta última expresión **producto de solubilidad de las actividades**, y al producto suele designársele por el símbolo  $K_{psa}$ , con una a en el subíndice para distinguirlo del producto de solubilidad normal; obsérvese que para cada valor de la concentración existe un valor del  $K_{psa}$  distinto; si el valor del  $K_{psa}$  varía con las concentraciones y varía también con las temperaturas, es fácil intuir que en la práctica **tenga poca utilidad el producto de solubilidad de las actividades**.

## IONES COMPLEJOS Ó COMPUESTOS

Los iones complejos (ó compuestos) acaban de ser definidos al estudiar la constante de inestabilidad.

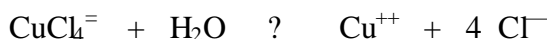
**Los iones complejos suelen estar formados por un ión positivo** y varios iones negativos, o **por un ión positivo** y varias moléculas neutras.

**Los iones positivos** más habituales en los iones complejos, son los siguientes:  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Co^{+++}$  y  $Hg^{++}$ .

Los iones negativos más habituales en los iones complejos, son los siguientes:  $CN^-$ ,  $S_2O_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$  y  $S^-$ .

Las moléculas neutras más habituales en los iones complejos son el agua, el amoníaco y algunos sulfuros metálicos.

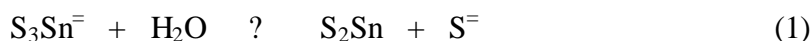
**Una excepción a estas normas de formación acabadas de citar** son los iones complejos formados a partir de algunos sulfuros metálicos, porque están formados por un **ión negativo** y una molécula neutra; lo normal es que el ión compuesto esté formado por **un ión positivo**, por ejemplo el ión  $Cu^{++}$ , y por un ión negativo, por ejemplo el ión  $Cl^-$ , siendo el ión complejo que forman estos 2 iones el ión  $CuCl_4^-$ , que se ioniza así:



o que el ión compuesto esté formado por **un ión positivo**, por ejemplo el ión  $Cu^{++}$ , y por una molécula neutra, por ejemplo  $NH_3$ , siendo el ión compuesto que forman estas 2 materias el ión  $Cu(NH_3)_4^{++}$ , que se ioniza en el agua así:



**La excepción a estas normas** son los iones complejos generados a partir de algunos sulfuros metálicos; esos iones complejos están formados **por un ión negativo**, por ejemplo el ión  $S^-$  y un sulfuro metálico, por ejemplo el sulfuro estánnico,  $S_2Sn$ , y el ión que forman estas 2 sustancias es  $S_3Sn^-$ , que se ioniza en el agua de esta forma:

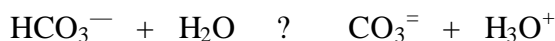
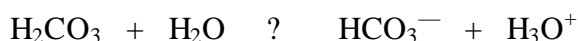


y precisamente por originarse el equilibrio (1), algunos sulfuros metálicos (como el  $S_2Sn$ ) que son insolubles en el agua, son solubles en soluciones acuosas que contengan al ión sulfuro.

De las distintas teorías que han tratado explicar la formación de los iones complejos, parece que la más acertada es la **teoría de la coordinación**, original del científico suizo Werner; esta teoría dice que la unión del ión positivo y los iones negativos (o la unión del ión positivo y las moléculas neutras) se realiza mediante enlaces covalentes; también dice la teoría de Werner que al ión positivo se le unen normalmente 2, 4 ó 6 iones negativos (o 2, 4 ó 6 moléculas neutras); los números 2, 4 y 6 se denominan **números de coordinación**.

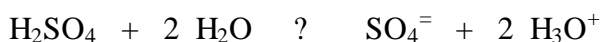
### SOLUCIONES EN VARIAS ETAPAS

Suele utilizarse la expresión “soluciones en varias etapas” para indicar que el soluto se ioniza más de una vez; es el caso, por ejemplo, del ácido carbónico, que se ioniza de esta manera:



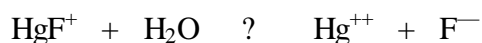
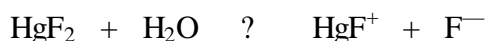
y la ionización del ácido carbónico se dice que se efectúa en “dos etapas”; en lugar de la palabra **etapas** también puede emplearse la palabra **fases**.

Para que en la ionización puedan diferenciarse las etapas, el soluto tiene que ser débilmente ionizable, porque si es fuertemente ionizable, como es por ejemplo el ácido sulfúrico muy diluido, que se ioniza así:



la primera etapa no existe.

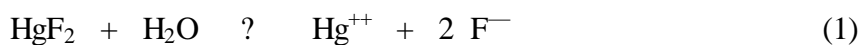
Analícemos una ionización en 2 etapas, la del fluoruro mercuríco,  $\text{HgF}_2$ , que es sal de débil ionización; el fluoruro mercuríco **es soluble en el agua pero se ioniza poco**, siendo sus fases de ionización:



Deduzcamos las constantes de los equilibrios de una y de la otra reacción:

$$K_{c1} = \frac{[\text{HgF}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HgF}_2]} \qquad K_{c2} = \frac{[\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HgF}^+]}$$

Supóngase que el fluoruro mercuríco se ionizara totalmente, sin etapas; la reacción de ionización sería:



Compruebe el alumno (**ahora le “toca” operar al alumno**) que si  $K_c$  es la constante de este último equilibrio, se verifica:

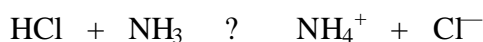
$$K_c = K_{c1} \cdot K_{c2}$$

o sea que **la constante de equilibrio de la reacción total**, designando por “reacción total” al equilibrio (1), es igual al **producto de las constantes de los equilibrios de las reacciones de las distintas etapas**.

### SOLVENTES PRÓTICOS, ANFIPRÓTICOS Y APRÓTICOS

El término “prot” procede de la palabra protón; el término “anfi” quiere decir ambos.

Para deducir el significado de las palabras **próticos, anfipróticos y apróticos** disolvamos, en amoníaco líquido, al ácido clorhídrico; la reacción de ionización es:



fíjense en que el amoníaco ha aceptado un protón; disolvamos, seguidamente y también en amoníaco líquido, al hidróxido sódico; la reacción de ionización es esta otra:



fíjense en que, ahora, el amoníaco ha dado un protón; este solvente, el amoníaco líquido, puede aceptar y puede dar protones; puede realizar **ambas** funciones; pues bien, a este solvente se le denomina **anfiprótico**. **Los solventes más habituales suelen ser anfipróticos: agua, etanol, metanol,...**

Otros solventes realizan una sola tendencia: o dan protones o reciben protones; son los denominados solventes **próticos**.

**Los solventes apróticos**, como es el caso del benceno, ni dan ni reciben protones.

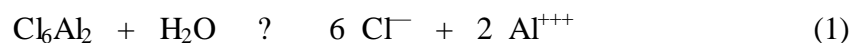
**Los solventes próticos**, cuando dan protones, como generan protones, se llaman **protogénicos**; **los solventes próticos** que aceptan protones, como se unen a los protones, se llaman **protofilicos**.

### REACCIONES PROTOLÍTICAS Y PROTÓLISIS

Con el nombre de **reacciones protolíticas** se conocen a todas las reacciones en las que hay intercambios de protones; el proceso de la reacción protolítica, es decir, la transferencia de protones de una sustancia a otra sustancia se denomina **protólisis**; en realidad reacción protolítica y protólisis es lo mismo; la denominación **reacción protolítica** se aplica a la reacción en sí, y el vocablo **protólisis** se aplica al acto de la transferencia de los protones.

### PSEUDOSALES

Suelen denominarse pseudo-sales a las sales que, al disolverlas en el agua, **su ión positivo forma ión complejo con moléculas  $\text{H}_2\text{O}$** ; una pseudo-sal es, por ejemplo, el cloruro de aluminio, cuya fórmula no es  $\text{Cl}_3\text{Al}$ , sino  $\text{Cl}_6\text{Al}_2$ ; al disolver en el agua el cloruro de aluminio se ioniza de acuerdo con esta reacción:



pero los iones  $\text{Al}^{+++}$  forman ión complejo con el agua; el ión complejo que forman es  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ ; quiere decirse que la ionización real del cloruro de aluminio, al disolverlo en el agua, se realiza según esta otra reacción:



Si la solución del cloruro de aluminio en el agua es diluida, la totalidad de sus moléculas se ionizan como indica la reacción (2), porque al existir pocos iones  $\text{Al}^{+++}$  rodeados de gran cantidad de moléculas de agua, se favorece la formación del ión complejo; sin embargo, si la solución del cloruro de aluminio es concentrada, como existen muchos iones  $\text{Al}^{+++}$ , algunos de ellos pueden encontrar dificultades para formar el ión complejo y, en este caso de **solución concentrada**, además de la reacción (2) se produce la reacción (1).

## ELECTROQUÍMICA

### INTRODUCCIÓN

La Electroquímica es la parte de la Química que estudia los procesos en los que existen, al mismo tiempo, una reacción química y una corriente eléctrica.

Independientemente de una sección final que hemos denominado “apéndices”, este texto de Electroquímica está compuesto de 3 secciones:

**Reacciones de oxidación-reducción.** Son reacciones químicas sin corriente eléctrica, pero están incluidas en la Electroquímica porque constituyen la base de las pilas galvánicas, que se estudian en la segunda sección.

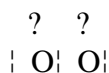
**Pilas galvánicas.** En las pilas galvánicas una reacción química produce una corriente eléctrica.

**Electrólisis.** Mediante la electrólisis una corriente eléctrica produce una reacción química.

## REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

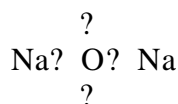
### OXIDACIÓN

Recordemos que el átomo de oxígeno tiene incompleta su capa externa de electrones, y que su número de electrones, en esta capa externa, es de 6; necesita 2 electrones para completar la capa externa. La molécula del oxígeno está formada por 2 átomos, y los electrones de esta molécula están distribuidos así:



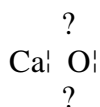
en la que cada línea representa a 2 electrones; obsérvese que hay 2 pares de electrones que son, a la vez, de los 2 átomos y, de esta forma, cada átomo cuenta con 8 electrones en su capa externa; por tanto quedan completas las capas externas de cada átomo.

Por otro lado el sodio, Na, en su capa externa tiene un sólo electrón; si combinamos el sodio con el oxígeno se obtiene el óxido de sodio, que tiene esta distribución electrónica:



es decir, 2 átomos de sodio con 1 átomo de oxígeno forman el compuesto  $\text{Na}_2\text{O}$ , y cada átomo de sodio coopera, con su electrón exterior, a completar la capa externa del oxígeno: 8 electrones. **El sodio queda unido al oxígeno “cediéndole”, cada átomo de sodio, su electrón exterior.**

Otro ejemplo lo tenemos con el calcio, cuyo átomo tiene 2 electrones en su capa externa; su unión electrónica con el oxígeno es esta:

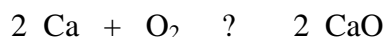


y el compuesto formado es el óxido de calcio,  $\text{CaO}$ ; el calcio, con los 2 electrones de su capa externa, completa los 8 electrones que necesita el oxígeno. **El calcio “cede” al oxígeno sus 2 electrones exteriores.**

Tanto el sodio como el calcio han sido oxidados al unirse al oxígeno, y la oxidación implica una “cesión” de electrones al oxígeno. En realidad los electrones no están

cedidos al oxígeno, sino compartidos por el oxígeno y por el calcio (o por el sodio); por eso se ha puesto entre comillas la palabra cesión; la molécula se comporta como un pequeñísimo imán, con polo positivo y polo negativo, el polo negativo por la zona del  $O_2$  y el polo positivo por la zona del  $Ca$ ; o sea, como si los 2 electrones exteriores del calcio estuvieran más unidos al oxígeno que al calcio.

El calcio, con el oxígeno, reacciona de la siguiente forma:



**y al “cederle” al oxígeno sus electrones exteriores, el átomo del calcio realiza esta reacción electrónica:**



en la que los 2 electrones que aparecen en el segundo miembro son los que le ha “quitado” el oxígeno.

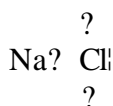
Para el caso del sodio, la reacción de oxidación es esta:



y la reacción electrónica esta otra:

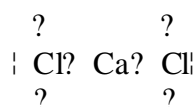


Bien, pues un cuerpo **se oxida cuando “da” electrones, cuando “pierde” electrones.** Este concepto implica el que, para que un cuerpo se oxide, no hace falta que reaccione con el oxígeno; en efecto, el átomo de cloro tiene 7 electrones en su capa externa; cuando 1 átomo de cloro se combina con 1 átomo de sodio, se obtiene la molécula  $\text{ClNa}$  (cloruro de sodio), cuya distribución electrónica es:



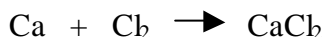
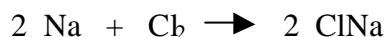
y el cloro “agarra” al electrón exterior del sodio, formando el compuesto estable  $\text{ClNa}$ , en el que el electrón exterior del sodio está más cerca del cloro que del sodio. El pequeñísimo imán que exponíamos antes para el caso del  $\text{CaO}$ , en este caso tiene su polo positivo en la zona del átomo del sodio y el polo negativo en la zona del átomo del cloro. Como el sodio ha “cedido” 1 electrón al cloro, el sodio ha sido oxidado sin haber reaccionado con el oxígeno.

Se cita otro ejemplo de oxidación sin que el cuerpo reacciona con el oxígeno: oxidación del calcio con el cloro; la distribución electrónica del cloruro cálcico es:





y los 2 átomos del cloro “agarran” a los 2 electrones exteriores del calcio; para los 2 casos, sodio y calcio, sus reacciones con el cloro son:



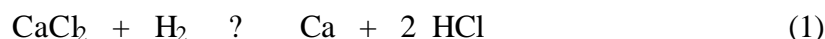
**y las reacciones electrónicas de los 2 metales son las mismas que cuando reaccionan con el oxígeno, es decir:**



resultando, como se dijo antes, que una sustancia se oxida cuando “cede” electrones.

La reacción contraria a la oxidación es la reducción: una sustancia se reduce cuando “toma” electrones. Exponemos ejemplos de reducciones:

El calcio oxidado, como  $\text{ CaO}$  o como  $\text{ CaCl}_2$ , en contacto con carbono o con hidrógeno, en determinadas condiciones, se reduce así:



comprobándose que el átomo de calcio, que era positivo en los compuestos  $\text{ CaO}$  y  $\text{ CaCl}_2$ , después de reaccionar es neutro, luego ha tenido que “captar” electrones.

Analicemos las 2 reacciones (1). En la primera el calcio se ha reducido, pero el carbono se ha oxidado. En la segunda el calcio se ha reducido, pero el hidrógeno se ha oxidado. En todas las reacciones, si un compuesto se oxida otro se reduce.

Las palabras ceder, captar y otras similares, se han entrecomillado porque se han estudiado reacciones moleculares. Más adelante, cuando trabajemos con iones, las cesiones y las captaciones de electrones serán auténticas, y no se entrecomillarán estas palabras (ceder, captar y otras similares).

## VALENCIA

La valencia, también denominada número de valencia ó grado de valencia, de un elemento cuando forma parte de un compuesto, es igual al número de cargas positivas ó de cargas negativas con que cuenta el elemento, en la fórmula del compuesto.

Para calcular la valencia de un elemento, formando parte de un compuesto, nos basaremos en que, siempre, la valencia del oxígeno es  $-2$  y la del hidrógeno es  $+1$ , y también nos basaremos en que la molécula es neutra. Por ejemplo, en el caso de la molécula  $\text{ CaO}$ , que es neutra, si el oxígeno tiene valencia  $-2$  la valencia del calcio

tiene que ser + 2. Otro ejemplo: en la molécula ClH, que es neutra, si la valencia del hidrógeno es + 1, la valencia del cloro será - 1.

El concepto de valencia se aplica a los elementos que forman compuestos con otros, u otros, elementos. Los elementos aislados, solos, tienen valencia cero. Valencia cero tienen, por ejemplo, Na, H<sub>2</sub>, Ca, O<sub>2</sub>, C, Cl<sub>2</sub>, Mn...

Hay elementos que tienen siempre la misma valencia, como es el caso del calcio, del sodio, del potasio..., pero otros elementos tienen valencias variables, como es el caso del nitrógeno, del manganeso, del cromo...; veamos como se calculan las valencias de estos elementos que tienen valencias variables:

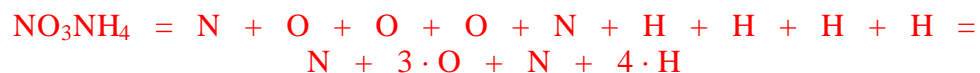
**MnO<sub>2</sub>** que, repetimos, la valencia de la molécula es neutra; cada átomo de oxígeno tiene valencia - 2, pero como la molécula tiene 2 átomos de oxígeno, las valencias de los oxígenos será - 4, luego la valencia del Mn tendrá que ser + 4.

**MnO<sub>4</sub>K.**- La valencia de los 4 oxígenos será - 8, pero la molécula cuenta con un átomo de potasio que tiene valencia + 1, luego la valencia del manganeso tendrá que ser + 7 para que la molécula sea neutra.

Valencia del nitrógeno en el nitrato amónico, sabiendo que la fórmula del amoníaco es NH<sub>3</sub>. La fórmula del nitrato amónico es NO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>. La valencia del nitrógeno que forma compuesto con el amoníaco es - 3; como la valencia de la molécula es cero, desarrollemos la molécula así:

$$\text{cero} = \text{N} + 3 \cdot (-2) - 3 + 4 \cdot (+1) \quad (1)$$

de donde se deduce que la valencia del nitrógeno que forma compuesto con el nitrato es + 5. Se aclara el desarrollo (1) por si existen dudas; lo que se ha hecho es separar los átomos de la molécula del nitrato, o sea esto:



## IGUALACIÓN DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Cuando un cuerpo oxida a otro y, como resultado de la oxidación, se producen otros cuerpos, se ha originado lo que se denomina una reacción de oxidación-reducción.

Si el cuerpo A oxida al cuerpo B, el cuerpo B reduce al cuerpo A ; este concepto es fundamental. Como el cuerpo B reduce al cuerpo A, a la reacción entre A y B se la llama reacción de oxidación-reducción, porque en la reacción se producen los 2 conceptos al mismo tiempo: la oxidación y la reducción.

Las reacciones de oxidación-reducción se pueden originar en cualquier estado de la materia: sólido, líquido o gas. Por ejemplo, si quemamos carbón en el aire se efectúa la reacción:



siendo el carbono oxidado por el oxígeno; el carbono se transforma de C en  $\text{CO}_2$ ; el oxígeno es reducido por el carbono, pasando su valencia de cero a -2, pero como son 2 átomos de oxígeno los que intervienen en la reacción, la valencia de los 2 átomos será  $2 \cdot (-2) = -4$ ; el carbono pasará de tener valencia cero a tener valencia +4.

Lo acabado de exponer es muy importante: el cambio de valencia es el mismo, ya que en los 2 elementos es cuatro. En toda reacción de oxidación-reducción, el número del cambio de valencia del cuerpo oxidado es igual al número del cambio de valencia del cuerpo reducido. Es lógico que así sea, porque los electrones que “cede” un cuerpo los tiene que “coger” el otro cuerpo.

De todas las reacciones de oxidación-reducción que se efectúan entre sustancias que estén en los 3 estados físicos de gas, líquido o sólido, o entre sustancias que estén en estados físicos distintos, las más interesantes son las reacciones realizadas dentro de las soluciones acuosas. En las reacciones de oxidación-reducción de las soluciones acuosas, y en general en todas las reacciones de oxidación-reducción, el tema fundamental a resolver en la práctica es el cálculo de las cantidades que de cada sustancia reaccionan entre sí, de notable utilidad en la química industrial y analítica; el cálculo de las cantidades que, de cada cuerpo, reaccionan entre sí, oxidándose uno y reduciéndose el otro, se deduce después de igualar la reacción; **se dice que una reacción de oxidación-reducción está igualada cuando el número de átomos que hay en el primer miembro de la reacción es igual al número de átomos que hay en el segundo miembro de la reacción.**

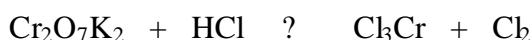
La reacción (1) está igualada, y si deseamos saber qué cantidad de oxígeno se necesita para oxidar totalmente a 100 gramos de carbono, una simple regla de tres nos lo resuelve. Quiere decirse que, con reacción igualada, el cálculo de los compuestos que reaccionan entre sí se deduce mediante reglas de tres.

Sin embargo, la igualación no siempre es fácil; a veces las expresiones son complejas y el intentar, contando átomos, igualar la reacción, puede resultar excesivamente laborioso. Para facilitar la igualación, en estos casos de expresiones complejas, podemos auxiliarnos de un concepto fundamental que se expuso antes: el cambio de valencia del cuerpo que se oxida tiene que ser igual al cambio de valencia del cuerpo que se reduce.

## PROBLEMAS

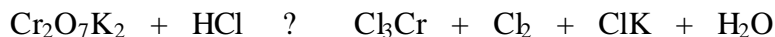
**Ejemplo 1.-** ¿Qué cantidad de dicromato potásico es necesaria para oxidar 100 gramos de HCl a cloro?, sabiendo que el cromo del dicromato se reduce a cloruro crómico.

Primeramente exponamos los datos del enunciado del problema:

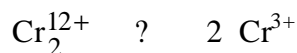


comprobándose que, de momento, la reacción está incompleta: hay átomos O, H y K en el primer miembro de la reacción y no los hay en el segundo miembro. En el caso de los átomos H y O se resuelve siempre de la misma forma: en el segundo miembro aparecen formando moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . En cuanto al caso del átomo K, fácilmente se

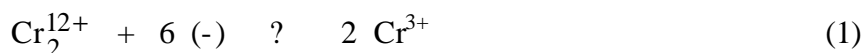
deduce que en el segundo miembro sólo puede unirse al cloro, formando cloruro potásico, ClK. Con estas deducciones, la reacción queda así:



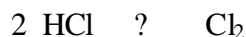
Igualar la reacción contando átomos es muy laborioso; nos ayudemos del cambio de valencias; el cromo es el elemento oxidante, pasando su valencia de ser + 6 en el dicromato potásico a ser + 3 en el cloruro crómico; como son 2 átomos de cromo los que tiene el dicromato, su variación de valencia es:



Ha de tenerse en cuenta que el cromo oxida, pero él se reduce, y necesita captar electrones para realizar el cambio de valencias que, completado con electrones, es así:



Veamos, seguidamente, el cambio de valencias del cloro, que es este:

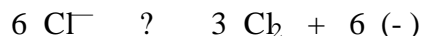


**o lo que es lo mismo:**



porque la valencia del cloro, en la molécula  $\text{Cl}_2$ , es cero; obsérvese que “el cloro reduce al cromo”, y que esta frase es igual que esta otra: “el cloro es oxidado por el cromo”.

Bien, pues para igualar los 2 cambios de valencias, tenemos que multiplicar la segunda reacción por 3, con lo que queda así:



y esto quiere decir que el número de moléculas de  $\text{HCl}$  que intervienen en la reacción es de 6, con lo que la reacción será:



Se explica el porqué de los coeficientes introducidos en el segundo miembro de la reacción:

2  $\text{Cr}_2\text{Cr}$ , porque hay 2 Cr en el primer miembro,

3  $\text{Cl}_2$ , porque tienen que ser 6 átomos de cloro los que se oxiden; los Cl de las moléculas  $\text{Cr}_2\text{Cr}$  y ClK no están oxidados, ya que siguen teniendo la misma valencia, - 1, que cuando formaban parte de la molécula  $\text{HCl}$ ,

2 ClK, porque hay 2 K en el primer miembro,

7  $\text{H}_2\text{O}$ , porque hay 7 átomos de oxígeno en el primer miembro.

Veamos ahora cuales son los átomos que están igualados en los 2 miembros de la reacción. Están igualados los Cr, los O y los K. No están igualados los Cl: hay 6 en el primer miembro y 14 en el segundo miembro; igual sucede con los H. Multiplicando la molécula HCl por 14 se iguala la reacción; compruébelo el alumno.

Vayamos con la pregunta del enunciado del ejercicio: cantidad de dicromato potásico necesaria para oxidar 100 gramos de HCl. Ya se ha comentado que las moléculas de HCl oxidadas son 6 (el cloro del cloruro crómico y el cloro del cloruro potásico tienen la misma valencia que el cloro del ácido clorhídrico, luego no están oxidados). Por consiguiente, una molécula de dicromato potásico oxidará a 6 moléculas del ácido clorhídrico, y una molécula gramo de dicromato potásico oxidará a 6 moléculas gramo del ácido clorhídrico.

El peso molecular del dicromato potásico es:  $2 \cdot 52 + 7 \cdot 16 + 2 \cdot 39 = 294$ , y como el peso molecular del HCl es 36'5 con una regla de tres acabamos el problema:

si 294 gramos de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  oxidan a  $6 \cdot 36'5$  gramos de HCl

x gramos de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  oxidarán a 100 gramos de HCl

de donde:

$$x = 134'2 \text{ gramos de dicromato potásico}$$

Nota importante.- Para no tener errores al igualar las reacciones electrónicas, debe de seguirse siempre esta norma: las cargas eléctricas, en cada miembro de la reacción, tienen que ser iguales. Por ejemplo, para la reacción (1):

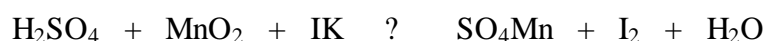


$\text{Cr}_2^{12+}$  tiene 12 cargas positivas y  $2 \text{Cr}^{3+}$  tiene  $2 \cdot 3 = 6$  cargas positivas; para que las cargas sean iguales en los 2 miembros de la reacción, ha de hacerse esto:

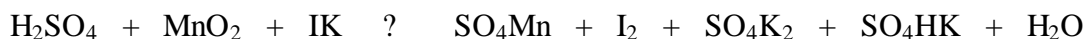
$$12 (+) + 6 (-) \quad ? \quad 6 (+)$$

y con la carga 6 (-) en el primer miembro, existe, en los 2 miembros, la misma carga: +6.

**Ejemplo 2.-** En solución acuosa de ácido sulfúrico, el bióxido de manganeso oxida al yoduro potásico, produciendo yodo. Igualar la reacción sabiendo que el manganeso se transforma en  $\text{SO}_4\text{Mn}$ . La reacción es:



pero fíjense en que hay potasio en el primer miembro de la reacción y no lo hay en el segundo miembro; aunque en estos problemas se suelen definir las reacciones completas, no lo estamos haciendo así, para que el alumno aprenda a razonar, por ejemplo, de qué forma puede estar combinado el K; bien, pues el K está combinado así:



porque el K únicamente puede estar combinado como sulfato o como sulfato-ácido.

En este problema los cambios de valencias nos van a ayudar poco; en efecto, el del manganeso es:



y el del yodo es:



o sea que lo único que hemos averiguado es que en la reacción intervienen 2 moléculas de IK ; quiere decirse que en este problema hay que igualar la reacción contando los átomos que hay a un lado y al otro del símbolo ? ; la reacción inicial es:



de la que, de momento, solamente tenemos igualados los Mn y los I.

Sigamos con los K: hay 2 en el primer miembro y 3 en el segundo; si multiplicamos por 3 la molécula IK tendremos, en el segundo miembro  $\text{I}_2 + \text{I}$ , pero como el átomo I no existe tendremos que multiplicar por 4 la molécula IK, para que en el segundo miembro nos quede  $2 \text{I}_2$ .

Pero obsérvese que hemos hecho “algo” que nos puede ayudar: hemos multiplicado por 2 la reacción (2), luego también tenemos que multiplicar por 2 la reacción (1) y esto nos sirve para mucho porque la reacción ahora queda así:



bien, pues a partir de aquí la igualación es fácil y puede realizarla el alumno; digamos que hay que multiplicar por 5 la molécula  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (es normal que los iones  $\text{SO}_4^{--}$  se cuenten sin separar la S de la O) y multiplicando por 5 la molécula del agua está igualada la reacción.

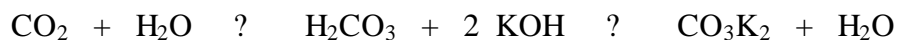
**Ejemplo 3.-** En medio alcalino, el permanganato potásico,  $\text{MnO}_4\text{K}$ , oxida al alcohol etílico,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , “pasando” el carbono del alcohol a  $\text{CO}_2$  y reduciéndose el manganeso a  $\text{MnO}_2$ . Igualar la reacción.

**Medio alcalino quiere decir que se trata de una solución acuosa en la que los iones  $\text{OH}^-$  superan a los iones  $\text{H}^+$  ; medio ácido es una solución acuosa en la que los iones  $\text{H}^+$  superan a los iones  $\text{OH}^-$  ; no es necesario aclarar al alumno lo que se entiende por el nombre de medio neutro.**

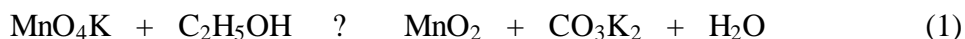
Vayamos con la reacción, planteando los datos del ejemplo:



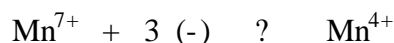
¿y que pasa con el ión  $K^+$ ?, pues lo que pasa es que como estamos considerando un medio alcalino, estará combinado como  $KOH$  que es una base (ó álcali) fuerte, y como el  $CO_2$  con el agua genera un ácido débil, lo que sucede es esto:



luego la reacción a igualar es:

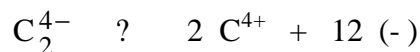


Planteemos los cambios de valencias; el manganeso experimenta esta variación:



Deduzcamos seguidamente la valencia del carbono en el alcohol etílico,  $C_2H_5OH$  ; como de lo que se trata es de igualar la reacción (1), olvidemos que el alcohol es un compuesto orgánico y averigüemos la valencia del  $C$  de la forma normal, como si fuera un compuesto inorgánico: la molécula tiene 6 átomos  $H$ , que implican una carga igual a  $+6$ ; la molécula tiene 1 átomo  $O$ , que implica una carga igual a  $-2$  ; quiere decirse que los 2 átomos  $C$  tendrán una carga igual a  $-4$ , para que la molécula sea neutra.

Dado que el carbono de la molécula  $CO_2$  (y también el carbono de la molécula  $CO_3K_2$ ) cuenta con una valencia igual a  $+4$ , el cambio de valencia del carbono es este:



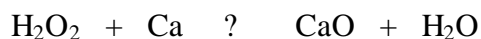
por lo que para igualar cambios de valencias tendremos que multiplicar por 4 el cambio de valencias del manganeso; además, también es fácil deducir que el número de moléculas del carbonato, en el segundo miembro de la reacción, tiene que ser 2; con estos datos planteemos la reacción:



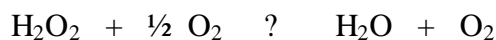
Fíjense en que están igualados los  $Mn$ , los  $C$  y los  $K$ ; falta el agua; cuente el alumno átomos  $O$  y átomos  $H$ , y comprobará que con 3 moléculas de agua está igualada la reacción.

**Ejemplo 4.-** El permanganato potásico,  $MnO_4K$ , oxida al agua oxigenada,  $H_2O_2$ , en presencia del ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ . El manganeso del permanganato se reduce a sulfato manganeso,  $SO_4Mn$ . Igualar la reacción.

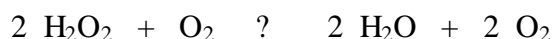
Primeramente aclaremos que el agua oxigenada es un oxidante, **pero cuando reacciona con otro oxidante más “fuerte” que el agua oxigenada, en lugar de oxidar es oxidada**. Este concepto es aplicable a todos los oxidantes: cualquier oxidante, oxida, a no ser que reacciona con otro oxidante más “fuerte” que él ya que, en este último caso, en lugar de oxidar, es oxidado; si vertemos calcio en agua oxigenada, se efectúa la reacción:



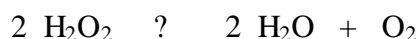
y así es como oxida el agua oxigenada; veamos como se oxida al agua oxigenada añadiéndole oxígeno:



o sea que también desprende oxígeno; multipliquemos por 2 esta última reacción para “eliminar” la fracción:



o lo que es lo mismo:



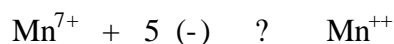
Quiere decirse que el agua oxigenada, tanto cuando oxida como cuando es oxidada, siempre desprende oxígeno aunque con una diferencia muy importante: cuando oxida el oxígeno que desprende está combinado, y cuando es oxidada el oxígeno que desprende está libre.

Dejemos al agua oxigenada y planteemos la reacción del problema:

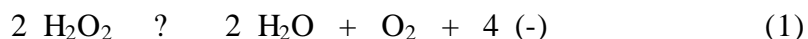


Antes de continuar aclaremos que el ácido sulfúrico cuando está concentrado se combina generando 2 sulfatos, el  $\text{SO}_4\text{K}_2$  y el  $\text{SO}_4\text{HK}$ , pero como el enunciado del problema dice que el sulfato de manganeso que se genera es el  $\text{SO}_4\text{Mn}$ , nos está “descubriendo” que el ácido sulfúrico está diluido, y cuando el ácido sulfúrico está diluido reacciona “perdiendo” sus 2 átomos de hidrógeno.

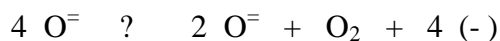
Pasemos a los cambios de valencia; el del manganeso es fácil:



¿Y el cambio de valencia del agua oxigenada cuando reacciona siendo oxidada?; vamos a aclarar que es este:



en efecto, se ha dicho siempre y se repite que el oxígeno combinado tiene una valencia igual a - 2; obsérvese que en la reacción (1) tenemos, primero 4 átomos de oxígeno combinados, después le siguen (seguimos el orden de la reacción) 2 átomos de oxígeno combinados y, por último 2 átomos de oxígeno libres, o sea 1 molécula de oxígeno de valencia cero; bien, pues planteemos la reacción (1) exponiendo solamente los átomos de oxígeno (los átomos del hidrógeno sabemos que todos tiene valencia + 1):





¿"salen" los números?; claro que salen; para igualar cambios de valencias hay que multiplicar los cambios del manganeso por 4 y los cambios del agua oxigenada por 5 con lo que la reacción queda:



De momento solo podemos afirmar que tenemos igualados los Mn, pero veamos: si tenemos 4 átomos K en el primer miembro, en el segundo miembro tiene que haber 2 moléculas  $\text{SO}_2\text{K}_2$ , luego la molécula de ácido sulfúrico tendrá que ser multiplicada por 6; realicemos este primer reajuste:

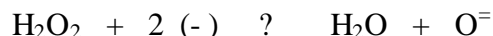


y teniendo igualados los Mn, los K y los sulfatos solamente queda "jugar" con los átomos del H y con los átomos del O; contemos; 32 átomos de H y 36 átomos de O en el primer miembro; 20 átomos de H y 20 átomos de O en el segundo miembro; se iguala la reacción colocando un 16 delante de la molécula del agua y un 10 delante de la molécula del oxígeno. Siempre que se encuentren igualados todos los componentes de las reacciones, excepto los átomos H y los átomos O, se puede actuar de forma análoga a la que se acaba de explicar.

**Ejemplo 5.-** El ferrocianuro potásico,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ , es oxidado por el peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (agua oxigenada), a ferricianuro potásico,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ , en solución acuosa de ácido sulfúrico. Sin embargo, en medio alcalino, es el ferricianuro potásico el que oxida al peróxido de hidrógeno, reduciéndose él a ferrocianuro potásico. Igualar las 2 reacciones, sabiendo que el ácido cianhídrico tiene la fórmula HCN, por lo que el ión cianuro,  $\text{CN}^-$ , tendrá una valencia igual a - 1.

El hierro se combina con las valencias + 2 (compuestos ferrosos) y + 3 (compuestos férricos), y esto quiere decir que en el ferrocianuro el hierro tiene valencia + 2 y en el ferricianuro el hierro tiene valencia + 3.

En la primera reacción que pide el enunciado del problema el agua oxigenada oxida, y sabemos que cuando el agua oxigenada oxida el oxígeno que desprende está combinado, luego su cambio de valencias es de la forma que sigue:



Aclarado lo anterior planteemos la primera reacción:

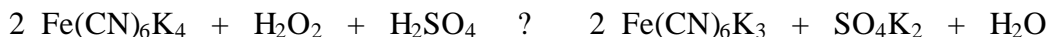


Repetimos que cuando el ácido sulfúrico está concentrado también se forma el sulfato ácido,  $\text{SO}_4\text{HK}$ , pero mientras el problema no diga lo contrario debe de suponerse que el ácido sulfúrico está diluido.

Bien, pues el cambio de valencias del hierro es muy simple, ya que es:

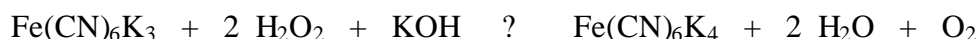


Por lo que la igualación de los cambios de valencias solamente nos sirve para saber que las moléculas del hierro tienen que ser multiplicadas por 2; o sea que tenemos esto:



bien, pues obsérvese que están igualados los Fe, los CN, los K y los  $\text{SO}_4$ , o sea que están igualados todos los componentes de la reacción excepto los H y los O; poniendo un 2 delante de la molécula del agua tenemos igualada la reacción.

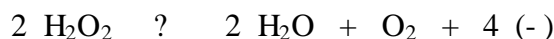
Vayamos con el segundo caso del problema, en el que el agua oxigenada es oxidada; se sabe del problema anterior que cuando el agua oxigenada es oxidada desprende oxígeno, o sea que la reacción será:



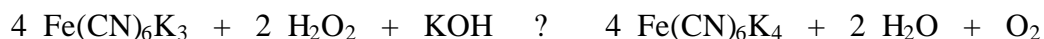
en la que el medio alcalino se ha introducido mediante la molécula KOH.

El cambio de valencia del hierro es el mismo que el del caso anterior: 1.

El cambio de valencia del agua oxigenada sabemos que es:



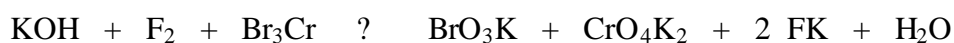
y este último cambio nos aclara que tenemos que multiplicar por 4 las moléculas de los “ferro” y “ferri” cianuros; la reacción quedará así:



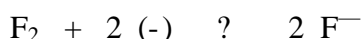
en la que están igualados los Fe y los CN, pero nos faltan los K; contando los K de un miembro y del otro miembro de la reacción, se comprueba que se igualan colocando un 4 delante de la molécula de KOH; igualados los K solamente tenemos que igualar los H y los O, y se igualan poniendo un 4 delante de la molécula del agua y un 2 delante de la molécula del oxígeno. **Fíjese el alumno que la reacción puede dividirse por 2.**

**Ejemplo 6.-** Tenemos una solución acuosa de hidróxido potásico y de bromuro crómico,  $\text{Br}_3\text{Cr}$ . Se hace burbujear a través de la solución gas flúor, oxidando este gas al  $\text{Br}_3\text{Cr}$  a bromato y también a cromato. Igualar la reacción.

En este problema el oxidante, que es el gas flúor,  $\text{F}_2$ , oxida al ión bromuro  $\text{Br}^-$  y al ión crómico  $\text{Cr}^{+++}$ ; oxida por tanto a 2 iones. El ión bromato tiene por fórmula  $\text{BrO}_3^-$  y el ión cromato tiene por fórmula  $\text{CrO}_4^{--}$ ; como en la solución existe el ión potasio,  $\text{K}^+$ , todas las sales producidas serán potásicas. Planteemos la reacción:



El cambio de valencia del oxidante es fácil:



Vayamos con los cambios de valencias de los 2 compuestos oxidados; el del ión bromuro es:



pero como lo que se oxida es el “ión”  $\text{Br}_3^-$ , mejor que esta última reacción de oxidación es esta otra:



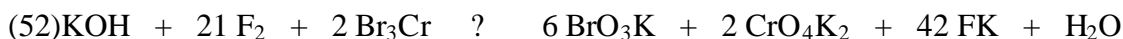
y por lo que respecta al cromo este es su cambio de valencia:



Sumando las 2 reacciones de cambios de valencias de los compuestos oxidados, se tiene:



de lo que se deduce que hay que multiplicar por 21 al cambio de valencias del flúor, y que también hay que multiplicar por 2 a este último cambio de valencias; haciéndolo, la reacción queda así:

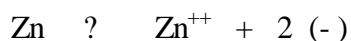


en la que están igualados los F, los Br y los Cr. La igualación de los K es fácil: hay 52 en el segundo miembro, luego tiene que haber 52 moléculas KOH en el primer miembro, y por eso se ha colocado un 52 entre paréntesis delante de la molécula del KOH.

Ya sólo quedan igualar los H y los O ; cuente el alumno átomos y comprobará que la reacción se iguala colocando un 26 delante de la molécula del agua.

**Ejemplo 7.-** A una solución acuosa de ácido nítrico concentrado se le añade cinc pulverizado, que es oxidado por el ácido nítrico, reduciéndose el ácido a monóxido de nitrógeno. Igualar la reacción.

En este problema interviene un sólido, el Zn, un líquido y un gas, el NO, que “escapa” a la atmósfera. Cuando en las reacciones solamente intervienen soluciones acuosas, son también denominadas reacciones iónicas de oxidación-reducción. Este ejemplo no es de reacción iónica porque, además de iones, hay compuestos que no son iones. Por otro lado, se sabe que el Zn se oxida según esta reacción:

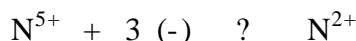


y a estas reacciones, que se están denominando de cambios de valencia, algunos científicos las llaman reacciones ión-electrón, porque intervienen iones y electrones; también, al método que hemos denominado de igualación de cambios de valencia lo llaman **método del ión-electrón**; (obsérvese que estamos utilizando indistintamente las frases cambio de valencia y cambio de valencias; las 2 expresiones son correctas).

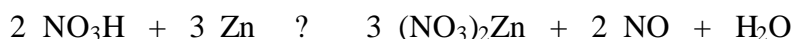
Planteemos la reacción según los datos del enunciado:



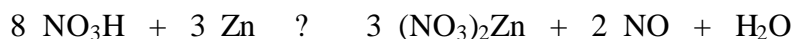
Ya se ha expuesto el cambio de valencia del elemento oxidado; expongamos el cambio de valencia del elemento reducido:



Consecuencia: hay que multiplicar por 3 el primer cambio, y multiplicar por 2 el segundo cambio; haciéndolo la reacción es esta:



pero fíjense en que ha sido considerado solamente al ácido nítrico que ha oxidado, y cuyo nitrógeno se ha reducido a NO, pero hay moléculas del ácido nítrico que no han oxidado y que se encuentran, después de la reacción formando el compuesto nitrato de cinc, y que son 6 moléculas de ácido las que contienen estos nitratos, luego la reacción será:

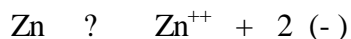


y ahora sólo nos quedan por igualar los H y los O, que esto ya es fácil para el alumno: multiplicando la molécula del agua por 4 se consigue la igualación total.

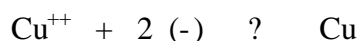
## PILAS GALVÁNICAS

### DEFINICIÓN

Recordemos que cuando un cuerpo se oxida cede electrones, según reacciones como esta:



La reducción es el proceso contrario; un cuerpo se reduce cuando toma electrones, por ejemplo así:



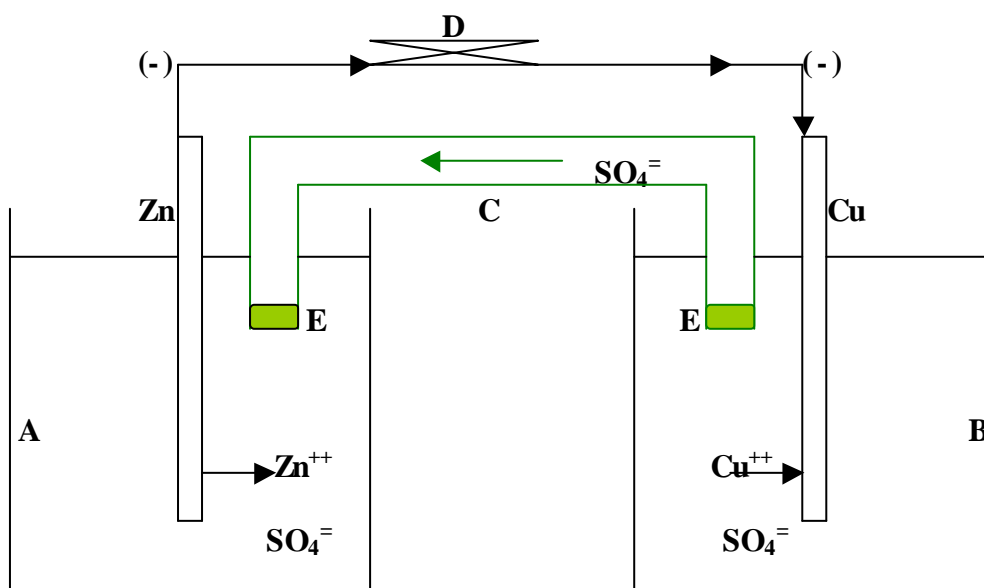
Como los electrones son los productores de las corrientes eléctricas, para que una reacción química pueda generar corriente eléctrica tiene que existir un proceso de oxidación-reducción, para que haya una liberación y una captación de electrones, es decir, un movimiento de electrones; estas reacciones químicas se producen en unas pilas, o cubas, llamadas pilas galvánicas y también pilas voltaicas, en memoria de Galvani y de Volta, notables científicos e investigadores electroquímicos.

Antes de continuar, rememoremos las siguientes cifras y conceptos:

1 julio = 1 culombio · 1 voltio, o también:  
energía = cantidad de electricidad · diferencia de potencial

1 faraday = 96.496 culombios · mol<sup>-1</sup>  
1 faraday es la cantidad de electricidad equivalente a 6'023 · 10<sup>23</sup> electrones, o sea a 1 mol de electrones.

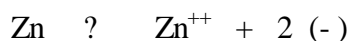
Recordadas estas cifras y conceptos, expliquemos el funcionamiento de las pilas galvánicas estudiando una de ellas, la denominada pila Daniell, que en esquema es así:



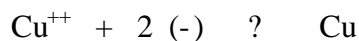
Consiste la pila en 2 cubas, la A que contiene una solución de  $\text{SO}_4\text{Zn}$  y la B que contiene una solución de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ . Cada cuba tiene una barra o pletina, denominadas electrodos, de Zn y de Cu, respectivamente (**en el esquema se han llamado Zn y Cu a los 2 electrodos**). Las 2 cubas están unidas mediante un puente salino, que es un tubo denominado C en el esquema y que contiene una solución, por ejemplo de nitrato amónico,  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , con tapones porosos en sus extremos E para evitar que los líquidos se mezclen, pero que no impiden el paso de determinados iones.

**La pila funciona como a continuación se explica:**

En la cuba A el Zn se oxida según la reacción:



En la cuba B el Cu se reduce según la reacción:



En la cuba A se generan electrones, por lo que su electrodo será negativo, y los electrones generados van, por el conductor exterior D, a la cuba B, que es la que necesita electrones; el electrodo de la cuba B será el positivo.

En todos los generadores de corrientes eléctricas, sean del tipo que sean, los electrones siempre van, por el exterior, del electrodo (o polo) negativo al electrodo (o polo) positivo.

Al aumentar los iones  $Zn^{++}$  en la cuba A, y disminuir los iones  $Cu^{++}$  en la cuba B, ha de existir un flujo de iones  $SO_4^{=}$  de la cuba B a la cuba A, a través del puente salino C, para que las dos soluciones puedan seguir siendo neutras, y se cumplan estas igualdades entre sus concentraciones:

$$\begin{array}{l} \text{en la cuba A} \quad [SO_4^{=}] = [Zn^{++}] \\ \text{en la cuba B} \quad [SO_4^{=}] = [Cu^{++}] \end{array}$$

¿por qué pasan los iones  $SO_4^{=}$  a través de los tabiques porosos E y no los demás iones?; la explicación es porque son más pequeños, y son más pequeños porque no están unidos a moléculas de agua. Los iones positivos  $Zn^{++}$ ,  $Cu^{++}$  y  $NH_4^{+}$  suelen ir unidos a moléculas del agua, y esto hace que aumenten de tamaño, no pudiendo pasar a través de los tabiques E; sin embargo, algunos iones  $NO_3^{-}$ , del nitrato amónico del puente salino C, podrían pasar a través del tabique E a la cuba A y, en este caso, en la cuba A podrían existir iones  $NO_3^{-}$ ; de producirse esto, se va a aclarar, mediante unas cifras imaginarias, como ocurre: supongamos que, para que las 2 cubas A y B conserven sus soluciones neutras, en 1 segundo tienen que pasar 1.000 iones  $SO_4^{=}$  a través del puente salino, pero supongamos que en ese segundo se “cuelan” 100 iones  $NO_3^{-}$  del puente salino a la cuba A; dado que cada ión  $SO_4^{=}$  tiene 2 cargas negativas y los iones  $NO_3^{-}$  tienen una sola carga negativa, para que las 2 soluciones se conserven neutras, en el puente salino tienen que haberse “quedado” 50 iones  $SO_4^{=}$ , y a la cuba A habrán pasado 100 iones  $NO_3^{-}$  y 950 iones  $SO_4^{=}$ . El hecho de producirse actuaciones como la que se ha expuesto del ión  $NO_3^{-}$ , no implica alteración del proceso de las pilas galvánicas.

El electrodo del Zn, que es en el que se produce la oxidación y que es el negativo, se denomina ánodo. Es necesario aprender bien, porque suele generar confusión, la unión de estas palabras o de estos conceptos:

$$\text{oxidación} = \text{negativo} = \text{ánodo (cuba A)}$$

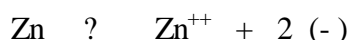
El electrodo del Cu, que es en el que se produce la reducción y que es el positivo, se denomina cátodo. La igualación de palabras, o conceptos, en este caso es:

$$\text{reducción} = \text{positivo} = \text{cátodo (cuba B)}$$

La “palabra” NAO, puede servir como regla nemotécnica para recordar las funciones del electrodo del cinc: está formada por las letras iniciales de las palabras negativo, ánodo y oxidación.

**Observación importante.-** Si en 1 segundo pasan 1.000 (ojo que, como se dijo, es una cifra imaginaria) iones  $SO_4^{=}$  por el puente salino, en ese segundo han de circular,

por el conductor exterior D, 2.000 electrones del ánodo al cátodo. En efecto, cada ión  $\text{Zn}^{++}$  que se forme, según su reacción de oxidación:



implica el envío de 2 electrones del ánodo al cátodo y, al mismo tiempo, la solución del ión  $\text{Zn}^{++}$  tiene que recibir, a través del puente salino, un ión  $\text{SO}_4^-$  para mantenerse neutra. Quiere decirse que la corriente de electrones por el circuito exterior es equivalente a la corriente de iones entre las soluciones, a través del puente salino.

## FUERZA ELECTROMOTRIZ Y POTENCIAL

Al conectar los electrodos de una pila voltaica a un receptor, la corriente eléctrica generada por la pila empieza siendo “fuerte” y, con el tiempo, mientras está funcionando la pila, va disminuyendo y, al final (al “agotarse la pila), se anula (es cero). Entonces, al anularse la corriente eléctrica, los distintos componentes de la pila quedan en equilibrio, se ha terminado la reacción y la pila deja de generar corriente eléctrica.

Al expresar que la corriente eléctrica empieza siendo “fuerte”, queremos decir que el flujo de electrones es el máximo que puede generar la pila; en ese momento, cuando empieza a funcionar la pila, su fuerza electromotriz (que ahora definiremos) tiene un valor que, poco a poco, durante el funcionamiento de la pila, va disminuyendo, hasta llegar a valer cero cuando se alcanza el equilibrio, que es cuando la pila deja de trabajar.

Recuérdese que si un generador de corriente eléctrica continua origina una corriente eléctrica de intensidad  $I$  amperios, al estar el generador de la corriente conectado a un receptor de resistencia  $R$  ohmios, y si el generador tiene una resistencia interna de  $r$  ohmios, la expresión:

$$R \cdot I + r \cdot I$$

es igual a la “caída” de tensión total del circuito; bien, pues a esta “caída” de tensión total del circuito se la denomina fuerza electromotriz del generador de la corriente eléctrica; la “caída” de tensión en el receptor,  $R \cdot I$ , es igual a la diferencia de potencial entre los electrodos (o polos) del generador. Quiere decirse que la fuerza electromotriz y la diferencia de potencial, cuando existe una circulación de la corriente eléctrica, no son la misma cosa. Sin embargo, cuando no existe circulación de la corriente eléctrica, tanto la fuerza electromotriz como la diferencia de potencial, son iguales a la diferencia que hay entre los potenciales de los 2 electrodos (o polos), por lo que pueden exponerse los 2 conceptos que siguen:

- a) si no hay circulación de corriente eléctrica, la fuerza electromotriz es igual a la diferencia de potencial.
- b) si existe circulación de corriente eléctrica, la fuerza electromotriz es mayor que la diferencia de potencial.

Para expresar la diferencia que hay entre los potenciales de 2 electrodos, vamos a utilizar tanto la fuerza electromotriz como la diferencia de potencial pero, ojo, cuando se cite a la fuerza electromotriz (téngase en cuenta que estamos “hablando” de expresar la diferencia que hay entre los potenciales de 2 electrodos) hay siempre que tener en cuenta que la pila debe de estar parada, sin generar corriente eléctrica.

Adoptaremos para la fuerza electromotriz la nomenclatura  $F_m$ ; la diferencia de potencial será denominada, simplemente, potencial y su nomenclatura será  $e$ , que es la letra griega épsilon. Recuérdese que  $F_m = e$  solamente cuando no circula corriente eléctrica.

## ENERGÍA PRODUCIDA POR UNA PILA

Al generar corriente eléctrica, la pila produce una energía que se consume en el circuito exterior (también llamado receptor); esta energía la origina la pila y la recibe el receptor, por lo que es una energía que la pila poseía y que la pierde; quiere decirse que la energía total de la pila disminuirá. Por tanto, la energía total de la pila disminuye cuando genera corriente eléctrica, luego la variación de su entalpía,  $\Delta H$ , es negativa.

Como la energía que la pila produce es igual al potencial,  $e$ , multiplicado por la cantidad de electricidad, es decir voltios por culombios, si se designa por  $f$  al faraday y por  $n_e$  al número de moles de electrones que han reaccionado, la cantidad de electricidad que ha circulado será  $f \cdot n_e$ , y la energía producida será:

$$\text{energía producida} = e \cdot f \cdot n_e \quad (1)$$

Algunos científicos denominan, a  $n_e$ , moles equivalentes y, también, equivalentes normales.

En la fórmula (1)  $f$  es el faraday, que es conocido y que vale 96.496 culombios;  $n_e$  también es conocido y seguidamente aclararemos su concepto;  $e$  es conocido sólo cuando empieza a trabajar la pila porque durante el tiempo que está trabajando la pila  $e$  está disminuyendo, poco a poco, hasta igualarse a cero. **Debido al carácter variable de  $e$ , el valor exacto de la energía producida por la pila,  $e \cdot n_e \cdot f$ , sólo puede calcularse cuando se conozca la variación de  $e$  al variar el tiempo.**

Aclaremos el concepto de  $n_e$ . Se ha dicho que  $n_e$  son los moles de electrones que circulan; el subíndice  $e$  del término  $n_e$  procede de la letra inicial de la palabra electrón. Se exponen 2 ejemplos del cálculo de  $n_e$ .

**Ejemplo 1.-** En una pila Daniell se generan 0'01 moles del ión  $Zn^{++}$ . Calcular  $n_e$ .  
Como cada ión  $Zn^{++}$  produce 2 electrones, 0'01 moles del ión  $Zn^{++}$  producirán 0'02 moles de electrones; en este ejemplo  $n_e = 0'02$  moles.

**Ejemplo 2.-** En una pila se generan, en el ánodo, iones  $Al^{+++}$  y se depositan, en el cátodo, iones  $Cu^{++}$ . Cuando se han generado 0'01 moles del ión  $Al^{+++}$ , ¿cuántos moles del ión  $Cu^{++}$  se han depositado?. Para responder a esta pregunta tenemos que calcular los moles de electrones que han circulado, es decir  $n_e$ .

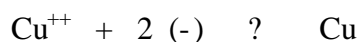
Dado que el ión  $Al^{+++}$  se forma según la reacción:



cada ión  $Al^{+++}$  genera 3 electrones y, por consiguiente, la formación de 0'01 moles del ión  $Al^{+++}$  generarán  $3 \cdot 0'01 = 0'03$  moles de electrones, o sea que  $n_e$  es igual a



0'03 ; los 0'03 moles de electrones “van” al cátodo y reducen a los iones  $\text{Cu}^{++}$  según la reacción:



que quiere decir que, cada ión  $\text{Cu}^{++}$  necesita, para ser reducido (o depositado), 2 electrones. Siendo 0'03 moles de electrones los que recibe el cátodo, se puede establecer esta regla de tres:

$$\begin{array}{l} \text{si 2 electrones neutralizan 1 ión } \text{Cu}^{++} \\ 0'03 \text{ moles de electrones neutralizarán } x \text{ moles de iones } \text{Cu}^{++} \end{array}$$

de donde:

$$x = 0'015 \text{ moles de los iones } \text{Cu}^{++}$$

(recuérdese que 0'03 moles de electrones son:  $0'03 \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$  electrones).

Como la unidad de  $n_e$  es el mol y  $f$  vale  $96.496 \text{ culombios} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la unidad de  $n_e \cdot f$  es  $\text{mol} \cdot \text{culombios} \cdot \text{mol}^{-1}$ , es decir el culombio.

## FÓRMULAS DEL POTENCIAL Y DEL POTENCIAL ESTÁNDAR

La energía producida por una pila es una energía perdida por la pila y, si la pierde la pila, será negativa para la pila. La Termodinámica Química demuestra que, cuando la temperatura es constante, lo que varía la energía al trabajar una pila es igual a la variación de la energía libre de los componentes de la pila, y también igual a la variación de la entalpía de los componentes de la pila; por ser una medida energética más “expresiva” vamos a trabajar con la entalpía; no obstante, si la temperatura variara al funcionar la pila, las fórmulas que se van a deducir tendrían que ser modificadas: tendrían que sustituirse las entalpías por las energías libres, conceptos que se aclaran perfectamente en los análisis de la Termodinámica Química. Suponiendo que la temperatura es constante, lo que varía la entalpía de los componentes de la pila es igual a la energía producida por la pila, aunque con signo contrario, o sea que se verifica la expresión:

$$? \quad ? \quad H = e \cdot n_e \cdot f \quad (1)$$

En la fórmula (1), despejemos el potencial que, recuérdese, se mide en voltios:

$$e = \frac{-\Delta H}{n_e \cdot f} \quad (2)$$

En los estudios de la Termodinámica Química se demuestra que la variación de la entalpía tiene el valor:

$$? \quad ? \quad H = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}} \quad (3)$$

siendo:

R, la constante de los gases ideales

T, la temperatura en grados Kelvin

n, el número de moles de iones que reaccionan

$K_c$ , la constante de equilibrio de la reacción, o sea el producto y cociente de las concentraciones al alcanzarse el equilibrio y

$K_{ca}$ , el producto y cociente de las concentraciones actuales, en el mismo orden en el que están en  $K_c$ , es decir, si en la fórmula de  $K_c$  sustituimos las concentraciones en el equilibrio por las concentraciones actuales, conservándolas en el mismo lugar que tienen en la fórmula de  $K_c$ , obtenemos el término denominado  $K_{ca}$ ; **(los subíndices c y a de  $K_{ca}$ , son las letras iniciales de las palabras concentración actual).**

En el caso de que al formar una pila las concentraciones, al principio, sean iguales a las que se obtienen al alcanzarse el equilibrio, se verificará:

$$K_c = K_{ca}$$

y por tanto:

$$\ln \frac{K_c}{K_{ca}} = \ln 1 = 0$$

con lo que la variación de la entalpía es cero y el potencial es cero. No hay reacción. Lógico, porque existe equilibrio desde el principio.

Por lo que respecta a la fórmula (3) hay que admitirla y recordarla; se deducirá en los estudios de la Termodinámica Química.

La variación de la entalpía en la fórmula (1) tiene por unidad el julio, porque voltios por culombios son iguales a julios.

Recordemos, ahora, los valores de la constante de los gases según las unidades en las que se exprese:

$$R = 0.0821 \frac{\text{atmós.} \cdot \text{litro}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8.3144 \frac{\text{julios}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 1.9872 \frac{\text{calorías}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Como la variación de la entalpía se mide en julios, en la fórmula (3) R tiene que valer 8.3144, para que exista esta igualación de unidades:

$$? \Delta H \text{ julios} = n \text{ moles} \cdot R \frac{\text{julios}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot T \text{ K}$$

ya que  $\frac{K_c}{K_{ca}}$  carece de unidades: es el cociente de 2 términos que tienen las mismas unidades.

Después de la aclaración de las unidades, sustituyamos el valor de  $? \Delta H$ , según la fórmula (3), en la igualdad (2):

$$\varepsilon = \frac{-\Delta H}{n_e \cdot f} = \frac{n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_C}{K_{Ca}}}{n_e \cdot f} = \frac{R \cdot T}{\frac{n_e}{n} \cdot f} \cdot \ln \frac{K_C}{K_{Ca}} \quad (4)$$

En la fórmula (4)  $\frac{n_e}{n}$  son los moles de electrones que circulan divididos por los moles de iones que reaccionan; en los ejemplos que se expusieron en el capítulo anterior, para el ión  $Zn^{++}$  este cociente vale 2, para el ión  $Al^{+++}$  este cociente vale 3; quiere decirse que el cociente  $\frac{n_e}{n}$  es lo que se suele llamar variación de valencia, y lo vamos a designar con la letra  $v$ , quedando la fórmula (4) así:

$$\varepsilon = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln \frac{K_C}{K_{Ca}}$$

Si todas las concentraciones iniciales, o actuales, tuvieran el valor 1 (o sea que todas fueran 1 molares),  $K_{Ca}$  sería igual a 1 y, entonces, obtenemos un concepto que es fundamental en todos los problemas electroquímicos: **el potencial estándar**. Se designa por  $\varepsilon^0$ , con un cero a modo de exponente, y su fórmula es:

$$\varepsilon^0 = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_C$$

Las 2 fórmulas últimas, cuando la pila está parada, también son válidas para las fuerzas electromotrices, o sea en lugar de  $\varepsilon$  y  $\varepsilon^0$  poner  $F_m$  y  $F_m^0$ ;  $F_m^0$  es la fuerza electromotriz estándar y en la que, igual que para  $\varepsilon^0$ , las concentraciones de todos los componentes de la pila han de ser 1 molares y, además, la pila tiene que cumplir con 2 condiciones que, hasta ahora, se habían omitido: la presión ha de ser la atmosférica y la temperatura tiene que ser de 25° C.

El potencial estándar está calculado para todos los componentes que pueden formar pilas galvánicas, y el cálculo está realizado a la presión atmosférica y a la temperatura de 25° C. Es importante tener en cuenta estas 2 últimas condiciones de presión y de temperatura; si la temperatura fuera de 10° C, el potencial de una pila cuyas concentraciones sean todas 1 molares, no es el potencial estándar.

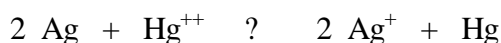
## PROBLEMAS

**Ejemplo 1.-** El potencial estándar de la pila  $Ag | Ag^+ | Hg^{++} | Hg$  es igual a 0'0546 voltios. Deducir la reacción y calcular su constante de equilibrio.

Se ha designado a la pila de una forma simplificada, muy útil:

electrodo ánodo | ión ánodo | ión cátodo | electrodo cátodo

La reacción, como se oxida la plata, es:



y se sabe que se oxida la plata porque está colocada en el ánodo. Cuando el enunciado cita a la pila simplificada, o sea esquematizada, el primer electrodo, el de la izquierda, es el ánodo. **Siempre.**

También podemos saber qué electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo porque existe una escala, que incluye a todos los componentes que integran pilas, y que se llama escala de reducción de potenciales estándares. Esta escala será explicada más adelante, y veremos que cada elemento es ánodo al formar pila con todos los elementos que están, en la escala, detrás de él ; si el mismo electrodo forma pila con uno de los elementos que están en la escala delante de él, entonces es cátodo.

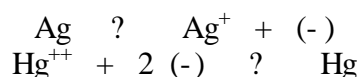
El ejercicio también pide la constante del equilibrio, y su enunciado cita al potencial estándar; la fórmula que liga a estos 2 conceptos es:

$$e^0 = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_c$$

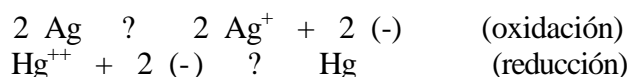
en la que despejando el logaritmo neperiano de  $K_c$  se tiene:

$$\ln K_c = \frac{\varepsilon^0 \cdot v \cdot f}{R \cdot T} \quad (1)$$

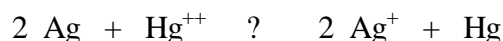
fórmula de la que se conocen  $e^0$  porque lo indica el enunciado,  $f$  que es el faraday y que vale  $96.496 \text{ culombios} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $R$  que, en julios, vale  $8'3144$  y  $T$  que es igual a  $273 + 25 = 298 \text{ K}$ ; queda el valor de  $v$ ;  $v$  es igual a 2 a pesar de que el ión  $\text{Ag}^+$  tiene una sola carga; aprovechemos esta “pega” para aclarar mejor el concepto del valor de  $v$ ; las 2 reacciones son:



y según la primera reacción  $v = 1$ , y según la segunda reacción  $v = 2$ ; pero lo que se ha de considerar es la reacción conjunta, y para conseguir esta reacción conjunta hay que multiplicar por 2 la primera de estas 2 últimas reacciones para que, al sumarlas, “se vayan” los electrones; es decir, si multiplicamos por 2 la primera reacción, quedan las reacciones así:



y al sumar estas 2 reacciones “se van” los electrones, obteniéndose la reacción conjunta, que es:



de donde se deduce que  $v = 2$ ; aclarado que siempre para  $v$  hay que adoptar el valor deducido de la reacción conjunta, sustituyamos cifras en la fórmula (1) aunque exponiendo, pero solamente esta vez, todas las unidades para que el alumno adquiriera un conocimiento más completo de las unidades:

$$\ln K_c = \frac{\varepsilon^0 \cdot v \cdot f}{R \cdot T} = \frac{0'0546 \text{ voltios} \cdot 2 \cdot 96.496 \text{ culombios} \cdot \text{mol}^{-1}}{8'3144 \frac{\text{julios}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}$$

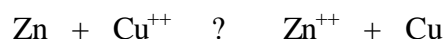
pudiendo comprobar el alumno que “se van” todas las unidades (téngase en cuenta que culombios · voltios = julios); el motivo de haber expuesto todas las unidades es: ampliar los conocimientos del alumno; efectuadas las operaciones, resulta:

$$\ln K_c = 4'28$$

y como el logaritmo de un número es el exponente al que hay que elevar la base para obtener dicho número, se tiene:

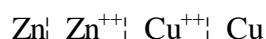
$$K_c = e^{4'28} = 72$$

**Ejemplo 2.-**La constante de equilibrio de la reacción



es, a 25° C,  $1'47 \cdot 10^{37}$ . Establecer el esquema de la reacción y calcular la  $F_m^0$  y también la  $F_m$  cuando  $[\text{Cu}^{++}] = 0'2 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$  y  $[\text{Zn}^{++}] = 0'0005 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ .

El enunciado del problema pide, en primer lugar, el esquema de la reacción, que es el esquema simplificado con el que se comenzó el primer ejemplo. Como el Zn es el que se oxida, porque la reacción indica que “pasa” de ser Zn metal a ser el ión  $\text{Zn}^{++}$ , el cinc es el ánodo, luego el esquema es:



En segundo lugar, hay que calcular la fuerza electromotriz estándar,  $F_m^0$ . Conocemos la constante de equilibrio a 25° C,  $K_c = 1'48 \cdot 10^{37}$ . Apliquemos la fórmula:

$$F_m^0 = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_c \quad (1)$$

En la fórmula (1), como los valores de R, T y f son siempre los mismos, 8'3144, 298 y 96.496 respectivamente, cuando la temperatura es de 25° C, se puede simplificar de acuerdo con las operaciones que siguen:

$$F_m^0 = \frac{8'3144 \cdot 298}{v \cdot 96.496} \cdot \ln K_c = \frac{0'02567}{v} \cdot \ln K_c$$

y como:

$$\ln K_c = 2'3026 \cdot \lg K_c$$

se tiene:

$$F_m^0 = \frac{0'02567}{v} \cdot 2'3026 \cdot \lg K_c = \frac{0'059}{v} \cdot \lg K_c \quad (2)$$

**La fórmula (2) es muy parecida a la que, más adelante, se va a llamar ecuación de Nernst.**

**Dado que  $v = 2$  y conocemos el valor de  $K_c$ , al hacer operaciones en la fórmula (2) resulta:**

$$Fm^0 = 1'097 \text{ voltios}$$

Por último, calculemos la fuerza electromotriz con las concentraciones  $[Cu^{++}] = 0'2$  moles · litro<sup>-1</sup> y  $[Zn^{++}] = 0'0005$  moles · litro<sup>-1</sup>; para ello emplearemos la fórmula de la fuerza electromotriz en función de  $K_c$  (constante del equilibrio) y de  $K_{ca}$  (la misma fórmula de  $K_c$  pero con las concentraciones iniciales o actuales):

$$\begin{aligned} Fm &= \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}} = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot (\ln K_c - \ln K_{ca}) = \\ &= \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_c - \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_{ca} \end{aligned}$$

y como el primer miembro de esta última diferencia es **precisamente  $Fm^0$**  resulta la siguiente importantísima igualdad:

$$Fm = Fm^0 - \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_{ca} \quad (3)$$

pero  $R$ ,  $T$  y  $f$  son siempre iguales a 8'3144, 298 y 96.496 respectivamente y, además, como el  $\ln K_{ca}$  es igual a  $2'3026 \cdot \lg K_{ca}$ , la fórmula (3) queda convertida en la ecuación de Nernst, que es:

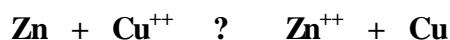
$$Fm = Fm^0 - \frac{0'059}{v} \cdot \lg K_{ca}$$

y la misma ecuación con potenciales:

$$e = e^0 - \frac{0'059}{v} \cdot \lg K_{ca}$$

que, insistimos, sólo se cumplen cuando la temperatura es de 25° C.

Resolvamos el problema aplicando la ecuación de Nernst; dado que la reacción es:



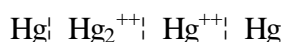
$v$  será igual a 2, y el valor de  $K_{ca}$  es:

$$K_{ca} = \frac{[Zn^{++}]}{[Cu^{++}]} = \frac{0'0005}{0'2}$$

y como también conocemos el valor de  $Fm^0$ , que es 1'097, al sustituir cifras en la fórmula de Nernst se tiene:

$$Fm = 1'17 \text{ voltios}$$

**Ejemplo 3.-** El potencial estándar de la pila



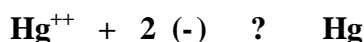
es de 0'2 voltios. Exponer la reacción y calcular su constante de equilibrio. Calcular también la fuerza electromotriz de una pila formada con los mismos electrodos pero con estas concentraciones iónicas:

$$[\text{Hg}_2^{++}] = 0'2 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \quad \text{y} \quad [\text{Hg}^{++}] = 0'5 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

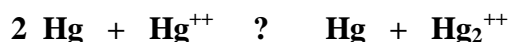
Según la disposición del esquema,  $\text{Hg} | \text{Hg}_2^{++}$  forma el ánodo, luego la reacción de oxidación, **que es la del ánodo**, será:



y la reacción de reducción, **que es la del cátodo**, será:



y sumando las 2 reacciones anteriores se consigue la reacción conjunta, que es:



o lo que es lo mismo:



que es una reacción de equilibrio, y así se ha expresado, porque si el Hg se oxida y el Hg se reduce, que es lo que sucede en esta pila, tiene que existir un equilibrio y, lo que es más importante, en la fórmula de la constante del equilibrio no está incluido el Hg por 2 razones: porque no está ionizado y porque tiene el comportamiento de un metal, de un sólido aunque su estado sea el líquido; téngase en cuenta que el equilibrio se establece entre soluciones acuosas, entre iones que están disueltos en el agua, **y el mercurio no está disuelto en el agua. Tanto es así que la constante de equilibrio de la reacción (1) es:**

$$K_c = \frac{[\text{Hg}_2^{++}]}{[\text{Hg}^{++}]}$$

y para calcularla, que es la segunda pregunta del enunciado, apliquemos la fórmula:

$$e^0 = 0'2 = \frac{0'059}{v} \cdot \lg K_c$$

que, como  $v$  es igual a 2, al despejar la constante del equilibrio resulta:

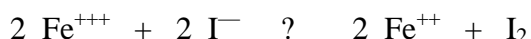
$$K_c = 6.025.596$$

constante de equilibrio muy alta que indica que, en el equilibrio, la concentración del ión  $\text{Hg}^{++}$  es pequeñísima.

La última pregunta del enunciado va a ser resuelta por el alumno; tengan en cuenta **que con pila parada  $Fm^0 = e^0$** .

**La solución es:  $Fm = 0'212$  voltios.**

**Ejemplo 4.-** A  $0^\circ\text{C}$  la constante de equilibrio de la reacción:



es 10. Esquematizar la pila hierro-yodo y calcular su “potencial estándar”. Averiguar que sucede cuando se mezclan volúmenes iguales de soluciones de los iones  $\text{Fe}^{+++}$  2 M y de soluciones de los iones  $\text{I}^-$  2 M. El yodo es un metaloide sólido, pero supóngase que es conductor de electrones.

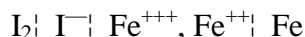
Como el hierro, según la reacción del enunciado, “pasa” del ión  $\text{Fe}^{+++}$  al ión  $\text{Fe}^{++}$ , su reacción electrónica tiene que ser esta:



luego el hierro se reduce; su electrodo es el cátodo. Por supuesto, la reacción del yodo será de oxidación y su electrodo es el ánodo; la reacción es:



por lo que la pila esquematizada será:

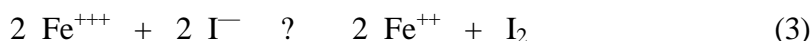


en la que en el cátodo se han indicado los 2 iones del hierro porque están los 2 iones realmente en él.

Pasemos al “potencial estándar”, que no será estándar (y por eso se ha entrecomillado) porque la temperatura no es de  $25^\circ\text{C}$ , sino de  $0^\circ\text{C}$ ; lo calcularemos aplicando la fórmula:

$$e = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_e$$

en la que  $T$  es igual a 273 K; todos los demás factores son conocidos pero algún alumno puede tener dudas acerca el valor de  $v$ ; según la reacción (1)  $v = 1$  y según la reacción (2)  $v = 2$ , pero para deducir la reacción conjunta hay que multiplicar la reacción (1) por 2 y, después de hacer la multiplicación, si sumamos las 2 reacciones se obtiene la reacción conjunta, que es:



luego  $v = 2$ ; ya podemos calcular el valor del potencial, que es:



$$e = \frac{8'3144 \cdot 273}{2 \cdot 96.496} \cdot \ln 10 = 0'0275 \text{ voltios}$$

Por último se explica la tercera parte del ejercicio; las 2 soluciones son 2 molares, que es lo mismo que decir que sus concentraciones son iguales a 2 moles · litro<sup>-1</sup>; como el enunciado del problema dice “cuando se mezclan volúmenes iguales”, podemos escoger el volumen más fácil: 1 litro.

Si mezclamos 1 litro de la solución del ión Fe<sup>+++</sup> con 1 litro de la solución del ión Γ<sup>-</sup>, lo que resultan son 2 litros y las concentraciones de los iones se habrán reducido a la mitad, o sea que las concentraciones serán 1 molar = 1 mol · litro<sup>-1</sup>. Ha sido fácil deducir las nuevas concentraciones porque hemos trabajado con cifras sencillas pero, para casos más complicados, tendríamos que aplicar el concepto **de que las molaridades son inversamente proporcionales a los volúmenes; por ejemplo, para la solución de cualquier ión, si M y V son su molaridad y su volumen antes de mezclar, y M' y V' son su molaridad y su volumen después de mezclar, se verifica:**

$$M \cdot V = M' \cdot V'$$

Aclarado lo anterior, vayamos al ejemplo. El enunciado pide que averigüemos qué ocurre cuando se mezclan las 2 soluciones; lo que sucede es que reaccionan los iones, según la reacción (3) hasta alcanzarse el equilibrio. El cálculo de las concentraciones en el equilibrio se realiza como sigue:

Denominemos  $\underline{x}$  a la concentración [Fe<sup>++</sup>] en el equilibrio.

La concentración [Fe<sup>+++</sup>], como al principio era igual a 1, si han reaccionado  $\underline{x}$  moles del ión Fe<sup>+++</sup> para transformarse en  $\underline{x}$  moles del ión Fe<sup>++</sup>, en el equilibrio será [Fe<sup>+++</sup>] = 1 -  $\underline{x}$ .

La concentración [Γ<sup>-</sup>] también será igual a 1 -  $\underline{x}$ , porque tienen que reaccionar  $\underline{x}$  moles del ión Γ<sup>-</sup> con  $\underline{x}$  moles del ión Fe<sup>+++</sup> para que se formen  $\underline{x}$  moles del ión Fe<sup>++</sup>.

Sustituyendo estas concentraciones en la fórmula de la constante de equilibrio, que vale 10, resulta:

$$K_c = 10 = \frac{x^2}{(1-x)^2 \cdot (1-x)^2}$$

porque como el  $\underline{h}$  es un sólido, es constante su concentración; al hacer operaciones en la anterior ecuación, se tiene:

$$3'16 \cdot x^2 - 7'32 \cdot x + 3'16 = 0$$

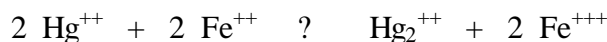
cuyas raíces son 1'74 y 0'57, pero de estas 2 raíces solo nos vale 0'57, porque  $\underline{x}$  no puede ser mayor que 1. Solución al problema:

$$[\text{Fe}^{++}] = 0'57 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{+++}] = 0.43 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$[\text{I}^-] = 0.43 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 5.- Problema a resolver por el alumno.** Sabiendo que la constante de equilibrio, a 25° C, de la reacción:



es  $1.08 \cdot 10^5$ , calcular la fuerza electromotriz de un pila mercurio-hierro, con estas concentraciones iónicas iniciales:

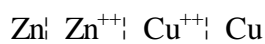
$$\begin{aligned} [\text{Hg}^{++}] &= 0.5 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} & [\text{Hg}_2^{++}] &= 0.7 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [\text{Fe}^{++}] &= 1.2 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} & [\text{Fe}^{+++}] &= 2.3 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \end{aligned}$$

Solución:  $F_m = 0.1186$  voltios.

Ayuda: la fórmula fundamental es  $F_m = \frac{0.059}{v} \cdot \lg \frac{K_c}{K_{ca}}$

## POTENCIALES AISLADOS

Sea la pila Daniell, en esquema:

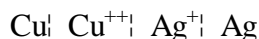


de la que sabemos, y repetimos, que el electrodo del Zn, ánodo, es el negativo; el cátodo y positivo es el electrodo del Cu. Los electrones van, por el exterior, del electrodo del Zn al electrodo del Cu.

Vamos a suponer que formamos una pila con unas concentraciones cualesquiera de los iones  $\text{Zn}^{++}$  y  $\text{Cu}^{++}$  que denominaremos  $[\text{Zn}^{++}]$  y  $[\text{Cu}^{++}]$ . El potencial de esta pila sabemos que es:

$$e = e^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$

Analicemos esta otra pila:

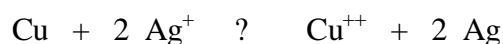


en la que el electrodo de cobre es el negativo; el que se oxida es el cobre; el cobre es el ánodo. Insistimos en que, en estos esquemas, siempre se coloca el ánodo en la izquierda.

Para unas concentraciones cualesquiera  $[\text{Cu}^{++}]$  y  $[\text{Ag}^+]$ , el potencial de esta otra pila es:

$$e = e^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln \frac{[Cu^{++}]}{[Ag^+]^2}$$

y lo del 2 en el denominador y el cuadrado en la concentración del ión  $Ag^+$  es porque la reacción, al funcionar la pila, es:



Supóngase, en el caso de la primera pila, la del cinc y la del cobre, **que podemos expresar los 2 potenciales de cada electrodo aisladamente, un potencial para el electrodo Zn|Zn<sup>++</sup> y otro potencial para el electrodo Cu<sup>++</sup>|Cu. Las expresiones serían así:**

$$\text{para el Zn: } e_{Zn} = \varepsilon_{Zn/Zn^{++}}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln [Zn^{++}]$$

$$\text{para el Cu: } e_{Cu} = \varepsilon_{Cu^{++}/Cu}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln [Cu^{++}]$$

Para comprobar si estas 2 expresiones de los potenciales son correctas, se van a restar. Si, al restarlas, la diferencia de los 2 potenciales (o diferencia de potencial) es el potencial de la pila es que, en efecto, **las expresiones de los 2 potenciales de los electrodos aislados son válidas; las restemos:**

$$\begin{aligned} e_{Zn} - e_{Cu} &= \varepsilon_{Zn/Zn^{++}}^0 - \varepsilon_{Cu^{++}/Cu}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot (\ln [Zn^{++}] - \ln [Cu^{++}]) = \\ &= e^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln \frac{[Zn^{++}]}{[Cu^{++}]} = \varepsilon \end{aligned} \quad (1)$$

**demostrándose que las expresiones, de los potenciales estándares de los electrodos aislados, son correctas;** se ha introducido en la fórmula (1), el término  $e^0$  porque el potencial estándar del Zn oxidándose,  $\varepsilon_{Zn/Zn^{++}}^0$ , menos el potencial estándar del Cu reduciéndose,  $\varepsilon_{Cu^{++}/Cu}^0$ , es el potencial estándar de la pila.

Exponiendo las mismas expresiones, de potenciales de electrodos aislados, pero para la segunda pila citada, la de los electrodos de cobre y de plata, se tiene:

$$\text{para el Cu: } e_{Cu} = \varepsilon_{Cu/Cu^{++}}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln [Cu^{++}]$$

$$\text{para la Ag: } e_{Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{R \cdot T}{f} \cdot \ln [Ag^+]$$

Si el miembro  $\frac{R \cdot T}{f} \cdot \ln [Ag^+]$  de esta última expresión se multiplica por 2, numerador y denominador, no varía la expresión, quedando así:

$$\frac{R \cdot T \cdot 2}{2 \cdot f} \cdot \ln [Ag^+] = \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln [Ag^+]^2$$

Por consiguiente, para la plata, puede ponerse su igualdad de esta otra forma:

$$e_{Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln [Ag^+]^2$$

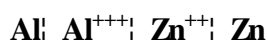
Al hallar la diferencia entre los 2 potenciales  $e_{Cu}$  y  $e_{Ag}$ , deberemos obtener el potencial de la pila que se forma entre los electrodos de cobre y de plata, y efectivamente así es:

$$e_{Cu} - e_{Ag} = e^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot f} \cdot \ln \frac{[Cu^{++}]}{[Ag^+]^2} = e$$

Pensemos un momento en lo que se ha hecho, en los 2 ejemplos en los que se han restado potenciales, y despacio porque estos conceptos suelen generar confusiones: para hallar el potencial de una pila le hemos restado el potencial positivo al potencial negativo. Se vuelve a repetir lo que se ha hecho: potencial del electrodo negativo menos potencial del electrodo positivo; sin embargo, esta diferencia es un número positivo, ¿por qué?, porque el ánodo, que es el negativo, es el que tiene mayor potencial ya que es el que está más “cargado” de electrones (**y los electrones tienen que “salir” del ánodo hacia el cátodo**); es decir, lo que se ha calculado es una diferencia de potencial igual que se calculan los potenciales en electricidad, que se obtienen restando, al potencial del cuerpo más “cargado” de electrones, el potencial del cuerpo menos “cargado” de electrones.

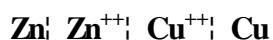
## ESCALA DE POTENCIALES ESTÁNDARES

Se ha demostrado que el Cu es ánodo ó cátodo según el electrodo con el que se apareje para formar pila, y esto que pasa con el electrodo del Cu pasa con todos los electrodos; el Zn, por ejemplo, es cátodo cuando forma pila con el aluminio según el esquema:



¿Cómo se sabe cuando el Zn es ánodo ó cuando es cátodo?. En el ejemplo primero aludíamos a la existencia de una escala, que denominamos **escala de reducción de potenciales estándares**. Esta escala está formada por una relación de todos los electrodos aislados utilizados para formar pilas galvánicas; los electrodos están escalonados de menor potencial estándar de reducción a mayor potencial estándar de reducción, **estando los potenciales estándares de reducción calculados, lógicamente, a 25° C.**

La confección de la escala tuvo un inconveniente, que fue el siguiente: el potencial estándar de la pila Daniell:



es:

$$e^0 = 1'0995 \text{ voltios}$$

y los potenciales estándares de los electrodos aislados, de la pila Daniell, tomados en el orden en el que están en la pila, o sea oxidación en el electrodo de Zn y reducción en el electrodo de Cu, son:

$$\varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{++}}^0 \quad \text{y} \quad \varepsilon_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0$$

bien, pues la diferencia entre estos 2 potenciales es  $e^0$ , **pero solamente conocemos la diferencia entre los potenciales, 1'0995 voltios**; si le damos el valor cero al potencial aislado del cobre, entonces resultará para el potencial aislado del electrodo del Zn el valor:

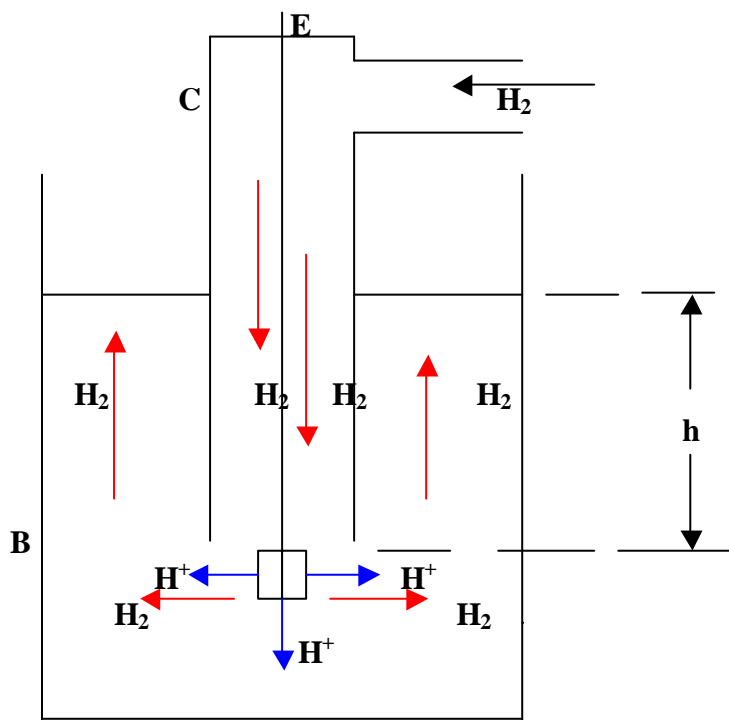
$$\varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{++}}^0 = 1'0995 \text{ voltios}$$

**y ahora sí, ahora ya tenemos un valor concreto del potencial del electrodo aislado.** Este fue el inconveniente que tuvo la confección de la escala: averiguar a qué electrodo aislado tenía que dársele el valor cero para poder asignarle una cifra a todos los demás electrodos. **El electrodo elegido fue el del hidrógeno**; se le dio el valor cero al potencial estándar del electrodo del hidrógeno y, a partir de este valor cero, se dedujeron los potenciales estándares de todos los electrodos que forman pilas voltaicas.

Citemos como ejemplo que el Zn es ánodo cuando forma pila con los electrodos que están debajo de él en la escala, y el mismo Zn es cátodo cuando forma pila con los electrodos que están por encima de él en la escala. Antes de seguir expliquemos como es el electrodo del hidrógeno.

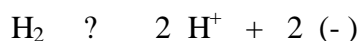
## ELECTRODO DEL HIDRÓGENO

En esquema es así:

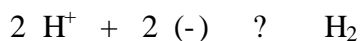


En la cuba, que hemos denominado con la letra B, hay una solución del ión  $\text{H}^+$ , de concentración uno molar; el gas  $\text{H}_2$ , a la presión de 1 atmósfera, entra por el tubo C y burbujea por la cuba B, hasta salir al exterior, como indican las direcciones de las flechas. En realidad, la presión del hidrógeno tiene que ser ligeramente superior a la atmosférica, porque debe de “vencer” a la presión atmosférica más la presión originada por la columna de líquido de altura  $h$  pero, para que los conceptos de este texto coincidan con los conceptos de los demás tratados de Química, tanto en este caso como en otros análogos que se expondrán más adelante, diremos que el gas burbujea a la presión de 1 atmósfera. El **electrodo E es un alambre de platino terminado en láminas porosas (las láminas porosas ocupan el cuadrado señalado en el esquema) para aumentar las superficies de contacto del platino; estas láminas porosas de platino constituyen el catalizador y, alrededor de ellas es donde se efectúan las reacciones que se van a citar. En otros lugares del texto se explican las propiedades catalizadoras del platino, y también del paladio, en las reacciones en las que interviene el hidrógeno, porque incorporan al hidrógeno a la red cristalina del platino (o del paladio) atomizado.**

El ión  $\text{H}^+$ , que en realidad es  $\text{H}_3\text{O}^+$ , y el gas  $\text{H}_2$ , según con quien esté conectado E, pueden reaccionar como ánodo, de acuerdo con la reacción de oxidación:



o como cátodo, según esta reacción de reducción:



En el supuesto de que se estableciera un equilibrio entre los iones  $\text{H}^+$  y el gas  $\text{H}_2$ , y se deseara calcular su constante de equilibrio, en los estudios de los Equilibrios se

explica que se ha comprobado experimentalmente que cuando el gas burbujea a través del líquido, y sólo cuando el gas burbujea a través del líquido, su concentración (también llamada actividad y también llamada concentración efectiva) puede ser sustituida por su presión en atmósferas, siempre que el gas reaccione con iones del líquido, y siempre que su presión sea del orden de 1 atmósfera o inferior a 1 atmósfera.

## ESCALA DE POTENCIALES ESTÁNDARES (CONTINUACIÓN)

El electrodo del hidrógeno, al formar pila con el del Zn, lo hace de esta manera:

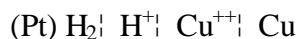


(así es como se indica el platino en el esquema, entre paréntesis) y como el potencial estándar del hidrógeno, por conveniencias de asignarle el origen de la escala, es cero, el potencial estándar de la pila formada por los electrodos de Zn y de H<sub>2</sub> será igual al potencial estándar del electrodo de Zn aislado, ya que el potencial estándar de la pila será:

$$e^0 = \epsilon_{\text{Zn/Zn}^{++}}^0 - \epsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \epsilon_{\text{Zn/Zn}^{++}}^0 - \text{cero}$$

y este potencial estándar está calculado; vale 0'7628 voltios.

Formemos ahora una pila con hidrógeno y con cobre. En esquema es:



y el potencial estándar de esta pila, por ser el estándar del hidrógeno igual a cero, será el potencial estándar del electrodo del cobre; tiene la expresión que sigue:

$$e^0 = \epsilon_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 - \epsilon_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 = \text{cero} - \epsilon_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0$$

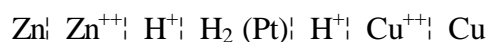
y este potencial estándar está calculado; su valor, por supuesto a 25 ° C, es 0'3367 voltios; por tanto:

$$e^0 = 0'3367 = - \epsilon_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0$$

o sea:

$$\epsilon_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 = - 0'3367 \text{ voltios}$$

Para calcular el potencial estándar de la pila cuyos electrodos son de Zn y de Cu, formemos una pila de 3 electrodos que esquematizada sea esta:



en la que el electrodo central, el de hidrógeno, tiene un potencial estándar igual a cero. La diferencia de potencial entre el electrodo de Zn y el electrodo de H<sub>2</sub> es 0'7628

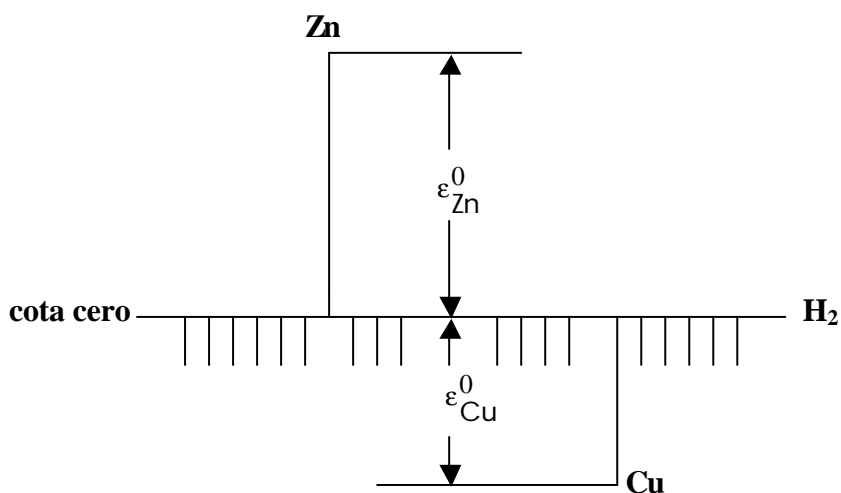
voltios; la diferencia de potencial entre el electrodo de  $H_2$  y el electrodo de  $Cu$  es 0'3367 voltios.

La diferencia de potencial existente entre el  $Zn$  y el  $Cu$ , que es precisamente el potencial estándar de la pila Daniell, será la suma de las 2 cifras citadas:

$$e^0 = \varepsilon_{Zn}^0 + \varepsilon_{Cu}^0 = 0'7628 + 0'3367 = 1'0995 \text{ voltios}$$

Se explica el porqué de esta última suma de una forma expresiva. Si el potencial estándar del  $H_2$  es cero, **todos los electrodos que tengan un nivel potencial superior al del hidrógeno**, tendrán potenciales estándares positivos; de la misma forma, todos los electrodos que tengan **un nivel potencial inferior al del hidrógeno**, tendrán potenciales estándares negativos, porque el potencial estándar del hidrógeno es cero.

Se ha empleado la palabra “nivel” porque el concepto es semejante al concepto de los niveles de altura; si el electrodo estándar del  $H_2$  tiene un nivel potencial cero y lo asemejamos en niveles de altura como ocupando **la cota cero, a “ras” del suelo**, el electrodo estándar del  $Zn$  en estos niveles de altura ocuparía la cota  $\varepsilon_{Zn}^0$  sobre el suelo; de la misma manera, si el nivel del potencial estándar del  $Cu$  es negativo, asemejando este concepto a los niveles de altura el cobre ocuparía una cota negativa, que tendría que estar “bajo” tierra. Bueno, dejémonos de “prosa” y expliquemos el concepto mediante un esquema:



comprobándose que la distancia “que va” del  $Zn$  al  $Cu$  es la suma  $\varepsilon_{Zn}^0 + \varepsilon_{Cu}^0$ , y por eso fueron sumados al calcular el estándar de la pila Daniell.

Seguidamente vamos a explicar como se construye la escala de potenciales estándares; el potencial estándar aislado de cada electrodo se deduce de una pila formada por el electrodo de que “se trate” y por el electrodo estándar del hidrógeno, pero con una particularidad: **el electrodo estándar del hidrógeno tiene que ser el ánodo en la pila que se forme**; **consecuencia de esta particularidad es que, en la escala de potenciales estándares, el signo de los potenciales de cada electrodo aislado es el contrario del que se ha expuesto hasta ahora.**

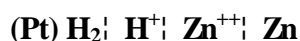


Al ser el estándar del hidrógeno el ánodo en la nueva pila que se está considerando, el otro electrodo será el cátodo, o sea que este otro electrodo estará situado en la zona de la reducción, siendo este el motivo de que a la escala se la denomine **escala de potenciales estándares de reducción.**

Veamos ejemplos que aclaren los conceptos acabados de redactar. El esquema de la pila Zn-H<sub>2</sub> es:



cuyo potencial estándar es positivo e igual a 0'7628 voltios, pero si el electrodo del hidrógeno es el ánodo, la pila que resulta es:



y el potencial estándar de esta nueva pila será igual a - 0'7628 voltios; dicho de otra forma, si el estándar de oxidación del Zn es:

$$\varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{++}}^0 = 0'7628 \text{ voltios}$$

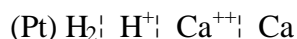
el estándar de reducción del Zn será:

$$\varepsilon_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^0 = - 0'7628 \text{ voltios}$$

y lo mismo que sucede con el cinc ocurre con los demás electrodos; por ejemplo, la pila estándar formada por los electrodos del calcio y del hidrógeno es:



cuyo potencial estándar es 2'866 voltios; bien, pues la pila que hay que considerar en la escala de reducciones es esta otra:



y su potencial estándar reduciéndose el calcio será - 2'866 voltios.

Resumiendo, en la escala de potenciales estándares de reducción todos los electrodos están medidos en reducción, o sea “absorbiendo” electrones; se relacionan electrodos y sus potenciales estándares en reducción:

<b>electrodo aislado</b>	<b>potencial estándar</b>
K <sup>+</sup>   K	- 2'9250
Ca <sup>++</sup>   Ca	- 2'8660
Al <sup>+++</sup>   Al	- 1'6620

$\text{Zn}^{++}   \text{Zn}$	- 0'7628
$\text{Ni}^{++}   \text{Ni}$	- 0'2500
$\text{Fe}^{+++}   \text{Fe}$	- 0'0370
$\text{Cu}^{++}   \text{Cu}$	0'3367
$\text{Hg}_2^{++}   \text{Hg}$	0'7880
$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	0'7991
$\text{Cl}_2 (\text{Pt})   \text{Cl}^-$	1'3593
$\text{Au}^{+++}   \text{Au}$	1'4970

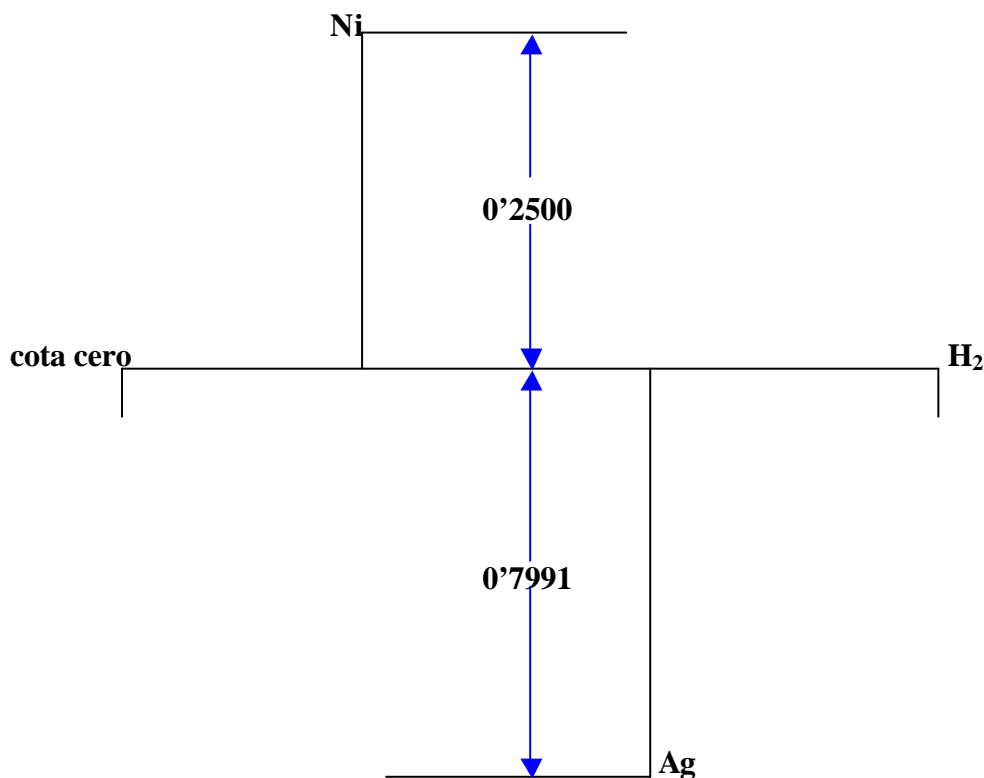
pudiéndose observar que en la escala, como se ha dicho, los electrodos están colocados todos en reducción porque:



y el alumno puede estar preguntándose (**hace tiempo**), ¿por qué en reducción?; la contestación a esta pregunta es porque esta ordenación nos permite afirmar que cualquier electrodo aislado estándar forma pila como ánodo con los electrodos que están en la escala debajo de él, y al revés, cualquier electrodo aislado estándar es cátodo cuando forma pila con los electrodos que están en la escala encima de él.

Como ejemplo, calculemos el potencial estándar de una pila escogiendo los electrodos del níquel y de la plata; el potencial estándar del níquel, en reducción es, según la escala, igual a - 0'2500 voltios, y esto quiere decir que cuando actúa oxidando su potencial estándar es igual a 0'2500 voltios.

Por lo que se refiere a la plata, como su potencial estándar de reducción (0'7991 voltios) es positivo, la plata será reducida por el hidrógeno, luego al asemejar **los niveles de potencial a niveles de altura, estando el electrodo estándar del  $\text{H}_2$  en la cota (o nivel) cero, resulta el esquema que sigue:**

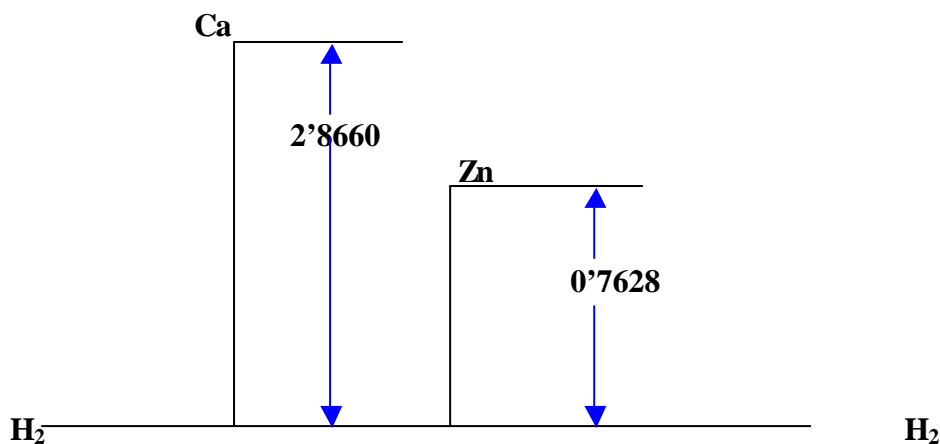


por lo que el potencial estándar de la pila Ni-Ag es la suma de los potenciales de los 2 electrodos estándares aislados:

$$e^0 = 0'2500 + 0'7991 = 1'0491 \text{ voltios.}$$

Estos últimos esquemas “de niveles” son muy fáciles, son muy útiles y son los que vamos a intentar de emplear porque evitan totalmente las equivocaciones. **Sabemos que los potenciales negativos, de los electrodos de la escala de potenciales estándares de reducción, se encuentran en estos esquemas por encima de la cota cero, que es la cota que corresponde al potencial estándar del H<sub>2</sub>, y los electrodos de potenciales estándares positivos, de la misma escala, son los que están por debajo de la cota (o nivel) cero.**

Bien, formemos pila estándar con el electrodo del Zn y con el electrodo del Ca ; el esquema que resulta es:



y el potencial estándar de la pila Ca-Zn será:

$$e^0 = 2'8660 - 0'7628 = 2'1032 \text{ voltios.}$$

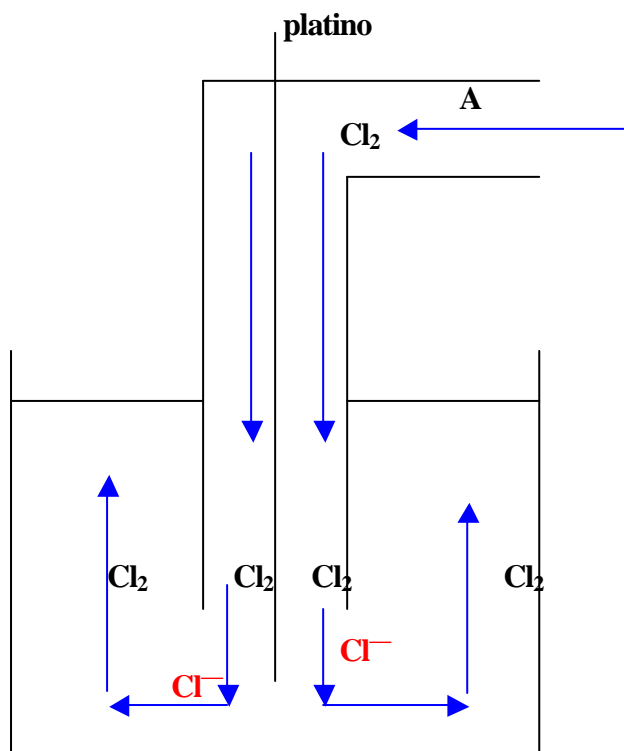
**Se cita una regla general:** cuando los potenciales estándares aislados de reducción sean uno positivo y el otro negativo, hay que sumar para hallar el potencial estándar de la pila; cuando sean los 2 negativos, o cuando sean los 2 positivos, para hallar el potencial estándar de la pila, que forman estos últimos electrodos, hay que restar los potenciales estándares aislados.

Muy importante y que no se olvide: **todo lo que se ha explicado sobre potenciales estándares, es aplicable exclusivamente a las pilas de concentraciones uno molares.**

## MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 6.-** El potencial estándar de reducción del cloro es 1'3593 voltios. Calcular el potencial del electrodo del cloro con una concentración de los iones  $\text{Cl}^-$  de 2'5 moles  $\cdot$  litro $^{-1}$  y una presión del cloro gaseoso de 0'01 atmósferas. La temperatura es de 25° C.

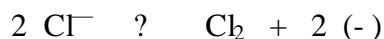
El electrodo del cloro es así:



y en él suele verificarse esta reacción de reducción:



aunque también puede oxidarse el ión cloruro, según esta otra reacción:



aunque solamente cuando el electrodo estándar del cloro formara pila con un electrodo de potencial estándar de reducción superior a 1'3593 voltios, o sea con un electrodo que estuviera más abajo (o detrás) en la escala de potenciales estándares de reducción.

**El platino suele utilizarse como electrodo cuando, por tratarse de un gas o de un líquido, no exista sólido que pueda conformar al electrodo;** se suele utilizar el platino porque es muy estable (porque no se combina), pero el platino es caro; no obstante, también pueden usarse otros metales, en lugar del platino, si los componentes de la pila no alteran a este otro metal (o sea que no se combinan con él).

En el enunciado del problema hay una incorrección, al dar a entender que el gas cloro se introduce por la zona A a la presión de 0'01 atmósferas; si la presión del cloro fuera de 0'01 atmósferas, no podría entrar por la abertura A; es más, incluso subiría la solución por el tubo-electrodo, ya que la solución está a la presión de 1 atmósfera. Por consiguiente, el cloro tiene que estar mezclado con un gas inerte, o con aire, de tal forma que la presión total de esta mezcla sea ligeramente superior a la atmosférica, para poder ser introducida por la abertura A y hacerla burbujear.

**El problema puede ser resuelto por el alumno** (interesa que efectúe las operaciones para que se “suelte” en los cálculos algebraicos) porque se resuelve aplicando la ecuación de Nernst, pero contiene una dificultad que, aunque ha sido explicada, conviene recordar. Primeramente digamos que, de acuerdo con la reacción (1),  $\nu$  es igual 2, aunque no es esta la dificultad; la dificultad está en la constante  $K_{ca}$  cuyo valor es:

$$K_{ca} = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2]} \quad (2)$$

En la fórmula (2) la concentración del ión cloruro sabemos que vale 2'5 moles · litro<sup>-1</sup>, pero veamos cual es la concentración del gas  $\text{Cl}_2$ ; el gas tiene una presión de 0'01 atmósferas, luego esta es su actividad que, como se recordó en el capítulo en el que se analiza al electrodo del hidrógeno, es su concentración efectiva; quiere decirse que el valor de  $K_{ca}$  es:

$$K_{ca} = \frac{2'5^2}{0'01} = 625$$

**y ahora aplicando Nernst se obtiene la solución al problema que es:**

$$e = 1'2768 \text{ voltios}$$

**Ejemplo 7.-** Se sabe que la fuerza electromotriz estándar del aluminio (en reducción) es - 1'662 voltios; preparemos una solución del ión  $\text{Al}_1^{+++}$ , de concentración 0'01 molar y otra solución del ión  $\text{Al}_2^{+++}$ , de concentración desconocida. Formemos pila así:



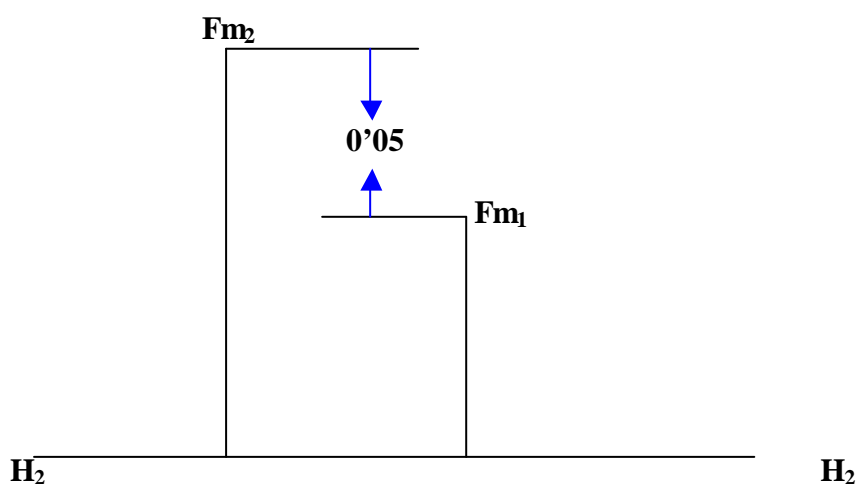
en la que los subíndices solamente sirven para distinguir cada una de las 2 soluciones de los iones del aluminio; si la fuerza electromotriz de la pila (1) es 0'05 voltios, ¿cuál es la concentración del ión  $Al_2^{+++}$ ? Mientras no se diga lo contrario, la temperatura siempre es de 25° C.

En efecto, se pueden formar pilas con los mismos electrodos y distintas concentraciones iónicas; se llaman **PILAS DE CONCENTRACIÓN**.

La reacción electrónica del aluminio siempre es de oxidación, o sea:



Si denominamos por  $Fm_2$  a la fuerza electromotriz del electrodo aislado que en el esquema (1) figura como ánodo, y por  $Fm_1$  a la fuerza electromotriz del electrodo aislado que en el esquema (1) figura como cátodo, lo que sucede es que, en el esquema de los niveles de altura, la situación de estas 2 fuerzas electromotrices es la que sigue:



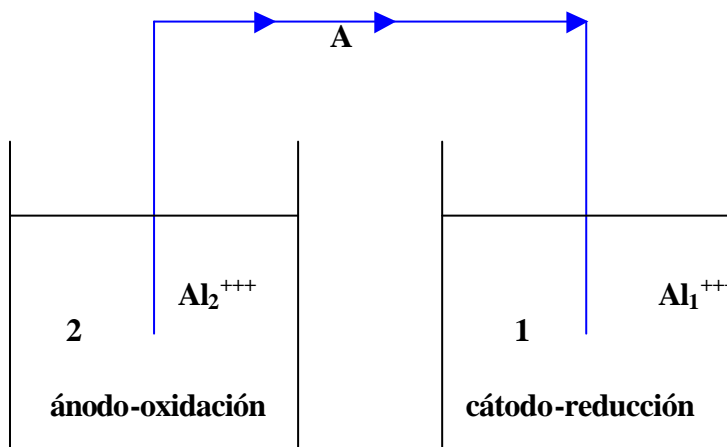
o sea, que lo que ocurre es que:

$$Fm_2 - Fm_1 = 0'05 \text{ voltios}$$

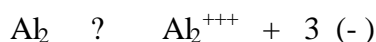
El problema tiene que continuarlo el alumno. Hay que calcular  $Fm_2$  y  $Fm_1$ , restar las 2 fuerzas electromotrices y resultará que la concentración del ión  $Al_2^{+++}$  es igual a:

$$2'87 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

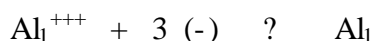
¿Por qué ha resultado una concentración tan baja?; imaginemos que hemos formado la pila y que, en esquema, es:



Como los electrones tienen el sentido indicado por las flechas A, en la cuba 2 se produce la oxidación, siendo esta su reacción:



es decir, en la cuba 2 se crean iones  $Al^{+++}$  y, por tanto, la cuba 2 tiene que ser la más diluida en iones  $Al^{+++}$ ; por el contrario, en la cuba 1 se produce la reacción:

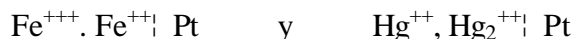


o sea que en la cuba 1 desaparecen iones  $Al^{+++}$ , se va diluyendo en iones  $Al^{+++}$ , y la cuba 1 tiene que ser la más concentrada en iones  $Al^{+++}$ .

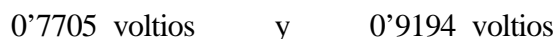
El proceso concluye cuando se igualan las concentraciones, en iones  $Al^{+++}$ , de las 2 cubas.

Antes se dijo que el aluminio no se podía reducir, y se dijo así porque era la única forma de plantear y de resolver el problema. Cualquier electrodo oxidante se puede reducir siempre que forme pila con otro electrodo que sea más oxidante que él, y el electrodo  $Al_2$  del ejemplo es más oxidante que el electrodo  $Al_1$ .

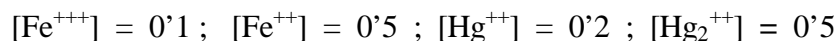
**Ejemplo 8.-** Dados los electrodos:



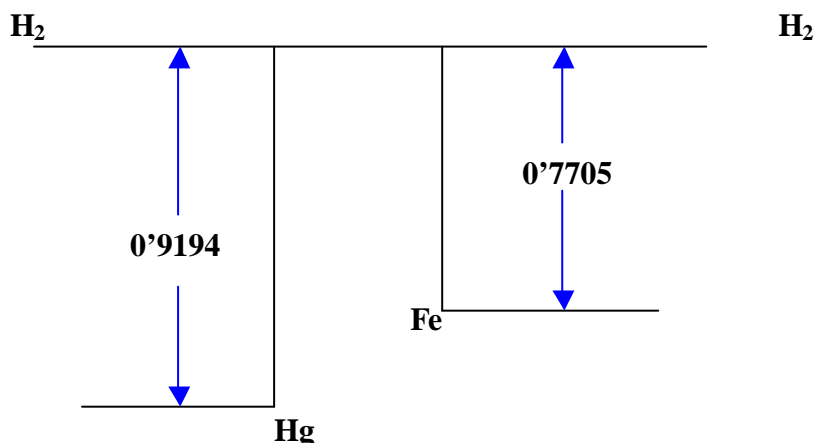
con potenciales estándares de reducción respectivos:



al formar pila con ellos, calcular quién es el que se oxida y calcular la fuerza electromotriz de una pila en la que las concentraciones iniciales de los iones sean:



Para resolver la primera parte del problema nos ayudemos del esquema en el que el potencial estándar del hidrógeno ocupa la cota cero; este esquema:



luego quién se oxida es el hierro, el ánodo lo forma el hierro y la reacción de oxidación será:



La segunda parte del problema la resolverá el alumno; la solución es:

$$F_m = 0'1578 \text{ voltios.}$$

**Ejemplo 9.-** El potencial estándar de reducción del electrodo  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  es 0'77 voltios y el del electrodo  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  es 0'48 voltios, ¿qué ión es más estable, el ión  $\text{Fe}^{3+}$  ó el ión  $\text{Fe}^{2+}$ , al formar **ión complejo con el ión cianuro,  $\text{CN}^-$** ?

Sabemos que el potencial estándar de los iones del hierro, 0'77 voltios, es el potencial que se consigue con estas concentraciones:

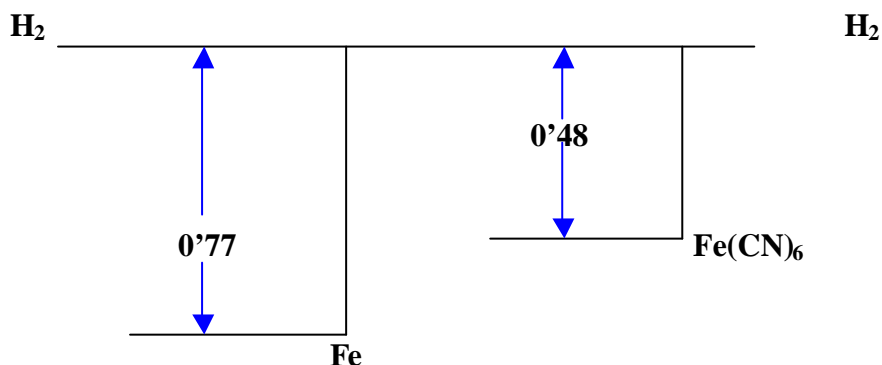
$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y lo mismo sucede con los iones complejos, o sea que si el potencial estándar del electrodo es 0'48 voltios las concentraciones de los iones son:

$$\left[ \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \right] = \left[ \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \right] = 1 \text{ mol} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Los iones del hierro están en una cuba, y los iones complejos en otra cuba. Si en cada cuba introducimos una barra metálica y unimos las barras mediante un conductor eléctrico, hemos formado una pila galvánica, originándose una corriente de electrones de un electrodo al otro electrodo cuando las cubas se unen mediante un puente salino; asemejando los niveles de potencial a niveles de altura, se consigue esta escala de alturas:

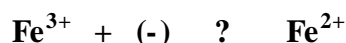




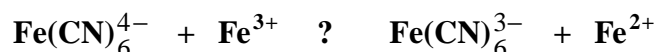
de la que se deduce que el ánodo, el negativo y donde se produce la oxidación es el electrodo del ión complejo, siendo esta su reacción de oxidación:



y en el electrodo de los iones del hierro, que es el cátodo, se efectúa la reducción que sigue:



por lo que la reacción conjunta, sumando las 2 reacciones anteriores, será:



Consecuencia y solución al problema: el ión más estable es el ión ferricianuro,  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ , porque es el que aumenta de concentración cuando los iones reaccionan espontáneamente, pasando su concentración del valor 1 M, que es la que tenía al principio, a un valor superior a 1 molar después de la reacción.

Observación. **El enunciado del ejercicio es, aparentemente, raro. Se ha resuelto introduciendo este concepto:** lo más estable es lo que tiende a formarse. **El problema pregunta ¿qué ión es más estable, el ión ferrocianuro o el ión ferricianuro?; la pregunta es rara, pero se ha resuelto trabajando con los datos del enunciado; siempre que el enunciado de un problema haga una pregunta aparentemente rara, debe de trabajarse con los datos que cita el enunciado con la seguridad de que, al final, encontraremos una solución a la pregunta aparentemente rara.**

**Ejemplo 10.-** Calcular las concentraciones, al alcanzarse el equilibrio, de la pila del ejemplo 9, y calcular la fuerza electromotriz de una pila que tuviera estas concentraciones:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2.4; \quad [\text{Fe}^{2+}] = 1.5; \quad \left[ \text{Fe(CN)}_6^{3-} \right] = 0.3; \quad \left[ \text{Fe(CN)}_6^{4-} \right] = 1.8$$

El potencial estándar de la pila, según los datos del ejemplo 9, es:

$$e^0 = 0.77 - 0.48 = 0.29 \text{ voltios}$$

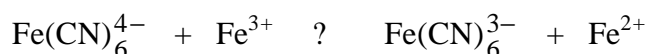
En la fórmula:

$$e^0 = \frac{0.059}{v} \cdot \lg K_c$$

conocemos  $e^0$  y  $v$  que es 1, luego podemos despejar el logaritmo de  $K_c$  resultando ser igual a 4.915, de donde:

$$K_c = 82.294$$

y dado que la reacción, en el equilibrio, es esta:



la constante del equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]}$$

En origen, todas las concentraciones eran iguales a la unidad; si reaccionan  $x$  moles de los reaccionantes para producir  $x$  moles de los productos, las concentraciones de los reaccionantes se reducirán a  $1 - x$ , y las concentraciones de los productos aumentarán a  $1 + x$ , con lo que la constante del equilibrio será:

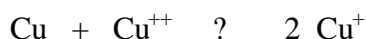
$$K_c = 82.294 = \frac{(1+x) \cdot (1+x)}{(1-x) \cdot (1-x)}$$

y al resolver la ecuación de segundo grado resultante (resuélvala el alumno) se obtiene que  $x$  es igual a la unidad; quiere decirse que la reacción es, prácticamente, total, existiendo al concluirse la reacción solamente los iones  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , con concentraciones iguales a 2 moles · litro<sup>-1</sup>, para cada uno de ellos.

La segunda parte del problema va a ser resuelta por el alumno. La solución es:

$$E_m = 0.348 \text{ voltios.}$$

**Ejemplo 11.-** Si el potencial estándar aislado del electrodo  $\text{Cu}^{++} | \text{Cu}$  es 0.34 voltios, y el estándar aislado del electrodo  $\text{Cu}^{++} | \text{Cu}^+$  es 0.15 voltios, calcular la constante de equilibrio de la reacción:



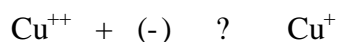
(los potenciales estándares de reducción de los electrodos aislados, que es su nombre completo, pueden designarse por cualquiera de estas formas simplificadas:

estándar de electrodo  
estándar aislado o  
potencial estándar aislado)

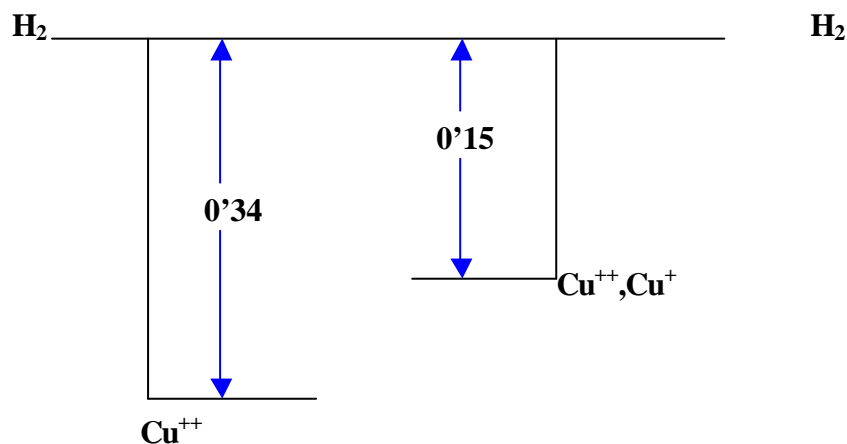
Los 2 potenciales que indica el enunciado son de reducción; el primero es este:



y el segundo este:



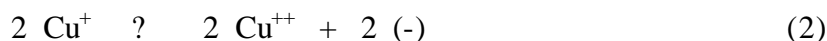
luego asemejando los niveles de potencial a niveles de altura obtenemos el esquema:



de donde se deduce que el electrodo  $\text{Cu}^{++}, \text{Cu}^+$  tiene que actuar como ánodo, y si actúa como ánodo su reacción tiene que ser esta:



y como la reacción de reducción, la del cátodo, es la reacción (1), esta última reacción tendrá que ser multiplicada por 2 para exista coincidencia de electrones en oxidación y en reducción; quiere decirse que la reacción de oxidación tiene que ser:



y sumando las reacciones (1) y (2) se obtiene la reacción conjunta que, simplificada, es:

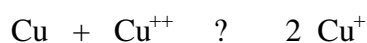


La constante de equilibrio de esta última reacción se calcula aplicando la fórmula:

$$e^0 = \frac{0'059}{v} \cdot \lg K_c$$

de la que se conocen  $v$  que vale 2 y  $e^0 = 0'34 - 0'15 = 0'19$  voltios.

Haciendo operaciones (hágalas el alumno) resulta para  $K_c$  el valor 2.758.671'6, pero no es esta la constante de equilibrio que nos pide el enunciado del problema, sino la de la reacción inversa, o sea el valor de la constante de este otro equilibrio:



Calculémosla:

$$K'_C = \frac{[Cu^+]^2}{[Cu^{++}]} = \frac{1}{K_C} = \frac{1}{2.758.671'6} = 3'6 \cdot 10^{-7}$$

**Ejemplo 12.- Problema a resolver por el alumno.** Se forma una pila galvánica con una solución del ión  $Co^{++}$ , 1 M, en una celda. En la otra celda la solución es del ión  $Cl^-$ , también 1 M, y además haciéndole burbujear gas  $Cl_2$  a la presión de 1 atmósfera. Electrodo de cobalto y de platino, respectivamente. El voltaje de la pila es de 1'63 voltios. Sabiendo que el potencial estándar de la celda del cloro es 1'36 voltios, calcular el potencial estándar del electrodo del cobalto.

Solución:  $e^0 = - 0'27$  voltios

**Ejemplo 13.-** En el ejemplo 12, ¿qué ocurre si se aumenta la presión del gas  $Cl_2$ ?. Averiguar, además, la fuerza electromotriz de la pila si la concentración del ión  $Co^{++}$  es 0'01, permaneciendo invariable el electrodo del cloro.

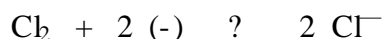
La reacción que se produce en la pila, sumando las reacciones de oxidación y de reducción, es:



luego la constante de equilibrio de la reacción será:

$$K_c = \frac{[Cl^-]^2 \cdot [Co^{++}]}{[Cl_2]}$$

Si aumentamos la presión del gas cloro, que es la primera pregunta del problema, como aumentará la concentración  $[Cl_2]$ , para que se conserve constante  $K_c$  debe de aumentar su numerador; por tanto aumentarán las concentraciones de los iones  $Cl^-$  y  $Co^{++}$ . Consecuencia de ello es que se favorece tanto la reducción:



como la oxidación:



incrementándose la corriente de electrones y, por consiguiente, aumentándose el potencial.

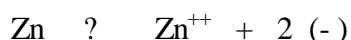
**La segunda parte del problema va a ser realizada por el alumno;** la solución es:

$$F_m = 1'689 \text{ voltios}$$

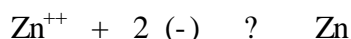
**Ejemplo 15.-** Formemos pila galvánica con 2 electrodos del cinc de concentraciones 0'1 M y 2'1 M. Calcular su fuerza electromotriz.

Es fácil deducir que las concentraciones dadas son las del ión  $Zn^{++}$ , cosa que omite el enunciado del problema.

En cada electrodo se realiza la misma reacción de oxidación, que es:



pero al formar pila entre ellos, uno de los 2 electrodos tiene que actuar de cátodo y, por tanto, en ese electrodo se producirá una reducción, según la reacción:



Debido a que en el cátodo desaparecen iones  $\text{Zn}^{++}$ , puede parecer lógico suponer que el cátodo lo forma la solución que contiene más iones  $\text{Zn}^{++}$ , o sea que el cátodo lo forma la solución más concentrada, que es la de concentración igual a 2'1 M.

Indiquemos con el número 1 al ánodo, que va a ser el electrodo de la solución 0'1 M, y con el número 2 al cátodo, que se ha supuesto que es el electrodo de la solución 2'1 M. Calculemos las fuerzas electromotrices de cada electrodo aislado aplicando Nernst:

$$\begin{aligned} F_{m1} &= F_m^0 - \frac{0'059}{2} \cdot \lg [\text{Zn}^{++}]_1 \\ F_{m2} &= F_m^0 - \frac{0'059}{2} \cdot \lg [\text{Zn}^{++}]_2 \end{aligned}$$

**A partir de aquí va a continuar el problema el alumno, y llegará a la siguiente solución:**

$$F_m = F_{m1} - F_{m2} = 0'039 \text{ voltios}$$

Como  $F_m$  es positiva, estuvo acertada la suposición sobre cuál era el ánodo y cuál era el cátodo. Obsérvese que este valor de la fuerza electromotriz hubiera salido igual si los electrodos hubieran sido del ión  $\text{Cu}^{++}$ , o del ión  $\text{Co}^{++}$ , o de cualquier otro ión con 2 cargas positivas, **porque al restar las  $F_{m1}$  y las  $F_{m2}$  las fuerzas electromotrices estándares, o sea las  $F_m^0$ , “se van”.** Estas pilas, **denominadas pilas de concentración**, tienen los mismos valores de sus fuerzas electromotrices para electrodos del mismo valor de  $\underline{v}$ , siempre que las concentraciones iniciales, de cada cuba, sean iguales. También añadamos:

Las pilas de concentración formadas por electrodos que al oxidarse ceden 1 electrón, como por ejemplo:



**tienen todas las mismas fuerzas electromotrices, siempre que las concentraciones iniciales, de cada cuba, sean iguales.**

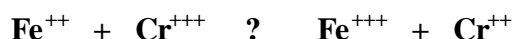
Las pilas de concentración formadas por electrodos que al oxidarse ceden 3 electrones, como por ejemplo:



**tienen todas las mismas fuerzas electromotrices, siempre que las concentraciones iniciales, de cada cuba, sean iguales.**

En todas ellas, lo que ocurre es que se concentra la cuba más diluida y se diluye la cuba más concentrada. Cuando las concentraciones de las 2 cubas se igualan, la pila deja de funcionar y se interrumpe la corriente de electrones.

**Ejemplo 15.- Considérese la reacción de titulación:**



que implica las “medias” reacciones:



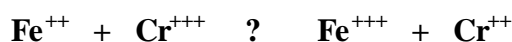
La titulación se realiza añadiendo, desde una bureta, una solución del ión  $\text{Cr}^{+++}$  a la celda que contiene a la solución del ión  $\text{Fe}^{++}$ . **La celda del ión  $\text{Fe}^{++}$  forma pila galvánica con un electrodo de hidrógeno estándar.**

Antes de comenzar con las preguntas del ejemplo, aclaremos el enunciado. **Titular es medir.** Si la celda, o electrodo aislado, contiene iones  $\text{Fe}^{++}$  y le añadimos iones  $\text{Cr}^{+++}$  mediante una bureta **para titular la celda, lo que queremos hacer es medir su concentración en iones  $\text{Fe}^{++}$ .** Entre el electrodo de los iones  $\text{Fe}^{++}$  y el electrodo estándar del hidrógeno, para realizar el trabajo de la titulación, hay que intercalar un voltímetro que indique, **cuando lo necesitemos**, el potencial de la pila  $\text{Fe}-\text{H}_2$ .

**La titulación se realiza en 3 fases.**

1ª fase. **Antes de añadir solución de iones  $\text{Cr}^{+++}$ , el electrodo sólo contiene iones  $\text{Fe}^{++}$  y su concentración es lo que queremos calcular.** Supongamos, para facilitar las operaciones y porque es lo lógico, que partimos de 1 litro de solución del ión  $\text{Fe}^{++}$ .

2ª fase. **Comenzamos a añadir a la celda de los iones  $\text{Fe}^{++}$  la solución de iones  $\text{Cr}^{+++}$  y se comienza a efectuar la reacción:**



**y la concentración de los iones  $\text{Fe}^{++}$  comienza a disminuir.**

3ª fase. **Seguimos añadiendo la solución de los iones  $\text{Cr}^{+++}$  hasta que llega un momento en el que todos los iones  $\text{Fe}^{++}$  se han convertido en iones  $\text{Fe}^{+++}$ . Entonces se ha concluido la titulación.** Esta situación, de titulación concluida, se llama punto de equivalencia.

Sigamos aclarando el enunciado. Dice “reacción de titulación que implica las medias reacciones...”; la frase no es usual pero es fácil deducir que quiere decir que las “medias” reacciones son la mitad de la reacción de titulación.

Por último digamos que los voltajes indicados para las “medias” reacciones (1) son los correspondientes a concentraciones 1 molares, ya que son los potenciales

estándares de los electrodos aislados, tanto del cromo como del hierro. Más claro: las concentraciones de los componentes de las reacciones (1) son:

$$[\text{Fe}^{+++}] = [\text{Fe}^{++}] = [\text{Cr}^{+++}] = [\text{Cr}^{++}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Vayamos con las preguntas del problema, que son varias.** La primera pregunta pide que, en cualquier punto de la titulación (o sea, en cualquier momento de la titulación), se deduzcan 2 expresiones del potencial de la solución en función de las concentraciones.

**Si añadimos la solución de los iones  $\text{Cr}^{+++}$  a la solución de los iones  $\text{Fe}^{++}$ , en cualquier punto de la titulación, que es lo mismo que decir en cualquier momento de la titulación, lo que tenemos en la solución es esto:**

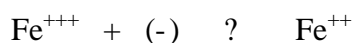


**y existen, por tanto, 2 electrodos aislados en una sola celda, pero veamos qué nivel de potencial tiene cada uno de ellos.**

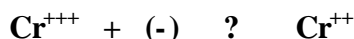
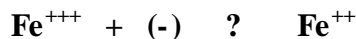
El electrodo  $\text{Cr}^{+++} | \text{Cr}^{++}$ , cuyo potencial estándar es - 0'41 voltios, actúa de ánodo cuando forme pila con el estándar del hidrógeno, siendo su reacción, que es de oxidación, esta:



El electrodo  $\text{Fe}^{+++} | \text{Fe}^{++}$ , cuyo potencial estándar es 0'77 voltios, actúa de cátodo cuando forme pila con el estándar del hidrógeno, siendo su reacción, que es de reducción, esta:



Por consiguiente, con unas concentraciones de los iones desconocidas, no se sabe si el electrodo “**de los cuatro iones**” es ánodo o es cátodo, al formar pila con el estándar del hidrógeno. Supongamos que las concentraciones, en el momento de la titulación que se está considerando (**que, recordemos, es cualquiera**), son:  $[\text{Fe}^{+++}]$ ,  $[\text{Fe}^{++}]$ ,  $[\text{Cr}^{+++}]$  y  $[\text{Cr}^{++}]$ . Supongamos también que, formando pila con el estándar del hidrógeno el electrodo de los cuatro iones es cátodo (**que es una suposición lógica porque los que más abundan son los iones del hierro**), es decir que cada tipo de ión reaccione así:



con lo que el potencial de cada electrodo, aplicando la ecuación de Nernst, será:

$$e_{\text{Fe}} = \varepsilon_{\text{Fe}}^0 - \frac{0'059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} \quad (2)$$

$$e_{\text{Cr}} = \varepsilon_{\text{Cr}}^0 - \frac{0'059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}^{++}]}{[\text{Cr}^{+++}]}$$

**resultando, además,** que  $e_{\text{Cr}} = e_{\text{Fe}}$  porque sólo puede existir un potencial, **ya que sólo hay un electrodo**; estas son las 2 expresiones del potencial en función de las concentraciones, que es lo que pide la primera pregunta.

Segunda pregunta. **Cuál es la lectura del voltaje cuando 0'9 del ión  $\text{Fe}^{++}$  se han convertido en el ión  $\text{Fe}^{+++}$ , en el supuesto de que solamente existan los iones del hierro.**

La lectura del voltaje es la lectura del voltímetro; 0'9 es el tanto por uno; si la concentración inicial de los iones del hierro es  $M$  molar, cuando 0'9 del ión  $\text{Fe}^{++}$  se han convertido en el ión  $\text{Fe}^{+++}$ , los moles que tendrá la solución, de cada uno de estos 2 iones serán:  $0'1 \cdot M$  moles del ión  $\text{Fe}^{++}$  y  $0'9 \cdot M$  moles del ión  $\text{Fe}^{+++}$ , pero no por litro de la solución porque, como se ha estado añadiendo la solución del ión  $\text{Cr}^{+++}$ , el volumen de la solución de los iones del hierro ya no es de 1 litro. **Si  $V$  es el nuevo volumen de la solución, las concentraciones de los 2 iones son:**

$$[\text{Fe}^{++}] = \frac{0'1 \cdot M}{V}$$

$$[\text{Fe}^{+++}] = \frac{0'9 \cdot M}{V}$$

**y el cociente de las 2 concentraciones será:**

$$\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} = \frac{0'1}{0'9} = 0'111$$

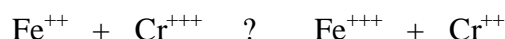
Sustituyendo esta cifra en la fórmula (2) resulta como valor del potencial:

$$e_{\text{Fe}} = 0'826 \text{ voltios}$$

**pero, ojo, este no es el potencial del electrodo “de los cuatro iones”, porque se ha supuesto que no existen los iones del cromo.**

Tercera pregunta. **Cuál es la relación entre todos los iones en el punto de equivalencia.**

Volvamos a exponer la reacción:



Como todos los iones  $\text{Fe}^{+++}$  se han formado al mismo tiempo que los iones  $\text{Cr}^{++}$ , es decir que por cada ión  $\text{Fe}^{+++}$  producido se ha producido al mismo tiempo un ión  $\text{Cr}^{++}$ , tendrá que verificarse:



$$[\text{Fe}^{+++}] = [\text{Cr}^{++}]$$

De iones  $\text{Fe}^{++}$ , en el punto de equivalencia, en teoría no debe de quedar ninguno, pero en la práctica siempre hay algunos, por lo que la concentración  $[\text{Fe}^{++}]$ , aunque muy pequeña, nunca es igual a cero.

Por otro lado, como el número total de iones  $\text{Cr}^{+++}$  añadidos a la solución, y que en el punto de equivalencia están como iones  $\text{Cr}^{++}$  y  $\text{Cr}^{+++}$ , tiene que ser igual al número de iones  $\text{Fe}^{++}$  iniciales, antes de titular, y que después de titular están como iones  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Fe}^{+++}$ , luego después de titular se verificará esta igualdad:

$$[\text{Fe}^{++}] + [\text{Fe}^{+++}] = [\text{Cr}^{+++}] + [\text{Cr}^{++}]$$

y si:

$$[\text{Fe}^{+++}] = [\text{Cr}^{++}]$$

también ocurrirá que:

$$[\text{Fe}^{++}] = [\text{Cr}^{+++}] \quad (3)$$

siendo esta la relación entre los iones que pide la pregunta.

Cuarta pregunta. **Valor del potencial del electrodo en el punto de equivalencia.**

Téngase en cuenta que el electrodo “de los cuatro iones” es un sólo electrodo, que forma pila con el electrodo estándar del hidrógeno, luego sólo puede existir un potencial.

**Aplicando Nernst a cada tipo de iones, se tiene:**

$$e = \varepsilon_{\text{Fe}}^0 - \frac{0'059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} \quad (4)$$

$$e = \varepsilon_{\text{Cr}}^0 - \frac{0'059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}^{++}]}{[\text{Cr}^{+++}]} \quad (4)$$

y al sumar las igualdades (4), se obtiene lo que sigue:

$$2 e = \varepsilon_{\text{Fe}}^0 + \varepsilon_{\text{Cr}}^0 - \frac{0'059}{1} \cdot \left( \lg \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} + \lg \frac{[\text{Cr}^{++}]}{[\text{Cr}^{+++}]} \right) =$$

$$= \varepsilon_{\text{Fe}}^0 + \varepsilon_{\text{Cr}}^0 - 0'059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{Cr}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}] \cdot [\text{Cr}^{+++}]}$$

pero el cociente de las concentraciones, en el punto de equivalencia, es la unidad, porque  $[\text{Fe}^{++}] = [\text{Cr}^{+++}]$  y  $[\text{Fe}^{+++}] = [\text{Cr}^{++}]$ , y el logaritmo de 1 es cero, quedando, por tanto, para el potencial **en el punto de equivalencia** la expresión:

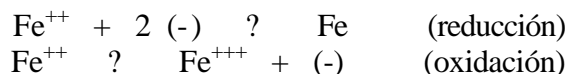
$$e = \frac{\varepsilon_{\text{Fe}}^0 + \varepsilon_{\text{Cr}}^0}{2}$$

y al sustituir valores:

$$e = \frac{0'77 - 0'41}{2} = \mathbf{0'18 \text{ voltios}}$$

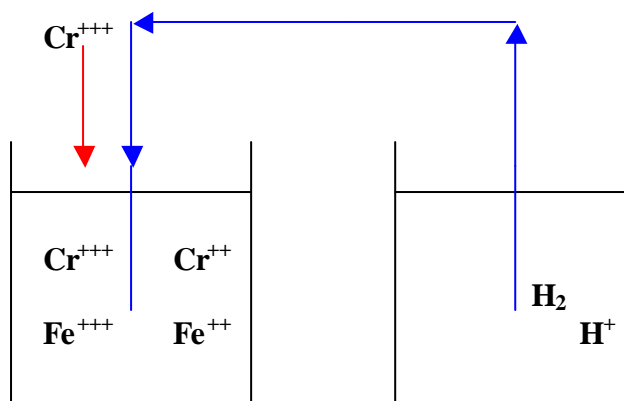
Cuando el voltímetro intercalado en el conductor que enlaza al electrodo “de los cuatro iones” con el electrodo estándar del hidrógeno, señale una diferencia de potencial de 0'18 voltios, se ha llegado al punto de equivalencia. En este momento del punto de equivalencia, como se conoce la cantidad de iones  $\text{Cr}^{+++}$  añadidos a la solución de los iones  $\text{Fe}^{++}$ , se conoce también la cantidad inicial de los iones  $\text{Fe}^{++}$ , ya que las 2 cantidades son iguales, de acuerdo con la expresión (3) de la tercera pregunta.

Aclaraciones al ejemplo 15.- La solución inicial que hay que titular es una solución del ión  $\text{Fe}^{++}$ , por ejemplo una solución de cloruro ferroso,  $\text{Cl}_2\text{Fe}$ . Si esta solución forma pila galvánica con el electrodo estándar del  $\text{H}_2$ , el ión  $\text{Fe}^{++}$  puede reaccionar de una de estas 2 formas:



y cualquiera de las 2 formas de reacción **no** interesa que se produzcan, porque las 2 reacciones hacen desaparecer iones  $\text{Fe}^{++}$ .

Debido a ello no interesa “abusar” de la conexión de la pila galvánica; la conexión de la pila galvánica hay que hacerla cuando ya se haya vertido, en el electrodo de la solución del ión  $\text{Fe}^{++}$ , una cantidad determinada y medida del ion  $\text{Cr}^{+++}$ . Supongamos que se ha realizado este vertido, y que la pila, en esquema, es la que sigue:



En el esquema se ha supuesto que el electrodo del  $H_2$  es el ánodo, porque se ha supuesto que es el que se oxida y que es el que envía sus electrones al electrodo “de los cuatro iones”.

Comprobemos si el electrodo de “los cuatro iones” puede ser el ánodo (**al formar pila con el electrodo estándar del hidrógeno, cuyo potencial sabemos que es cero**), siendo la concentración  $[Fe^{++}]$  muy elevada al compararla con la concentración  $[Fe^{+++}]$  es decir cuando se ha añadido poca cantidad del ión  $Cr^{+++}$ ; si el electrodo es ánodo su reacción será:



**y su potencial** (que sería positivo si el electrodo fuera ánodo) **según Nernst:**

$$e = \epsilon_{Fe^{++}/Fe^{+++}}^0 - \frac{0'059}{1} \cdot \lg \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \quad (1)$$

Recordemos que si el potencial estándar del electrodo aislado  $Fe^{+++}/Fe^{++}$  es igual a 0'77 voltios, el potencial estándar del electrodo aislado  $Fe^{++}/Fe^{+++}$  es igual a - 0'77 voltios.

Supóngase que estamos en una situación como la que expresa la siguiente igualdad:

$$[Fe^{++}] = 10^6 \cdot [Fe^{+++}]$$

o sea, con gran cantidad de iones ferrosos y muy pocos iones férricos; Al sustituir cifras en la expresión (1) -**hágalo el alumno**- resulta el potencial que sigue:

$$e = - 0'416 \text{ voltios}$$

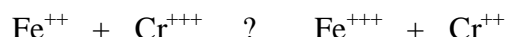
**y este resultado negativo del potencial indica que el electrodo no puede ser ánodo, sino que es cátodo al formar pila con el electrodo estándar del  $H_2$ ; a pesar de la pequeña cantidad relativa de iones  $Fe^{+++}$ , el electrodo es cátodo; con mayor cantidad de iones  $Fe^{+++}$  es más claramente cátodo**, como habrá comprobado el alumno al hacer las operaciones con la expresión (1); si el electrodo es cátodo recibe electrones, y las reacciones de los 2 tipos de iones sólo pueden ser estas:



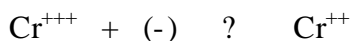
**observándose que en la celda “de los cuatro iones” el cromo se comporta como cátodo** porque quien “manda” es el hierro, debido a su mayor potencial aislado en cifras absolutas.

Dado que el potencial de la celda de “los cuatro iones” es único, **los potenciales de los electrodos  $Fe^{+++}/Fe^{++}$  y  $Cr^{+++}/Cr^{++}$  tienen que ser iguales y, debido a que son iguales, se pudieron sumar las fórmulas (4) de la cuarta pregunta.**

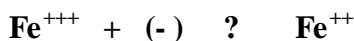
Por último, debe de tenerse en cuenta que la reacción que realmente se está analizando es la reacción de titulación del ión  $\text{Fe}^{++}$ , que es:



y que esta reacción implica estas otras 2 reacciones:



**y que estas son las reacciones que realmente se están realizando**, y no las reacciones (2) de la pila galvánica. La pila galvánica cuenta con un interruptor de la corriente eléctrica, que se conecta únicamente para medir su voltaje e inmediatamente se desconecta, porque si no se desconectara inmediatamente se produciría la reducción del hierro:



generándose iones  $\text{Fe}^{++}$ , que hay que volver a oxidar con más iones  $\text{Cr}^{+++}$ , con lo que la cantidad medida de iones  $\text{Cr}^{+++}$  pudiera ser superior a la que necesitamos para realizar la titulación. Se debe de operar de la siguiente manera: la pila galvánica se conecta un instante, e inmediatamente se desconecta; se realiza esta operación varias veces, mientras se están añadiendo iones  $\text{Cr}^{+++}$ , hasta que el voltaje alcance la cifra de 0'18 voltios, que es cuando se ha llegado al punto de equivalencia, y que es cuando se dejan de añadir iones  $\text{Cr}^{+++}$ .

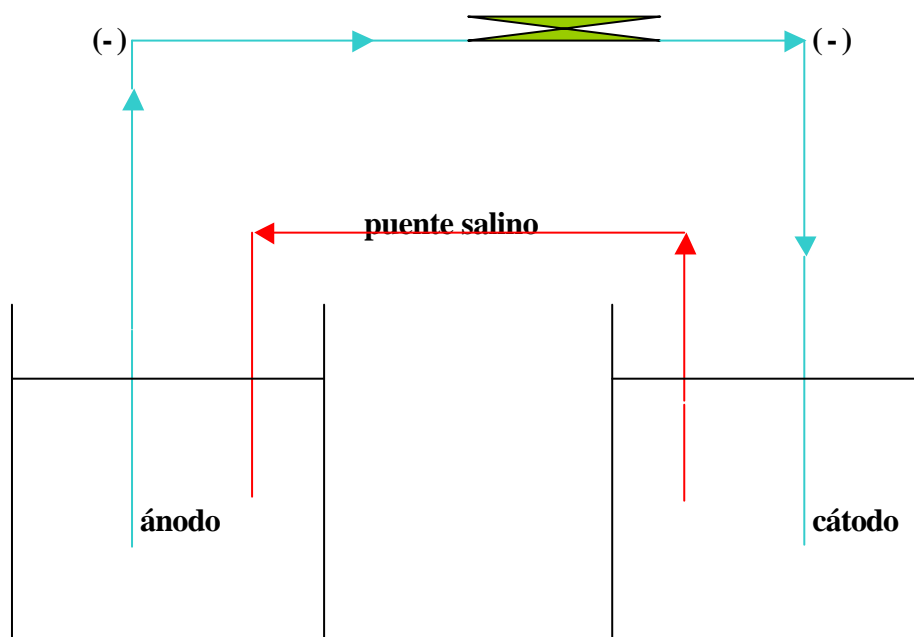
**Ejemplo 16.-** Tenemos una solución ácida en la que la concentración del ión hidrógeno es 1 M. Se introducen, en la solución, 2 electrodos de platino platinado. Por uno de los electrodos se hace burbujear el gas  $\text{H}_2$  y por el otro electrodo se hace burbujear el gas  $\text{O}_2$ , los 2 gases se hacen burbujear a la presión atmosférica. El potencial estándar de reducción del electrodo (Pt)  $\text{O}_2 | \text{OH}^-$  es de 0'4011 voltios. Calcular el potencial de la pila, a 25° C.

Antes de comenzar a resolver el problema aclaremos algunos conceptos del enunciado que pueden ser dudosos.

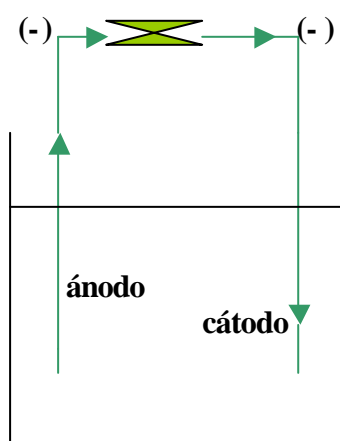
**Platino platinado** es como suele llamarse al electrodo de platino que tiene uno de sus extremos porosos, que es el que se introduce en la solución; al ser el platino poroso, se aumentan sus superficies de contacto, aumentándose, por tanto, la actividad de la reacción química porque aumenta la acción catalizadora del platino.

**Se burbujea, en la solución,  $\text{H}_2$**  ; para ello es necesario contar con una campana análoga a la descrita al explicar el electrodo del hidrógeno; otra campana igual será necesaria para hacer burbujear al gas  $\text{O}_2$ .

**Una solución ácida.** El enunciado del ejercicio indica que sólo hay **una solución**, y en ella se introducen los 2 electrodos. Por tanto, en lugar de la pila voltaica normal, que en esquema es así:



la pila galvánica del ejemplo tiene una sola cuba, no necesita puente salino y su esquema es este:



el caso es muy curioso; en estas pilas que pueden funcionar con una sola celda, los iones generados en el ánodo y en el cátodo tienen que reaccionar entre sí y, además, estas pilas tienen una importante propiedad: su potencial permanece constante durante un tiempo indefinido. Veámoslo resolviendo el ejercicio.

El electrodo  $(\text{Pt}) \text{H}_2 | \text{H}^+$  tiene un potencial estándar igual a cero voltios. El electrodo  $(\text{Pt}) \text{O}_2 | \text{OH}^-$  tiene un potencial estándar igual a 0,4011 voltios. La pila, en esquema, será esta:



El ánodo es el electrodo del hidrógeno, y en él se produce la oxidación, o sea la reacción:



El cátodo es el electrodo del oxígeno. La molécula de  $O_2$  tiene que reducirse, y convertirse en el ión  $OH^-$ ; como el ión  $OH^-$  tiene un átomo de hidrógeno, para reducir a la molécula de  $O_2$  hay que combinarla con un compuesto que contenga hidrógeno, y fácilmente se deduce que ese compuesto tiene que ser el agua, siendo la reacción de reducción:



por lo que habrá que multiplicar por 2 la reacción (1) para igualar cambios de valencias; la reacción conjunta es:



Para calcular el potencial de la pila vamos a aplicar la ecuación de Nernst, de la que ya sabemos que  $\nu$  es igual a 4; pasemos al valor de  $K_{ca}$ :

$$K_{ca} = \frac{[H^+]^4 \cdot [OH^-]^4}{[H_2]^2 \cdot [O_2]} \quad (2)$$

de la que sabemos, según el enunciado del problema, que la concentración del ión  $H^+$  (que realmente es  $H_3O^+$ ) es 1 molar, luego como ha de ser cumplido el producto iónico del agua que conocemos y que es:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

la concentración del ión  $OH^-$  será igual a  $10^{-14}$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ ; por lo que respecta a las concentraciones de los 2 gases,  $H_2$  y  $O_2$ , como los gases burbujan a la presión de 1 atmósfera, sus concentraciones pueden ser igualadas a sus actividades, que tienen el valor 1 cada una de ellas; luego, al sustituir cifras en la expresión (2), se tiene:

$$K_{ca} = 10^{-56}$$

Como  $e^0 = 0'4011$ , sustituyamos todas las cifras en la ecuación de Nernst:

$$e = 0'4011 - \frac{0'059}{4} \cdot \lg 10^{-56} = 1'227 \text{ voltios}$$

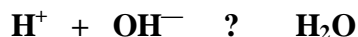
Se ha resuelto el problema, pero interesa aclarar por qué es posible este curioso tipo de pilas. Su reacción química es:



En el ánodo se producen iones  $H^+$  (que realmente son iones  $H_3O^+$ ); en el cátodo se producen iones  $OH^-$ . Esto quiere decir que al funcionar la pila aumentan las concentraciones  $[H^+]$  y  $[OH^-]$ ; pero estas concentraciones no pueden aumentar, porque tienen que cumplir con la igualdad:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

y si aumenta una de las concentraciones tiene que disminuir la otra, para que el producto de las 2 concentraciones sea siempre igual a  $10^{-14}$ ; sin embargo, en estas pilas aumentan las 2 concentraciones. ¿Qué ocurre?; como por cada ión  $H^+$  que se forma, se forma al mismo tiempo un ión  $OH^-$ , lo que ocurre es esto:



Consecuencia: como los iones producidos en cada electrodo reaccionan entre sí, **las concentraciones de los iones de la solución no varían**, porque a la solución no se le agregan nuevos iones. Si no varían las concentraciones de los iones,  $K_{ca}$  tampoco varía y, si  $K_{ca}$  es constante, el potencial permanece indefinidamente invariable.

Es evidente que esta pila también se puede construir con 2 celdas y con un puente salino pero, por ser más barata, es preferible la pila de una sola celda a la pila de 2 celdas.

**Ejemplo 17.-** Calcular a  $25^\circ C$  el potencial de una pila formada por un electrodo de hidrógeno en una solución de  $pH = 4.53$  y un electrodo estándar de calomelanos, cuyo potencial estándar en reducción es  $0.3338$  voltios. **La presión del gas  $H_2$  es igual a 1 atmósfera.**

Aclaremos. El origen de la tabla de potenciales estándares es el electrodo de hidrógeno, de estándar igual a cero. Sin embargo, en la práctica, el electrodo de hidrógeno, por su carestía, no siempre se puede utilizar como electrodo de referencia, o patrón; se utilizan como patrones otros electrodos más económicos, **electrodos llamados de referencia, y cuyos estándares son conocidos y estables. Los más usuales son el electrodo de calomelanos y el electrodo de quinhidrona.**

La quinhidrona se obtiene mediante una mezcla equimolar de quinona ( $C_6H_4O_2$ ) y de hidroquinona ( $C_6H_4(OH)_2$ ). Estas 2 fórmulas se aclaran en los estudios de la Química Orgánica.

El cloruro mercurioso,  $C_2Hg_2$ , es el calomelano, o calomelanos ya que se suele designar en plural; este electrodo lo componen  $Hg$ ,  $C_2Hg_2$  y el ión  $Cl^-$  **procedente de una sal muy soluble, como es el  $ClNa$  ó el  $ClK$ .** El  $C_2Hg_2$  es una sal de escasa solubilidad.

En el electrodo de calomelanos, que está en la escala de potenciales estándares por debajo del electrodo del  $H_2$ , se efectúa esta reacción de reducción:



y al formar pila con el electrodo de hidrógeno, el  $H_2$  tendrá que ser el ánodo, y la pila en esquema es:



teniendo la cuba del cátodo, en su fondo, mercurio y calomelanos.

El electrodo de hidrógeno que cita el enunciado, tiene un  $pH$  igual a  $4.53$ ; precisamente el origen de la denominación  $pH$  son los potenciales de estos electrodos

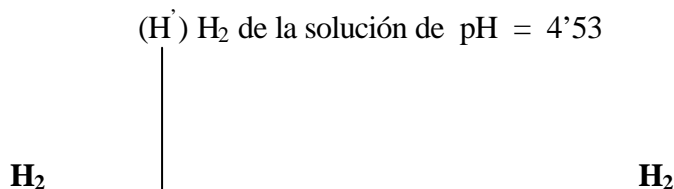
de hidrógeno que no son estándares, porque pH son las letras iniciales de las palabras **potencial e Hidrógeno; quiere decirse que si tenemos varios electrodos de hidrógeno y en todos ellos la presión del gas  $H_2$  es la misma, el potencial del electrodo depende del pH de la solución**, existiendo relación directa entre el pH y el "potencial del electrodo del Hidrógeno". Deduzcamos la concentración del ión  $H^+$  en la solución de  $pH = 4'53$ , a partir de la relación:

$$pH = 4'53 = - \lg [H^+]$$

de donde:

$$[H^+] = 10^{-4'53} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y como la concentración del ión  $H^+$  no es igual a la unidad, el potencial de este electrodo no es cero; vamos a calcular su potencial comparándolo con el potencial estándar del hidrógeno y vamos a suponer que es ánodo; si es ánodo, aplicando el esquema:



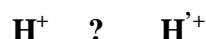
deberemos obtener un potencial positivo; denominando  $H'$  al hidrógeno que se oxida según:



El hidrógeno estándar se reducirá según:



y como  $H_2 = H'_2$  porque los gases son los mismos y además **están los 2 gases a la misma presión**, la reacción conjunta será (dividiendo la suma de las reacciones (1) y (2) por dos):



Bien, pues calculemos la  $K_{ca}$  que, como la concentración del ión  $H'$  es igual a la unidad por pertenecer al electrodo estándar, será:

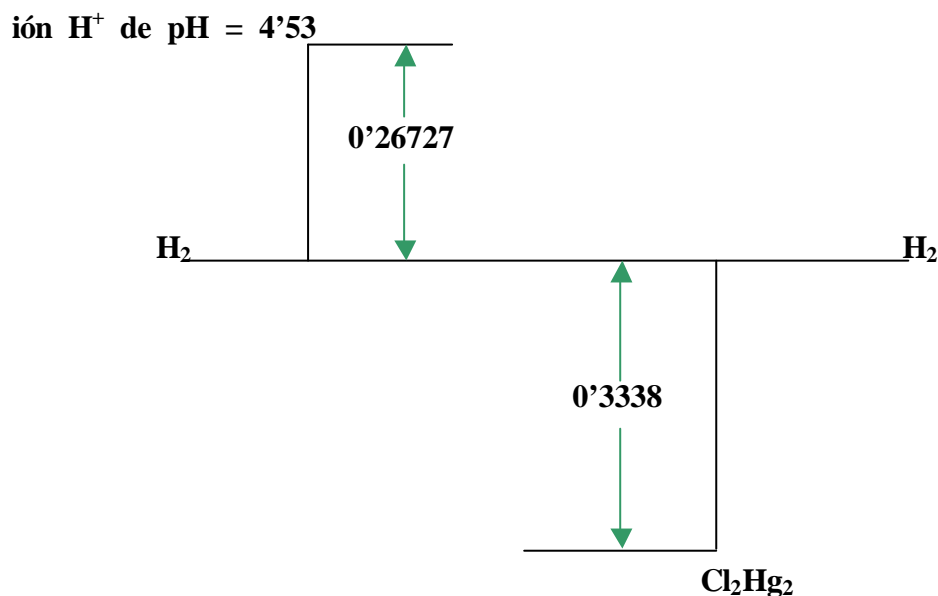
$$K_{ca} = 10^{-4'53}$$

con lo que la ecuación de Nernst quedaría así:

$$e = e^0 - \frac{0'059}{1} \cdot \lg 10^{-4'53} = 0'26727 \text{ voltios}$$

(téngase en cuenta que  $e^0$ , potencial del estándar del hidrógeno, es cero); bien pues como el potencial ha salido positivo, **estuvo acertada la elección como ánodo del electrodo del pH**. Con este dato la solución que pide el ejemplo es facilísima; fíjense en este esquema:





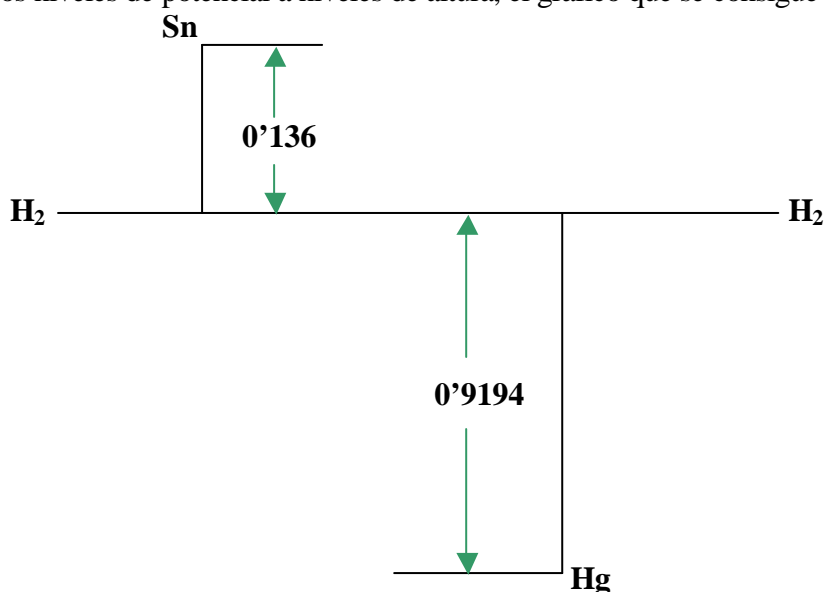
¿Cuál es la solución al problema?, la lógica nos da:

$$e = 0.26727 + 0.3338 = 0.6012 \text{ voltios.}$$

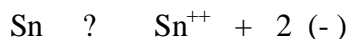
**Ejemplo 18.-** Se forma una pila con los electrodos  $Sn^{++}$ ,  $Sn$  y  $Hg^{++}$ ,  $Hg_2^{++}$  (Pt), cuyos potenciales estándares aislados son, respectivamente,  $-0.136$  voltios y  $0.9194$  voltios. En origen, todas las concentraciones iónicas son 3 molares. Calcular el potencial de la pila en origen, y el potencial de la pila después de funcionar 5 minutos, sabiendo que la ley de velocidad, que expresa la variación de la velocidad de la reacción de la pila durante su funcionamiento, a  $25^\circ C$ , es:

$$v = \frac{d[Hg_2^{++}]}{dt} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot [Hg_2^{++}] \quad (1)$$

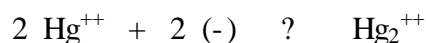
Asemejando los niveles de potencial a niveles de altura, el gráfico que se consigue es:



luego el ánodo es el electrodo del estaño que se oxidará así:



y el cátodo el electrodo del mercurio, que se reducirá así:



con lo que la reacción conjunta, sumando estas 2 últimas reacciones, es:



A partir de aquí, esta primera parte del problema lo resolverá el alumno, porque tiene que saber hacerlo. La solución es:  $e = 1'0554$  voltios

Vayamos con la segunda parte del problema; el enunciado expone una ecuación diferencial del tipo de las que se analizan en los estudios de la Cinética Química. Si sustituimos la concentración del cloruro mercurioso por la letra  $c$ , la igualdad (1) se simplifica muchísimo, quedando de este modo:

$$\frac{dc}{dt} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot c$$

y pasando  $c$  al primer miembro de esta última igualdad y  $dt$  al segundo, se tiene:

$$\frac{dc}{c} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot dt \quad (3)$$

Al principio, en el origen, el tiempo es cero,  $t_0 = 0$ , y la concentración es de 3 moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ ,  $c_0 = 3$ . Para calcular la concentración del ión  $\text{Hg}_2^{++}$  cuando han transcurrido 300 segundos, que son los 5 minutos que indica el enunciado del problema, deberemos integrar la ecuación diferencial anterior entre el momento inicial,  $t_0 = 0$ ,  $c_0 = 3$  y el momento final,  $t = 300$  y  $c$ ; hagámoslo:

$$\int_3^c \frac{dc}{c} = \ln c - \ln 3 = \int_0^{300} 3 \cdot 10^{-4} \cdot dt = 0'09$$

y al resolver esta igualdad **-hágalo el alumno-** resulta:

$$c = [\text{Hg}_2^{++}] = 3'28 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

De acuerdo con la reacción (2), como cada vez que se produce un ión  $\text{Hg}_2^{++}$  se produce al mismo tiempo un ión  $\text{Sn}^{++}$ , la concentración  $[\text{Sn}^{++}]$  también será igual a 3'28 moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ .

Veamos cuál es la concentración iónica que queda por averiguar; fíjense en la reacción (2); cada ión  $\text{Hg}_2^{++}$  que se forma exige que desaparezcan 2 iones  $\text{Hg}^{++}$ ; como los moles de los iones  $\text{Hg}_2^{++}$  que se han formado son  $3'28 - 3 = 0'28$ , tienen que haber desaparecido  $2 \cdot 0'28 = 0'56$  moles de los iones  $\text{Hg}^{++}$ , y la concentración de los moles de los iones  $\text{Hg}^{++}$  se habrá reducido a:

$$[\text{Hg}^{++}] = 3 - 0'56 = 2'44 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Con estos datos podemos calcular el valor de  $K_{ca}$  cuando han transcurrido 5 minutos de trabajo de la pila; hagámoslo:

$$K_{ca} = \frac{[\text{Hg}_2^{++}] \cdot [\text{Sn}^{++}]}{[\text{Hg}^{++}]^2} = \frac{3'28 \cdot 3'28}{2'44^2} = 1'807$$

Aplicando Nernst a esta situación de la pila, se consigue su potencial:

$$\begin{aligned} e &= e^0 - \frac{0'059}{2} \cdot \lg 1'807 = 1'0554 - 0'0076 = \\ &= 1'0478 \text{ voltios} \end{aligned}$$

Advertencia.- La ley de velocidad expuesta es imaginaria, pero es válida para el objetivo del ejercicio: conociendo las leyes de velocidad de las pilas galvánicas, se pueden calcular sus potenciales en cualquier momento del trabajo de la pila, incluso la duración de la pila. Las leyes de velocidad de las pilas galvánicas son distintas de las leyes de velocidad de las reacciones de las 2 soluciones, cuando se mezclan vertiendo una solución en la otra; en este último caso, lógicamente, la velocidad de la reacción es más rápida.

**Ejemplo 19.-** Calcular el tiempo de duración de la pila galvánica del ejercicio 18.

El tiempo que se pide es el que ha de transcurrir hasta que la pila se “agote”, siendo entonces su potencial igual a cero.

Si el potencial de la pila es:

$$e = e^0 - \frac{0'059}{2} \cdot \lg K_c$$

cuando  $e$  sea igual a cero, se verificará esta igualdad:

$$e^0 = 1'0554 = \frac{0'059}{2} \cdot \lg K_c$$

quiere decirse que se puede calcular el valor de  $K_c$ ; el logaritmo de  $K_c$  resulta ser igual a 35'7762, luego:

$$K_c = 10^{35'7762}$$

Llamemos  $x$  a la concentración  $[\text{Hg}_2^{++}]$  en el equilibrio; también valdrá  $x$  la concentración  $[\text{Sn}^{++}]$ . Los moles de los iones  $\text{Hg}_2^{++}$  y de los iones  $\text{Sn}^{++}$  que **se han formado** (los “nuevos”), desde que se inició la reacción, con una concentración de  $3 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ , hasta alcanzarse el equilibrio, con una concentración de  $x \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ , son:

$$(x - 3) \text{ moles}$$

y como cada ión  $\text{Hg}_2^{++}$  que se forme exige que desaparezcan 2 iones  $\text{Hg}^{++}$ , los moles de los iones  $\text{Hg}^{++}$  que habrán desaparecido serán:

$$2 \cdot (x - 3) \text{ moles}$$

y la concentración en el equilibrio, de iones  $\text{Hg}^{++}$ , será la que tenía al principio menos los moles que desaparecieron, es decir:

$$3 - 2 \cdot (x - 3) = 9 - 2 \cdot x \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Sustituyendo todas las concentraciones en el equilibrio, en la fórmula de la constante del equilibrio, se tiene:

$$K_c = 10^{35.7762} = \frac{x \cdot x}{(9 - 2 \cdot x)^2}$$

y resolviendo la ecuación de segundo grado resultante - **hágalo el alumno** - se obtiene que:

$$x \approx 4.5 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Bien, pues resolvamos la integral (3) deducida en el ejemplo anterior siendo ahora los límites para  $c$ : 3 y 4.5 y para  $t$ : 0 y  $t$ ; integremos:

$$\int_3^{4.5} \frac{dc}{c} = \ln 4.5 - \ln 3 = \int_0^t 3 \cdot 10^{-4} \cdot dt = 3 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

de donde sale -hágalo el alumno - un tiempo  $t$  igual a 1.333 segundos.

**Ejemplo 20.-** Se forma una pila galvánica con 2 cubetas de 1 litro cada una. Una de las cubetas contiene una solución del ión  $\text{Zn}^{++}$  0.5 M, y la otra cubeta contiene una solución del ión  $\text{Cu}^{++}$  0.2 M. Los electrodos son de Zn y de Cu, respectivamente. Se forma otra pila galvánica con 2 cubetas de 8 litros cada una, y con las mismas concentraciones iónicas y electrodos. Deducir cuál de las 2 pilas tiene mayor potencial, estando las 2 a la misma temperatura.

El potencial se deduce de la igualdad:

$$e = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln \frac{K_C}{K_{Ca}}$$

y todos los términos de esta igualdad tienen el mismo valor, para cada una de las 2 pilas; luego el potencial es el mismo en las 2 pilas.

¿Qué ventaja tiene, entonces, una pila sobre la otra?; la ventaja es que la pila que tiene cubetas de 8 litros produce mayor cantidad de energía eléctrica, porque el valor de la energía eléctrica es:

$$\text{energía, en julios} = \text{voltios por culombios} = e \cdot n_e \cdot f$$

Como  $n_e$  es el número de moles de electrones que circulan, y las cubas de 8 litros tienen 8 veces más de moles de iones que las cubas de 1 litro, la  $n_e$  de la pila de las cubas de 8 litros es 8 veces mayor que la  $n_e$  de la pila de las cubas de 1 litro; quiere decirse que la energía, que genera la pila de mayor volumen, es igual a la energía que genera la pila pequeña multiplicada por ocho.

**Ejemplo 21.-** En la pila Daniell, el cinc es oxidado y el cobre es reducido. ¿Quiere decir esto que el cobre oxida al cinc?.

Dado que en la escala de potenciales estándares de reducción, el cinc está por encima del cobre, el cinc se oxidará con más facilidad que el cobre, pero no puede ser oxidado por el cobre, ya que el cobre es un metal muy estable y no es oxidante; ¿qué ocurre?; lo que ocurre es muy sencillo y es la reacción de reducción que sigue:



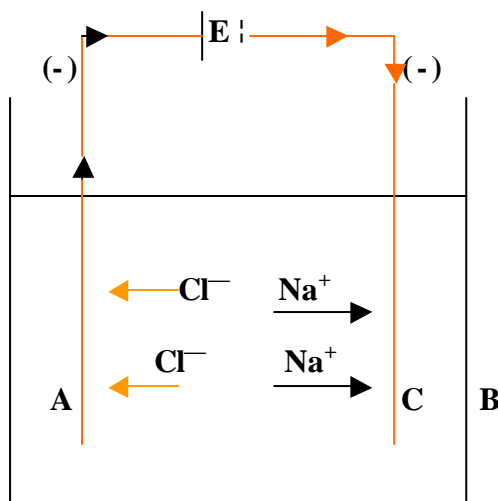
y no es el cobre el que oxida al cinc, sino el ión  $\text{Cu}^{++}$ , que es oxidante porque él se reduce.

Todos los iones de los metales estables, como los iones  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Au}^+$ ,..., son oxidantes porque, mediante reacciones como la (1), tienden a transformarse en el metal estable.

## ELECTRÓLISIS

### DEFINICIÓN DE LA ELECTRÓLISIS. COMPARACIÓN CON EL PROCESO GALVÁNICO

Supongamos que tenemos en una cuba B, una solución acuosa de cloruro sódico,  $\text{ClNa}$ . Introduzcamos en la solución 2 barras conductoras de la corriente eléctrica, que designaremos con las letras A y C. Conectemos las barras a un generador de corriente eléctrica continua, E, según se expone, esquemáticamente, en la figura que sigue:



El generador, o batería, tiene 2 polos: uno positivo y otro negativo. El polo positivo se distingue, en el esquema, por estar representado por una línea fina y alargada; el polo negativo está representado por una línea gruesa y corta. Las barras A y C, denominadas electrodos, adquieren la carga del polo al que están conectadas: A, carga positiva y C, carga negativa.

Dado que el ClNa, en solución acuosa, está ionizado según esta reacción:



El electrodo A, por tener carga positiva, atrae a los iones negativos  $\text{Cl}^-$  y los neutraliza, convirtiéndolos en el gas  $\text{Cl}_2$ , realizándose la siguiente reacción:



que es una reacción de oxidación porque se desprenden electrones. Al electrodo A que, como se ha dicho, tiene carga positiva, se le llama **ánodo**.

El electrodo C, por tener carga negativa, atrae a los iones  $\text{Na}^+$  de la solución y los neutraliza, convirtiéndolos en el metal Na, según esta reacción:



que es una reacción de reducción. Al electrodo C, negativo, se le llama **cátodo**.

**Este proceso es la electrólisis.** Los electrones van, por el circuito exterior, del ánodo al cátodo; al llegar los electrones al cátodo C, neutralizan iones  $\text{Na}^+$  pero como la solución es neutra, por cada ión  $\text{Na}^+$  que se neutralice en el cátodo tiene que ser neutralizado un ión  $\text{Cl}^-$  en el ánodo para que, en efecto, la solución siga siendo neutra.

Se aclara mejor este último concepto: si, por ejemplo, en un segundo llegan al cátodo M electrones, en un segundo son neutralizados M iones  $\text{Na}^+$ , en un segundo habrá en la solución un “exceso” de M iones  $\text{Cl}^-$  pero, en el mismo segundo, M iones  $\text{Cl}^-$  son neutralizados en el ánodo, corrigiéndose el “exceso”. La corriente de M electrones por segundo en el circuito exterior es sustituida (es igual), dentro del líquido, por una corriente de M iones  $\text{Cl}^-$  también por segundo.

La electrólisis se realiza con cualquier líquido que contenga iones. Normalmente, los procesos electrolíticos se realizan con soluciones iónicas acuosas, pero también son frecuentes, en la práctica, los procesos electrolíticos realizados con sales fundidas.

**Comparemos el proceso electrolítico con el galvánico.** La dirección de los electrones es la misma en los 2 procesos: por el exterior del ánodo al cátodo, y por el interior del equipo del cátodo al ánodo. Veamos cuales son las diferencias **fundamentales entre los 2 procesos**.

Recordemos que, por ejemplo, considerando la pila Daniell, en el ánodo se generaban electrones así:



es decir, en el ánodo galvánico se “producen” electrones; sin embargo, el ánodo electrolítico “recibe” electrones, a través de los iones  $\text{Cl}^-$ , porque por ser positivo “este” ánodo atrae y neutraliza a los iones  $\text{Cl}^-$ .

**La reacción en los 2 casos es de oxidación**, pero en las pilas galvánicas **el ánodo es negativo** porque es generador de electrones, de acuerdo con la reacción (3), y los electrones son enviados, por el conductor exterior, al cátodo; sin embargo, en las cubas electrolíticas **el ánodo es positivo**, y por ser positivo atrae a los iones negativos, neutralizándolos, según la reacción (1).

Por lo que respecta al cátodo, recordemos que en la pila Daniell la reacción en este electrodo es:



o sea que **tanto en el cátodo galvánico como en el cátodo electrolítico, las reacciones son de reducción**; pero en las pilas galvánicas **el cátodo es positivo** porque recibe los electrones que “produce” el electrodo negativo (el ánodo), a través del circuito exterior, efectuándose la reacción (4), y en las cubas electrolíticas el cátodo es negativo **por estar conectado al polo negativo del generador, atrayendo a los iones positivos y neutralizándolos, de acuerdo con reacciones como la (2)**.

Obsérvese que el proceso electrolítico es **inverso** del proceso de las pilas galvánicas; en las pilas galvánicas una reacción química genera una corriente eléctrica; en la electrólisis una corriente eléctrica genera, produce, una reacción química.

## OTRAS DEFINICIONES, CONCEPTOS Y FÓRMULAS

Michael Faraday fue quien realizó los primeros experimentos electrolíticos. Denominó electrólito al líquido conductor de la corriente eléctrica, y cubas electrolíticas a las cubas que contienen al electrólito.

Michael Faraday descubrió, con sus experimentos, **que existe proporcionalidad directa entre la cantidad de electricidad que pasa por una cuba electrolítica y el número de iones que se neutralizan.**

Decir cantidad de electricidad que pasa por una cuba electrolítica es lo mismo que decir número de electrones que pasan por una cuba electrolítica.

La cantidad de electricidad se mide en unas unidades llamadas culombios.

La unidad faraday es igual a 96.496 culombios, y también igual a  $6'023 \cdot 10^{23}$  electrones, o sea igual a 1 mol de electrones. Cuando por una cuba electrolítica “**pasa**” **1 faraday**, se neutralizan al mismo tiempo un equivalente de iones positivos y un equivalente de iones negativos.

**La molaridad** de una solución acuosa son los moles que hay disueltos en 1 litro de la solución. Si la solución acuosa es de sulfato sódico, que se ioniza así:



la cifra de la molaridad de la solución indica los moles de sulfato sódico que hay disueltos en 1 litro de la solución. Caso de que el sulfato sódico esté totalmente ionizado, los moles del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  se habrán convertido en los iones  $\text{SO}_4^-$  y en los iones  $\text{Na}^+$ ; supongamos que la solución contiene 1 mol de sulfato sódico por cada litro de la solución, que se designa de esta forma:  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  1 M; si el soluto, que es el sulfato sódico, está totalmente ionizado, en la solución hay 1 mol de los iones  $\text{SO}_4^-$  y 2 moles de los iones  $\text{Na}^+$  (recordemos: 1 mol de iones son  $6'023 \cdot 10^{23}$  iones); si por esta solución, introducida en una cuba electrolítica, hacemos pasar la cantidad de electricidad que sigue:

$$1 \text{ faraday} = 96.496 \text{ culombios} = 6'023 \cdot 10^{23} \text{ electrones}$$

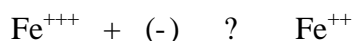
en el cátodo se neutralizará 1 mol de iones  $\text{Na}^+$ , y en el ánodo se neutralizarán solamente medio mol de iones  $\text{SO}_4^-$  **porque como cada ión  $\text{SO}_4^-$  tiene 2 cargas negativas, 1 mol de este ión  $\text{SO}_4^-$  cuenta con  $2 \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$  cargas negativas luego medio mol tendrá  $6'023 \cdot 10^{23}$  cargas negativas.**

**La cantidad de iones, medida en gramos, que puede neutralizar un faraday, tanto del ión positivo como del ión negativo, se llama equivalente (ó equivalente normal).**

El peso atómico del sodio es 23; como un faraday deposita 1 mol del ión  $\text{Na}^+$ , es decir su peso atómico, el equivalente del ión  $\text{Na}^+$  es 23 gramos.

El peso “molecular” del ión  $\text{SO}_4^-$  es 97; como un faraday sólo neutraliza a medio mol del ión  $\text{SO}_4^-$  el equivalente del ión  $\text{SO}_4^-$  es  $\frac{97}{2} = 48'5$  gramos.

**El equivalente de un ión** se obtiene dividiendo el peso atómico, o “molecular”, del ión, por el número de cargas, positivas ó negativas, con las que cuente el ión. Esta definición es solamente exacta tratándose de la electrólisis, **porque si** en una pila galvánica **se realiza la siguiente reducción:**



el equivalente de la reacción resultaría ser el peso atómico dividido por la unidad, concepto que es incorrecto.

**Recordemos que:**

$$\text{culombios} = \text{amperios} \cdot \text{segundos}$$

(fórmula:  $Q = I \cdot t$ )

también recordemos que:

$$\text{voltios} = \text{amperios} \cdot \text{ohmios}$$

(fórmula:  $V = I \cdot R$ )

I, de unidad el amperio, es la intensidad de la corriente eléctrica.

V, de unidad el voltio, es la diferencia de potencial entre 2 “puntos” del circuito eléctrico.



R, de unidad el ohmio, es la resistencia del conductor eléctrico; la resistencia que opone el conductor eléctrico a que pase por él la corriente eléctrica. Dado un conductor determinado cualquiera, el valor de R se calcula mediante la fórmula:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

siendo  $l$  la longitud del conductor en centímetros,  $S$  la sección del conductor en  $\text{cm}^2$  y  $\rho$  (letra griega "ro") un término llamado resistencia específica, que es la resistencia de un cubo, hecho del mismo material que el conductor, de arista igual a 1 cm; en efecto, para este cubo el valor de  $l$  sería de 1 cm. y el valor de  $S$  sería de  $1 \text{ cm}^2$ ; sustituyendo, en la fórmula de la resistencia,  $l$  y  $S$  por los valores citados, se tiene:

$$R = \rho \cdot \frac{1}{1} = \rho$$

**En electrólisis es utilizado el concepto de la conductividad más que el concepto de la resistencia. La conductividad, que es la inversa de la resistencia y cuya unidad es el ohmio<sup>-1</sup>, es una medida de la facilidad que encuentra la corriente eléctrica para pasar a través de un conductor eléctrico. Se va a designar por una  $C$  mayúscula, aunque en Electricidad la letra  $C$  sea utilizada para designar a la capacidad de los condensadores. Dado que  $C$  es la inversa de la resistencia, su valor se calcula mediante la fórmula:**

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l}$$

siendo  $\rho$  la inversa de la resistencia específica;  $\kappa$  se llama conductividad específica y es la conductividad de un cubo, del mismo material que el conductor, y de arista igual a 1 centímetro.

**Conductividad molar.** Supóngase que tenemos una solución 0'5 M de cualquier soluto; en 1 litro de solución, que son  $1.000 \text{ cm}^3$ , hay 0'5 moles; los moles que hay en  $1 \text{ cm}^3$ , de esta solución, serán:

$$\frac{0'5}{1.000}$$

Si la conductividad específica de esta solución,  $\rho$ , que es la conductividad de  $1 \text{ cm}^3$ , se divide por los moles que hay en  $1 \text{ cm}^3$ , obtendremos la conductividad de 1 mol. Es decir, para el ejemplo expuesto:

$$\text{conductividad molar} = \frac{\kappa}{\frac{0'5}{1.000}} = \kappa \cdot \frac{1.000}{0'5} = V_m \cdot \kappa$$

siendo  $V_m$  el volumen molar, o sea el volumen que contiene a 1 mol del soluto, medido en  $\text{cm}^3$ ; en efecto, si la solución es 0'5 M, para calcular la cantidad de solución que hace falta, medida en  $\text{cm}^3$ , para conseguir 1 mol del soluto, se planteará la regla de tres que sigue:

$$\begin{array}{l} \text{si necesitamos } 1.000 \text{ cm}^3 \text{ para conseguir } 0'5 \text{ moles} \\ \text{necesitaremos } x \text{ cm}^3 \text{ para conseguir } 1 \text{ mol} \end{array}$$

de donde: 
$$x = \frac{1.000}{0'5} = V_m \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Calculemos las unidades de la conductividad molar.** De la fórmula:

$$C = ? \cdot \frac{s}{l}$$

se deduce:

$$? = \frac{C \cdot l}{s}$$

luego las unidades de ? son  $\text{ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Como la conductividad molar es igual al volumen molar;  $V_m$ , multiplicado por la conductividad específica, su unidad será:

$$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Conductividad equivalente.** Se define igual que la conductividad molar, pero considerando al equivalente en lugar de al mol; es la conductividad de un volumen de la solución que contenga a 1 equivalente del soluto. Su valor se obtiene multiplicando la conductividad específica por los centímetros cúbicos de solución que se necesitan para conseguir un volumen que contenga a 1 equivalente.

Las unidades de la conductividad equivalente, deducidas análogamente a las unidades de la conductividad molar, son:

$$\text{ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equivalente}^{-1}$$

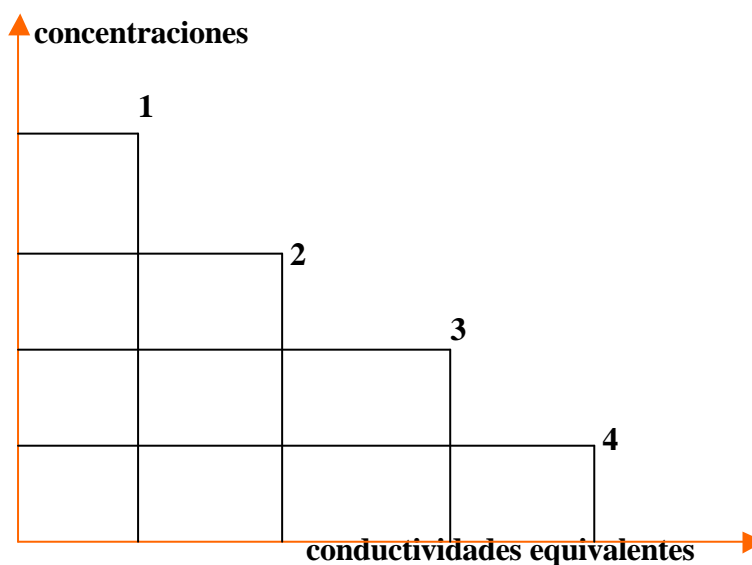
**Grado de ionización.** “Grado de algo” es el tanto por uno en que se realiza ese “algo”. Grado de ionización de un soluto es la cantidad de soluto ionizado, mediada en tanto por uno ; si de 1 mol de soluto disuelto se han ionizado 0'3 moles, y están sin ionizar 0'7 moles, el grado de ionización es igual a 0'3, porque es el tanto por uno que se ha ionizado.

Consideremos una solución de un ácido débil como, por ejemplo, el ácido fórmico, que se ioniza así:



Si la solución es 1 M, la reacción (1) tiene un grado de ionización; si la solución es 0'5 M, la solución (1) tiene otro grado de ionización mayor que el anterior; si la solución es 0'1 M, la reacción (1) tiene otro grado de ionización mayor que los 2 anteriores; esto es así porque las soluciones más diluidas están más ionizadas.

**Arrhenius** midió las conductividades equivalentes de las soluciones de los ácidos débiles, y comprobó que las conductividades equivalentes crecían conforme la solución se hacía más diluida, porque el ácido estaba más ionizado; los experimentos de Arrhenius se pueden expresar mediante gráficos como el que sigue:



o sea que midió las conductividades equivalentes a distintas concentraciones; en el eje de las ordenadas expuso los distintos valores de las concentraciones y en el eje de las abscisas las conductividades equivalentes correspondientes a cada valor de la concentración, consiguiendo los puntos 1, 2, 3, 4,...; estos puntos pueden ser unidos mediante una curva, y Arrhenius dijo que donde “la curva cortara” al eje de las abscisas se obtenía lo que él denominó **conductividad equivalente límite, cuya concentración de su soluto es prácticamente cero.**

Dado que con concentración prácticamente cero la ionización del ácido debe de ser total (grado de ionización igual a 1), Arrhenius dedujo que el grado de ionización, en cualquiera de los puntos anteriores, 1, 2, 3, 4,..., designando al grado de ionización por la letra griega  $\alpha$ , era:

$$\alpha = \frac{\text{conductividad equivalente}}{\text{conductividad equivalente límite}}$$

y los experimentos demuestran que, efectivamente, el grado de ionización se aproxima bastante a esta otra relación:

$$\alpha = \frac{\text{conductividad equivalente}}{\text{conductividad equivalente con ionización total}}$$

Las aplicaciones de estas fórmulas no son válidas, en la práctica, para gran número de soluciones iónicas; tanto es así que, en muchos textos didácticos, no son expuestas estas investigaciones de Arrhenius.

## PROBLEMAS

**Ejemplo 1.-** Una corriente eléctrica continua de 2 amperios de intensidad, pasa a través de 3 cubas electrolíticas unidas en serie. Las cubas contienen, respectivamente, soluciones del ácido nítrico,  $\text{NO}_3\text{H}$ , del ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y del ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Después de pasar la corriente eléctrica durante un tiempo de 2 horas, calcular

el volumen de hidrógeno liberado, en condiciones normales, en cada una de las 3 cubas.

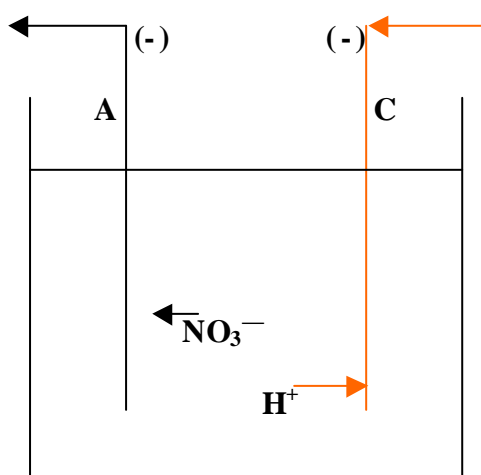
Durante 2 horas, que son 7.200 segundos, los culombios que han circulado por las 3 cubas, dado que:

$$\begin{aligned} \text{culombios} &= \text{amperios} \cdot \text{segundos} & (1) \\ \text{son: culombios} &= 2 \text{ amperios} \cdot 7.200 \text{ segundos} = 14.400 \text{ culombios} \end{aligned}$$

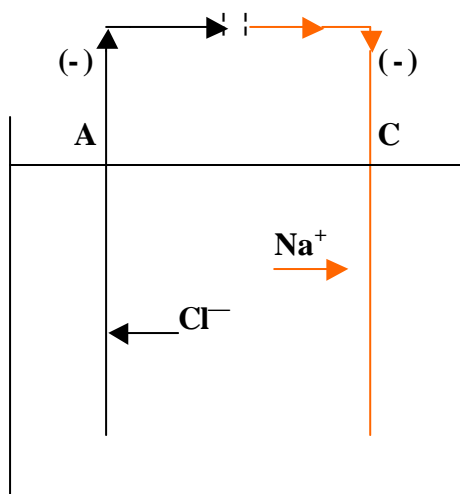
Fíjense en que el tiempo tiene que indicarse en segundos, porque así lo exige la igualdad (1). También fíjense en que decimos “los culombios que han circulado” porque los que circulan son los culombios, ya que los culombios miden la cantidad de electricidad que circula (el número de electrones que circulan). Se podrían calcular los electrones que han circulado mediante la regla de tres que sigue:

$$\begin{aligned} \text{si } 96.496 \text{ culombios (1 faraday) son } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ electrones} \\ 14.400 \text{ culombios serán } x \text{ electrones} \end{aligned}$$

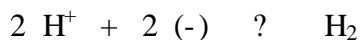
Esta corriente de electrones circula por las 3 cubas. Veamos que ocurre en la primera cuba, la del  $\text{HNO}_3$ , que en esquema es:



Recuérdese que el esquema que se expuso al definir la electrólisis fue este:



es decir, que el electrodo por donde “entran” los electrones es el cátodo, el C, y en este electrodo, que es el negativo en la electrólisis, es donde se neutralizan los iones  $H^+$ , reduciéndose según la reacción:



Sabemos que 1 faraday neutraliza a 1 equivalente de iones positivos y a 1 equivalente de iones negativos; en el caso del ión  $H^+$ , como 1 equivalente de iones es igual a 1 mol de iones, se puede establecer:

$$\begin{aligned} \text{si } 96.498 \text{ culombios neutralizan } 1 \text{ mol de iones } H^+ \\ 14.400 \text{ culombios neutralizarán } x \text{ moles de iones } H^+ \end{aligned}$$

de donde:

$$x = 0'1492 \text{ moles de iones } H^+$$

pero como hacen falta 2 iones  $H^+$  para formar una molécula de  $H_2$ , el número de moles de  $H_2$  que se liberan será la mitad del número de moles de iones, o sea:

$$\text{moles de } H_2 = 0'0746$$

El problema pide el volumen del gas  $H_2$  en condiciones normales, y en estas condiciones 1 mol ocupa un volumen de 22'4 litros, luego planteemos:

$$\begin{aligned} \text{si } 1 \text{ mol ocupa un volumen de } 22'4 \text{ litros} \\ 0'0746 \text{ moles ocuparán un volumen de } x \text{ litros} \end{aligned}$$

de donde:

$$x = 0'0746 \cdot 22'4 = 1'671 \text{ litros}$$

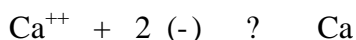
Al pasar los 14.400 culombios por las cubas que contienen a las soluciones del  $H_2SO_4$  y del  $H_3PO_4$ , como neutralizan al mismo ión  $H^+$ , neutralizarán, igual que en el caso del  $NO_3H$ , porque se trata de idéntico ión, 0'1492 moles del ión  $H^+$ , luego el resultado es el mismo: en las 3 cubas se desprenden 1'671 litros del gas  $H_2$  durante las 2 horas que está circulando la corriente eléctrica.

**Ejemplo 2.-** Una corriente continua pasa durante 1 hora, 10 minutos y 34 segundos a través de una solución de cloruro cálcico y libera 3 gramos de calcio. Averiguar la intensidad de la corriente eléctrica.

El cloruro cálcico se ioniza según esta reacción:



y el ión  $Ca^{++}$  es atraído por el electrodo negativo, que es el cátodo en la electrólisis, y al “entrar” el ión en contacto con el electrodo se neutraliza y se reduce según esta otra reacción:



El peso atómico del calcio es 40. Dado que el ión  $\text{Ca}^{++}$  tiene 2 cargas positivas, el peso equivalente de este ión es la mitad del peso atómico, es decir 20 gramos. Como 96.496 culombios neutralizan a 1 equivalente, se tiene:

si 96.496 culombios neutralizan a 20 gramos de Ca  
 x culombios neutralizarán a 3 gramos de Ca

resultando que los culombios que circulan son 14.474'4 culombios; conocidos los culombios y conocido el tiempo, para el alumno es fácil calcular los amperios.

Solución: 3'4186 amperios.

**Ejemplo 3.-** 500  $\text{cm}^3$  de una solución de ácido fórmico contienen 2 gramos de este ácido. A  $25^\circ\text{C}$ , la conductividad específica de la solución es igual a  $0'001 \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  y la conductividad equivalente límite del ácido es, a  $25^\circ\text{C}$ ,  $401 \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv.}^{-1}$ . Calcular la constante de ionización del ácido.

Para calcular la constante de ionización del ácido hay que conocer el grado de ionización, y para conocer el grado de ionización hay que **saber cuál es la conductividad equivalente** ya que, según Arrhenius, el grado de ionización es igual a la conductividad equivalente dividida por la conductividad equivalente límite; quiere decirse que lo primero que hay que averiguar es **el volumen equivalente y, a partir de él, conseguir la conductividad equivalente**.

El ácido fórmico se ioniza así:



y el equivalente del ión  $\text{H-COO}^-$  es el peso, en gramos, de la cantidad de ión que puede neutralizar un faraday; como el "peso molecular" del ión  $\text{H-COO}^-$  es 45, el equivalente del ión, por tener el ión una sola carga, es 45 gramos.

Por otro lado, de los 2 gramos del ácido que cita el enunciado, y dado que el "peso molecular" del ión  $\text{H-COO}^-$  es 45, y que el "peso molecular" del ión  $\text{H}^+$  es 1, la cantidad del ión  $\text{H-COO}^-$  que hay, en esos 2 gramos del ácido, se deduce así:

si en 46 gramos del ácido hay 45 gramos del ión  $\text{H-COO}^-$   
 en 2 gramos del ácido habrá x gramos del ión  $\text{H-COO}^-$

resultando que  $x = 1'9565$  gramos del ión  $\text{H-COO}^-$

y como estos gramos, según el problema, ocupan un volumen de  $500 \text{ cm}^3$ , para averiguar el volumen que ocupan los 45 gramos que forman un equivalente, que es el volumen equivalente, plantearemos esta regla de tres:

si 1'9565 gramos ocupan un volumen de  $500 \text{ cm}^3$   
 45 gramos ocuparán un volumen de  $x \text{ cm}^3$

de donde:

$$x = \text{volumen equivalente} = 11.500 \text{ cm}^3 \cdot \text{equiv.}^{-1}$$

Para calcular al volumen equivalente se ha utilizado al ión  $\text{H-COO}^-$ ; realice el alumno el mismo cálculo, pero con el ión  $\text{H}^+$ , y obtendrá el mismo volumen equivalente.

Conocido el volumen equivalente, para hallar la conductividad equivalente se ha de multiplicar la conductividad específica por el volumen equivalente; hagámoslo:

$$\text{conductividad equivalente} = 0'001 \cdot 11.500 = 11'5 \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv.}^{-1}$$

A continuación, calculemos el grado de ionización aplicando la teoría de **Arrhenius**:

$$a = \frac{11'5}{401} = 0'03$$

Lo que pide el enunciado del problema es la constante de ionización de esta reacción:



Supóngase que en 1 litro de la solución tenemos  $m$  moles del ácido fórmico; si el grado de ionización es 0'03, los moles ionizados serán  $0'03 \cdot m$  y los moles no ionizados serán  $m - 0'03 \cdot m = m \cdot (1 - 0'03)$ ; dado que hemos partido de 1 litro, las concentraciones de los distintos componentes de la solución son:

$$\begin{aligned} [\text{H-COO}^-] &= 0'03 \cdot m \\ [\text{H}^+] &= 0'03 \cdot m \\ [\text{H-COOH}] &= m \cdot (1 - 0'03) \end{aligned}$$

Antes de plantear la fórmula de la constante del equilibrio, calculemos  $m$ ; se sabe que en  $500 \text{ cm}^3$  hay 2 gramos de ácido fórmico, luego en 1 litro habrá 4 gramos de ácido fórmico, y como el peso molecular del ácido es 46, los moles que hay en estos 4 gramos del ácido serán:

$$m = \text{molaridad} = \frac{4}{46} = 0'087 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Calculemos la constante del equilibrio (1):

$$K_c = \frac{0'087 \cdot 0'03 \cdot 0'087 \cdot 0'03}{0'087 \cdot (1 - 0'03)} = 8'07 \cdot 10^{-5}$$

**Ejemplo 4.-** La conductividad equivalente de una solución 0'02 M de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , a  $25^\circ \text{C}$ , es de  $83 \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv.}^{-1}$ . A 1 litro de solución, contenida en un cubo de aristas iguales a 10 cm se le conectan, mediante 2 electrodos, los extremos de una pila de 6 voltios. Calcular el peso del cobre depositado, durante una hora de paso de la corriente eléctrica.

Como el enunciado del problema cita a la conductividad equivalente, parece que lo que interesa es calcular la conductividad de la cuba. Veamos cuantos equivalentes hay en la

solución; como los iones del sulfato cúprico tienen valencia 2, 1 mol de iones son 2 equivalentes, luego 0'02 moles de iones serán 0'04 equivalentes; establezcamos:

si 0'04 equivalentes ocupan el volumen de 1 litro  
1 equivalente ocupará el volumen de x litros

$$\text{o sea que } x = \text{volumen equivalente} = 25 \text{ litros} = 25.000 \text{ cm}^3 \cdot \text{equiv.}^{-1}$$

Conocida la conductividad equivalente y el volumen equivalente, calculemos la conductividad específica:

$$83 = ? \cdot 25.000 \quad (1)$$

$$\text{con lo que } ? = 3'32 \cdot 10^{-3} \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

(la fórmula (1) es la causante de que el volumen equivalente se exprese en centímetros cúbicos; en la fórmula (1) y en otras fórmulas análogas; lo correcto es trabajar con  $\text{cm}^3$ )

Dado que la solución está contenida en un cubo que tiene una sección de  $100 \text{ cm}^2$  y una longitud de 10 cm, su conductividad será:

$$C = ? \cdot \frac{S}{l} = 3'32 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{100}{10} = 3'32 \cdot 10^{-2} \text{ ohmio}^{-1}$$

Bien, pues ya conocemos la resistencia del electrolito, ya que es la inversa de la conductividad, por lo que aplicando la fórmula:

$$6 \text{ voltios} = \text{amperios} \cdot \frac{1}{3'32 \cdot 10^{-2}} \text{ ohmios}$$

y despejando amperios, resulta que contamos con 0'1992 amperios.

Durante 1 hora, ¿cuántos culombios pasan?; los que siguen:

$$\text{columbios} = 0'1992 \text{ amperios} \cdot 3.600 \text{ segundos} = 717'12 \text{ culombios}$$

El peso atómico del cobre es 63'54 ; como el ión  $\text{Cu}^{++}$  tiene 2 cargas, un faraday depositará medio mol del ión  $\text{Cu}^{++}$ , o sea 31'77 gramos de Cu y, por último:

si 96.496 culombios depositan 31'77 gramos de Cu  
717'12 culombios depositarán x gramos de Cu

con lo que concluimos un problema que, por fácil, ha resultado “pesado”; se depositan solamente 0'2361 gramos de Cu.

**Ejemplo 5.-** Formemos una pila electrolítica con una disolución de  $\text{Cl}_2\text{Ni}$ . Se hace pasar por ella una corriente de 1'5 amperios. En el ánodo se desprenden 2'46 gramos de cloro y en el cátodo se depositan 1'5 gramos de níquel. Calcular el tiempo que ha durado la electrólisis, y deducir por qué se depositan sólo 1'5 gramos de níquel.



El peso molecular del gas  $\text{Cl}_2$  es 71 y el peso atómico del níquel es 58'7.

Como el cloruro de níquel se ioniza así:



lo normal es que por cada molécula  $\text{Cl}_2$  que se forme, al neutralizarse 2 iones  $\text{Cl}^-$ , debería de depositarse 1 átomo de Ni, pero no es así; deduzcamos cuantos gramos de Ni deberían de depositarse para que, al mismo tiempo, se desprendan 2'46 gramos del gas  $\text{Cl}_2$ , estableciendo esta regla de tres:

si al desprenderse 71 gramos de  $\text{Cl}_2$  han de depositarse 58'7 gramos de Ni  
al desprenderse 2'46 gramos de  $\text{Cl}_2$  deberían de depositarse x gramos de Ni

y de esta regla de tres se deduce que  $x = 2'03$  gramos de Ni, pero en lugar de 2'03 gramos de Ni se han depositado solamente 1'5 gramos de Ni, de acuerdo con el enunciado del problema.

Siempre que suceda esto, **siempre**, es porque en el electrodo al que “le faltan” iones, el cátodo en el caso de este ejemplo, que “le faltan” iones  $\text{Ni}^{++}$ , se ha neutralizado otro ión. Como en la solución solamente hay, además de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ni}^{++}$ , los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , lo que ha ocurrido es que se han depositado iones  $\text{H}^+$  **en el cátodo. Caso de que la corriente eléctrica siguiera pasando durante un tiempo superior al que pide el enunciado del ejercicio, hasta hacer desaparecer todos los iones  $\text{Cl}^-$ , como se han ido neutralizando iones  $\text{H}^+$  y la solución se ha ido enriqueciendo en iones  $\text{OH}^-$ , al final tendríamos una solución de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Si por la solución de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  siguiera pasando la corriente eléctrica, se neutralizarían los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Ni}^{++}$ . Y si continuáramos con la acción de la corriente eléctrica (obsérvese que ahora se neutralizan los iones  $\text{OH}^-$  y la solución se enriquece en iones  $\text{H}^+$ ), hasta depositar todo el Ni, al final sólo habría agua pura. Pero dejemos esto y vayamos con el problema; el concepto explicado es teórico porque, entre otras cosas, el hidróxido níqueloso,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , es muy poco soluble en el agua.**

Como 1 faraday neutraliza a 1 mol de iones  $\text{Cl}^-$ , 1 faraday neutralizará a medio mol del gas  $\text{Cl}_2$ , o sea que el faraday neutralizará a 35'5 gramos del gas  $\text{Cl}_2$ , luego:

si 96.496 culombios “desprenden” 35'5 gramos de  $\text{Cl}_2$   
x culombios “desprenderán” 2'46 gramos de  $\text{Cl}_2$

o sea que los culombios que han pasado por la solución son: 6.687 culombios.

Conocidos los culombios y los amperios, aplicando:

$$\text{culombios} = \text{amperios} \cdot \text{segundos}$$

se ha resuelto el problema; el tiempo es igual a 4.458 segundos.

**¿Por qué el hidrógeno interviene en esta operación electrolítica?** Para contestar a esta pregunta recordemos conceptos de las pilas voltaicas: existen, frente al cátodo, iones  $\text{H}^+$  e iones  $\text{Ni}^{++}$ , que los atrae porque el cátodo es el electrodo negativo. **Si la**

concentración de los iones  $\text{Ni}^{++}$  es tal que su potencial de electrodo es de un valor análogo (o cercano) al potencial del electrodo del  $\text{H}_2$ , con una concentración  $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{litro}^{-1}$ , se puede producir la neutralización de iones  $\text{H}^+$ ; lo mismo puede pasar en el ánodo con los iones  $\text{OH}^-$ . De todos modos, cuando esto ocurre lo dice el problema, o se puede deducir de su planteamiento; el asunto será tratado más profundamente en los ejemplos 9 y 10.

**Ejemplo 6.-** Considerando la cuba electrolítica del ejemplo 5, calcular el volumen del gas hidrógeno que se desprende en el cátodo, medido en condiciones normales.

Se depositaron 1'5 gramos del ión  $\text{Ni}^{++}$ , y tenían que haberse depositado 2'03 gramos. La diferencia entre estas 2 cifras, 0'53 gramos del ión  $\text{Ni}^{++}$ , son los iones positivos que "le faltan" al cátodo, para que neutralice las mismas cargas que el ánodo. **Siempre el cátodo tiene que neutralizar las mismas cargas que neutraliza el ánodo.** Este defecto de iones  $\text{Ni}^{++}$  es corregido por la intervención del otro ión positivo que hay en la solución, el ión  $\text{H}^+$  (que realmente es  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

El problema se resuelve calculando cuantos gramos del ión  $\text{H}^+$  equivalen, eléctricamente, a 0'53 gramos del ión  $\text{Ni}^{++}$  y, como siempre, para evitar errores, acudamos al ión-mol y al faraday; 1 mol del ión  $\text{Ni}^{++}$ , que equivale a 2 faradays, pesa 58'7 gramos, luego 1 faraday depositará la mitad de 1 mol del ión  $\text{Ni}^{++}$ , o sea que 1 faraday depositará 29'35 gramos de níquel.

En el caso del ión  $\text{H}^+$ , 1 faraday neutralizará 1 mol de este ión que forma, al desprenderse, medio mol del gas  $\text{H}_2$ ; dado que el peso molecular del gas  $\text{H}_2$  es 2, medio mol del gas  $\text{H}_2$  pesará 1 gramo, y 1 gramo es lo que neutralizará 1 faraday.

Con estos datos planteemos:

si 29'35 gramos de Ni son equivalentes a 1 gramo de  $\text{H}_2$   
 0'53 gramos de Ni serán equivalentes a x gramos de  $\text{H}_2$

de donde:

$$x = \frac{0'53}{29'35} = 1'8 \cdot 10^{-2} \text{ gramos del gas } \text{H}_2$$

y estos son los gramos de hidrógeno que se desprenden en el cátodo; veamos qué volumen ocupan, en condiciones normales, aplicando esta regla de tres:

si 2 gramos ocupan un volumen de 22'4 litros  
 $1'8 \cdot 10^{-2}$  gramos ocuparán un volumen de x litros

resultando como solución al problema  $x = 0'2016 \text{ litros} = 201'6 \text{ cm}^3$

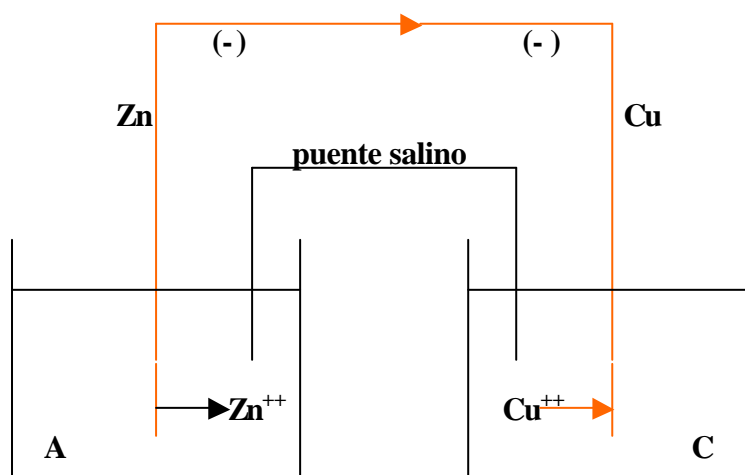
**Ejemplo 7.- Este ejemplo va a ser resuelto por el alumno.** La conductividad equivalente del  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  0'1 M a 25° C, es  $100 \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv.}^{-1}$ ; la conductividad equivalente del  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  0'01 M también a 25° C, es de  $120 \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv.}^{-1}$ . Calcular las conductividades específicas y las resistencias específicas de cada una de las 2 soluciones del cloruro de bario. El  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  está totalmente ionizado.

Distinguiendo con el subíndice 1 a la primera solución y con el subíndice 2 a la segunda solución, el resultado es:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= 0.02 \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} & \text{y} & \rho_2 = 0.0024 \text{ ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \kappa_1 &= 50 \text{ ohmios} \cdot \text{cm} & \text{y} & \kappa_2 = 416.6 \text{ ohmios} \cdot \text{cm} \end{aligned}$$

**Ejemplo 8.-** Se forma, a 25° C, una pila galvánica con electrodos de Zn y de Cu en soluciones, respectivamente, 0.1 M del ión  $\text{Zn}^{++}$  y 0.1 M del ión  $\text{Cu}^{++}$ . En el circuito exterior, intercalemos un generador de corriente eléctrica continua de 6 voltios, conectando su polo positivo al electrodo del cobre. Calcular el Zn depositado durante 1 hora de funcionamiento del generador, sabiendo que la resistencia del circuito es de 1 ohmio y que los potenciales estándares de reducción del cinc y del cobre son, respectivamente, -0.763 voltios y 0.337 voltios.

Sabemos que la pila galvánica es esta:

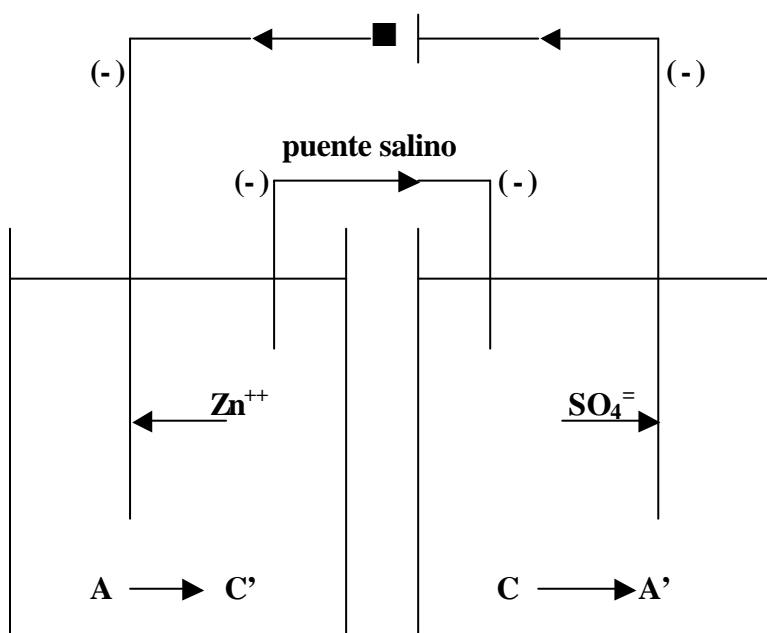


y también sabemos que en el ánodo A se produce la oxidación del Zn, y que en el cátodo C se produce la reducción del Cu, reacciones que han sido repetidas varias veces. Otra cosa también se sabe, y es que el potencial estándar de la pila es:

$$e^0 = 0.763 + 0.337 = 1.1 \text{ voltios}$$

y aplicando Nernst —**hágalo el alumno**— el potencial de la pila con las concentraciones que cita el enunciado del problema, también resulta ser igual a 1.1 voltios.

Intercalamos el generador de corriente eléctrica continua, en el esquema de la pila galvánica; resulta este otro esquema:



en el que, como dice el enunciado del ejercicio, se ha conectado el polo positivo del generador al electrodo positivo de la pila galvánica; **téngase en cuenta que la pila galvánica también es un generador de corriente eléctrica continua.**

El ánodo A de la pila galvánica, como está conectado al polo negativo del generador, se convierte en cátodo en la electrólisis y se ha designado por C' en el esquema.

El cátodo C de la pila galvánica, como está conectado al polo positivo del generador, se convierte en ánodo en la electrólisis y se ha designado por A' en el esquema.

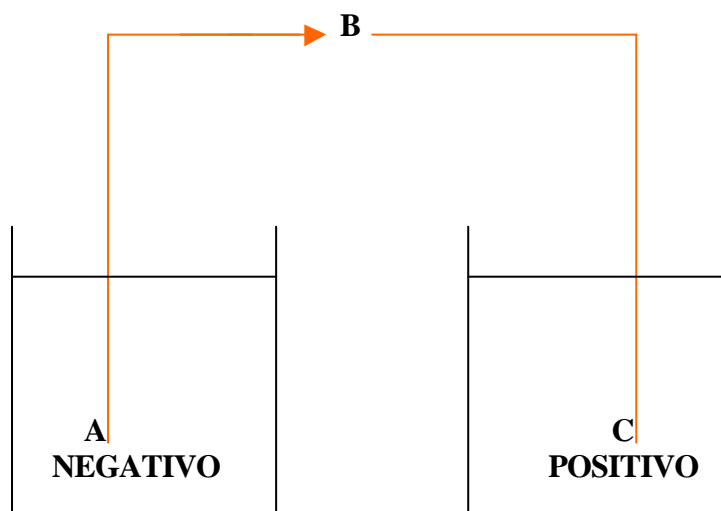
El cátodo C' atrae, neutralizándolos, iones  $\text{Zn}^{++}$ .

El ánodo A' atrae, neutralizándolos, por ejemplo iones  $\text{SO}_4^{=}$ , suponiendo que la solución 0'1 M de los iones  $\text{Cu}^{++}$  fuera una solución 0'1 M de sulfato de cobre; se ha indicado al ión  $\text{SO}_4^{=}$  como podríamos haber puesto al ión  $\text{Cl}^-$ , al ión  $\text{NO}_3^-$ ,...; este ión negativo no interviene en la resolución del ejercicio.

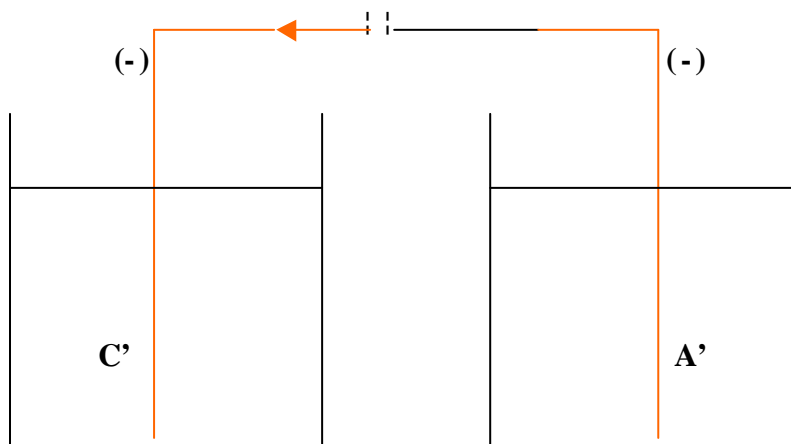
La dirección de los electrones en la electrólisis **es contraria a la que tenían cuando el proceso era galvánico** ya que han de ir, por el exterior, del ánodo A' al cátodo C'.

A través del puente salino pasan los iones de cargas negativas necesarios para que las cargas de las 2 cubas se mantengan neutras, es decir para que las cargas negativas sean iguales a las cargas positivas en cada una de las 2 cubas; en efecto, si en la cuba A' se están neutralizando iones negativos, necesita recibir iones negativos para que la cuba no se cargue positivamente; estos iones negativos los recibe la cuba A' a través del puente salino; de la misma forma, si en la cuba C' se están neutralizando iones positivos, la cuba C' se podría cargar negativamente, pero no ocurre así porque pasan de la cuba C' a la cuba A', a través del puente salino, iones negativos.

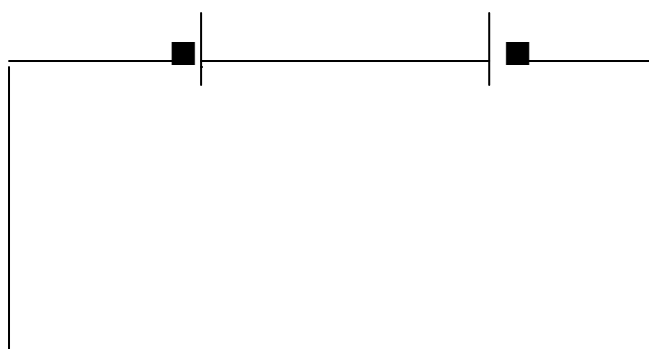
Es muy importante saber, y no lo hemos dicho antes, que la dirección de los electrones ha cambiado porque el potencial del generador, 6 voltios, es superior al potencial de la pila galvánica, 1.1 voltios. Efectivamente, si la pila galvánica, cuyo polo positivo es el cátodo C y cuyo polo negativo es el ánodo A, la esquematizamos así:



y le intercalamos en el circuito exterior, en B, un generador de corriente eléctrica continua, de tal manera que el polo positivo de generador esté unido al cátodo (al polo positivo de la pila galvánica), o sea de esta forma:



lo que se ha hecho es conectar 2 pilas en serie, uniendo polo positivo a polo positivo, o sea así:



siendo la dirección de los electrones la correspondiente a la pila de mayor voltaje, y siendo el potencial del conjunto la diferencia de los potenciales de las 2 pilas; en nuestro caso, el potencial del conjunto es:

$$6 - 1.1 = 4.9 \text{ voltios}$$

Evidentemente, este voltaje de 4.9 voltios varía en cuanto empieza a producirse el trabajo de las 2 pilas, porque el potencial de las pilas galvánicas depende de las concentraciones y las concentraciones con el trabajo de las pilas varían, pero se va a suponer que, durante la hora de funcionamiento del equipo, se mantienen constantes los 4.9 voltios.

Como conocemos la resistencia, apliquemos la fórmula:

$$4.9 \text{ voltios} = \text{amperios} \cdot 1 \text{ ohmio}$$

luego el número de amperios es de 4.9 ; bien, pues ya conocemos el número de culombios:

$$\text{culombios} = 4.9 \text{ amperios} \cdot 3.600 \text{ segundos} = 17.640 \text{ culombios}$$

Si un faraday deposita medio mol del ión  $\text{Zn}^{++}$ , que son 32.7 gramos de cinc (el peso atómico del Zn es 65.4), establezcamos:

$$\begin{aligned} \text{si } 96.496 \text{ culombios depositan } 32.7 \text{ gramos de Zn} \\ 17.640 \text{ culombios depositarán } x \text{ gramos de Zn} \end{aligned}$$

por lo que la solución al problema es que se depositan 5.978 gramos de Zn.

**Ejemplo 9.-** Dada una solución 0.1 molar de cloruro cúprico,  $\text{Cl}_2\text{Cu}$ , introduzcamos en ella 2 electrodos de platino y hagamos pasar por la solución una corriente eléctrica continua. ¿Existe la posibilidad de que se neutralicen iones  $\text{OH}^-$ ?

El problema pregunta si puede ser neutralizado el ión  $\text{OH}^-$ , al mismo tiempo que se neutraliza el ión  $\text{Cl}^-$ . Para comprobarlo vamos a comparar los potenciales de las pilas galvánicas que los 2 iones, el ión  $\text{OH}^-$  y el ión  $\text{Cl}^-$ , forman con el ión  $\text{Cu}^{++}$ . **Empecemos relacionando los potenciales estándares de los 3 iones; son, en el mismo orden que están en la escala de potenciales estándares de reducción, estos:**

electrodo	reacción	potencial estándar
$\text{Cu}^{++}   \text{Cu}$	$\text{Cu}^{++} + 2 (-) \rightarrow \text{Cu}$	0.3367
$(\text{Pt}) \text{O}_2   \text{OH}^-$	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 (-) \rightarrow 4 \text{OH}^-$	0.4011
$(\text{Pt}) \text{Cl}_2   \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2 (-) \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1.3593

Seguidamente veamos qué concentraciones tienen cada uno de los iones; como los cloruros son sales de fuerte ionización, el cloruro cúprico está totalmente ionizado así:



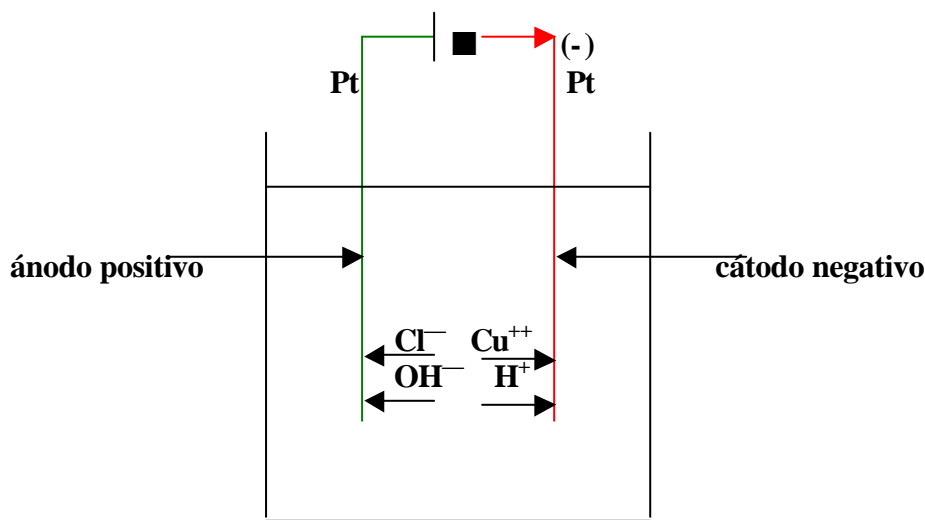
luego las concentraciones de estos 2 iones serán:

$$[\text{Cl}^-] = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \quad \text{y} \quad [\text{Cu}^{++}] = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y las concentraciones de los iones procedentes de la autoionización del agua son:

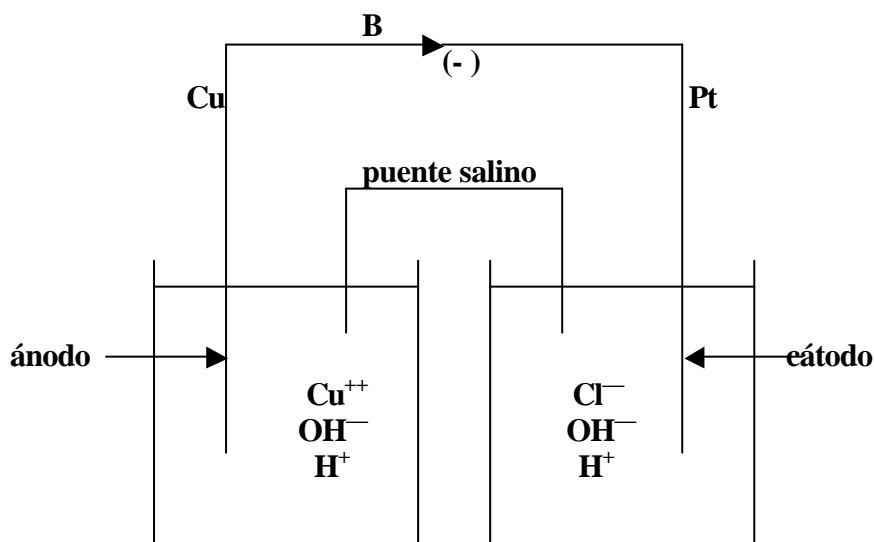
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

La cuba electrolítica indicada en el problema es, en esquema, la que sigue:



en la que el ánodo atrae a los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$ , y el cátodo atrae a los iones  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{H}^+$ .

Para analizar la posibilidad de que en el ánodo se neutralice el ión  $\text{OH}^-$ , además de neutralizarse el ión  $\text{Cl}^-$ , se va a formar la siguiente pila galvánica: **una celda de iones  $\text{Cu}^{++}$  de concentración 0,1 molar procedentes de cualquier sal, y otra celda de iones  $\text{Cl}^-$  de concentración 0,2 molar, también procedentes de cualquier sal ; introduzcamos un electrodo de  $\text{Cu}$  en la celda de los iones  $\text{Cu}^{++}$ , y un electrodo de  $\text{Pt}$  en la celda de los iones  $\text{Cl}^-$  ; unamos los 2 electrodos mediante un conductor eléctrico; incluyendo un puente salino se ha completado la pila.** Hagamos burbujear, a través del electrodo del ión  $\text{Cl}^-$ , una mezcla de los gases  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ , los 2 gases a la presión atmosférica. **Se habrá formado, en esquema, esta pila galvánica:**



Aunque se ha formado una sola pila se le pueden calcular 2 potenciales: el de la pila formada por los electrodos Cu-Cl<sub>2</sub> y el de la pila integrada por los electrodos Cu-OH<sup>-</sup>

Empecemos con la pila cobre-cloro que, esquematizada, es así:



en la que el cobre es ánodo porque está más alto (más arriba) en la tabla de potenciales estándares de reducción, luego el cobre se oxida de la forma que sigue:



y en el cátodo se reducirá el cloro así:



La reacción conjunta de la pila es:



y asemejando los niveles de potencial a los niveles de altura, al trazar el esquema de los niveles de altura se comprueba que el potencial estándar de la pila es:

$$e^0 = 1'3593 \quad ? \quad 0'3367 = 1'0226 \text{ voltios}$$

Hallemos el potencial de la pila aplicando Nernst:

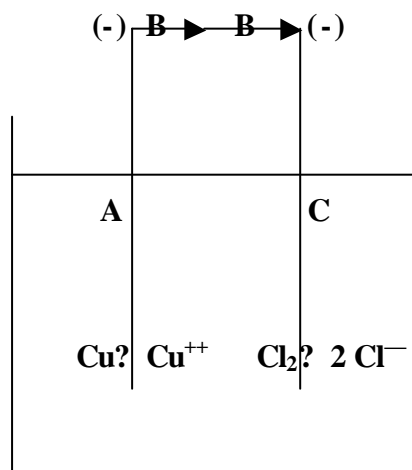
$$e = e^0 - \frac{0'059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{++}] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

fórmula de la que conocemos todos los datos; la única duda puede estar en la concentración del gas Cl<sub>2</sub>, pero como el gas se encuentra a la presión atmosférica su actividad es la unidad y la unidad es, por tanto, su concentración; vamos a seguir trabajando con la ecuación de Nernst, aunque en lo sucesivo lo hará el alumno:



$$e = 1'0226 - \frac{0'059}{2} \cdot \lg 0'1 \cdot 0'2^2 = 1'093 \text{ voltios}$$

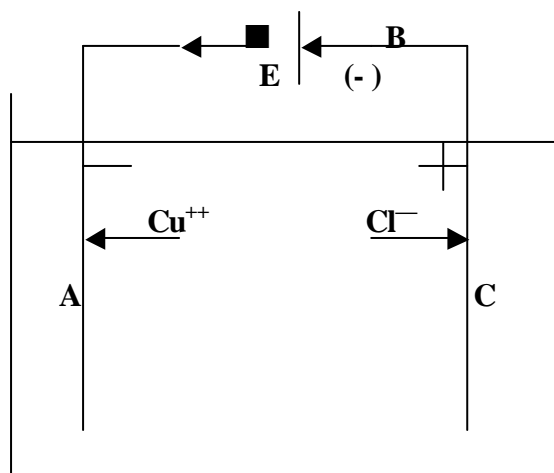
Aún cuando los electrodos estén en cubas distintas, para que sea más sencilla la explicación, se va a esquematizar la pila cobre-cloro así:



observándose que los electrones van del ánodo A, al cátodo C, a través del conductor exterior B, y que los electrones se producen al ionizarse el cobre según la reacción (1), y al llegar los electrones al cátodo, C, estos electrones ionizan al cloro reduciéndolo de acuerdo con la reacción (2).

**Quiere decirse que se están produciendo iones, y que esta reacción es totalmente contraria a la electrólisis del  $\text{Cl}_2\text{Cu}$ , que lo que hace es neutralizar esos iones.**

Si en el último esquema simplificado de la pila se conecta, en el conductor exterior B, una batería E, haciendo al electrodo A negativo y al electrodo C positivo, la pila se habrá transformado en esta cuba electrolítica:



en la que puede observarse que los electrones tienen una dirección que es contraria a la dirección que tenían en la pila galvánica; también el comportamiento de los iones, en la electrólisis, es contrario al de la pila galvánica, ya que en la pila galvánica se producían iones  $\text{Cu}^{++}$ , en el electrodo A, y en la cuba electrolítica se neutralizan iones  $\text{Cu}^{++}$  en el

mismo electrodo A; igual sucede en el electrodo C, que se producían iones  $\text{Cl}^-$  en la pila galvánica, y en la cuba electrolítica se neutralizan iones  $\text{Cl}^-$  en el mismo electrodo C.

Como la introducción del generador E, en el circuito exterior, obliga a los electrones a cambiar de dirección (y además neutraliza a los iones y la pila galvánica los formaba), el proceso electrolítico tiene que “superar” al proceso galvánico. **Por tanto, para que pueda producirse el fenómeno electrolítico, en lugar del galvánico, el potencial del generador E tiene que ser mayor que el potencial de la pila galvánica.**

**A continuación analicemos la otra pila, la del cobre y del ión hidroxilo que, esquematizada es así:**



en la que el cobre es el ánodo y su reacción de oxidación es la misma del caso anterior, o sea la reacción (1). En el cátodo se produce la reacción de reducción del oxígeno:



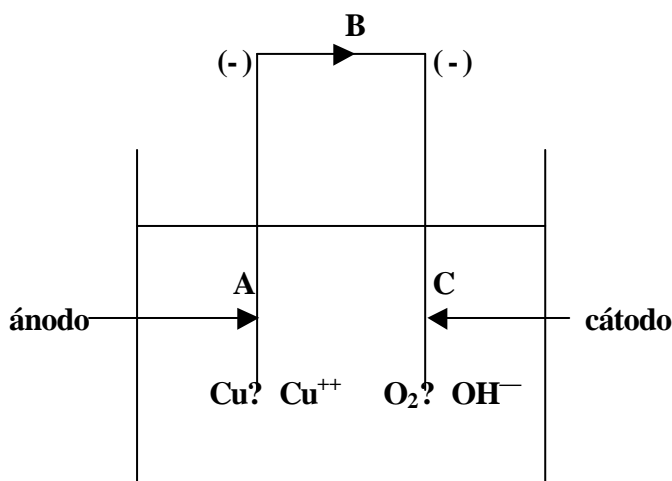
Para obtener la reacción conjunta hay que multiplicar por 2 la reacción del cobre para que, al sumar, “se vayan” los electrones; la reacción conjunta es:



y a partir de aquí el alumno tiene que calcular el potencial de la pila, siguiendo los mismos “pasos” indicados en el estudio anterior (**una ayuda, y es igual a 4**); su valor es:

$$e = 0,5069 \text{ voltios}$$

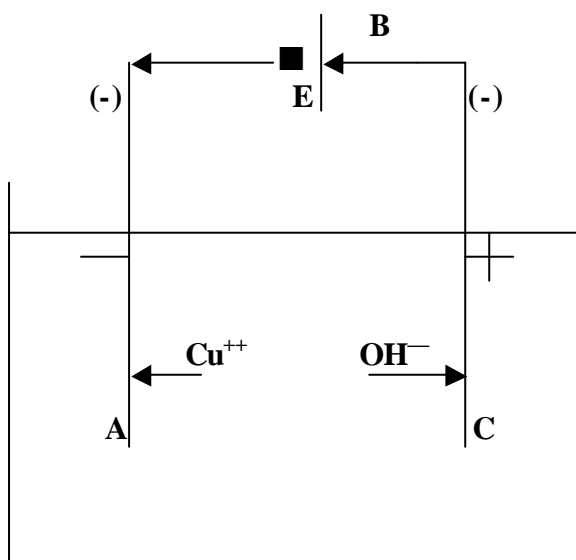
Igual que se hizo con la pila cobre-cloro, esquematizamos esta nueva pila así:



(recuérdese que los electrodos están en 2 cubas distintas; esta última figura es un esquema simplificado).

En el ánodo A se producirán electrones, de acuerdo con la reacción (1) de oxidación del cobre y estos electrones, a través del conductor exterior B, van al cátodo C y en el cátodo, C, ionizan al  $O_2$  reduciéndolo de acuerdo con la reacción (3).

Si en esta pila se conecta, en el conductor exterior B de su esquema simplificado, una batería E, haciendo al electrodo A negativo y al electrodo C positivo, la pila se habrá transformado en esta cuba electrolítica:



y en esta nueva cuba, los electrones tienen dirección contraria a la que tenían en la pila galvánica y, además, el electrodo A atrae a los iones  $Cu^{++}$ , neutralizándolos; antes se formaban iones  $Cu^{++}$  y ahora se neutralizan. Igual pasa en el electrodo C: antes se formaban iones  $OH^{-}$  y ahora se neutralizan.

**Como el generador E obliga a los electrones a cambiar de dirección (y además con él se neutralizan los iones, en lugar de formarse esos iones, que es lo que ocurría en la pila galvánica), el potencial de la batería E tiene que superar al potencial de la pila galvánica para que pueda producirse la electrólisis.**

**Repasemos las conclusiones a las que hemos llegado:**

**La pila galvánica que forman los electrodos cobre-cloro, tiene un potencial igual a 1'093 voltios.**

**La pila galvánica que forman los electrodos cobre-oxígeno, tiene un potencial igual a 0'5069 voltios.**

**Para que el generador E pueda realizar el proceso electrolítico, ha de tener un potencial superior a los potenciales de las cubas galvánicas; por tanto:**

**El potencial de la batería E tiene que ser superior a 1'093 voltios, para “vencer” a la cuba galvánica cobre-cloro.**

**El potencial de la batería E tiene que ser superior a 0'5069 voltios, para “vencer” a la celda galvánica cobre-oxígeno.**

**Dedución:** hace falta menos voltaje, en la batería E, para “vencer” a la celda galvánica cobre-oxígeno que para “vencer” a la celda galvánica cobre-cloro; si hace falta menos voltaje para el caso del oxígeno que para el caso del cloro, en teoría, el ión  $\text{OH}^-$  es más fácil de neutralizar que el ión  $\text{Cl}^-$ . El enunciado del problema pregunta si existe la posibilidad de que se neutralicen iones  $\text{OH}^-$ ; la contestación teórica a la pregunta es **SI**.

Sin embargo, aún cuando puedan neutralizarse iones  $\text{OH}^-$ , en la práctica se ha comprobado que la neutralización normal es la de los iones  $\text{Cl}^-$ , porque hay un número de factores que así lo deciden, siendo el más importante la concentración y, también, la movilidad ó facilidad en desplazarse y otro factor más muy efectivo: **la sobre-tensión ó sobrevoltaje**. Aclaremos que es esto. Cualquier ión, a una concentración determinada, necesita, para ser neutralizado, estar sometido a un voltaje mínimo. En la práctica, el voltaje utilizado para realizar la neutralización tiene que ser superior a este voltaje mínimo. La diferencia entre el voltaje práctico y el voltaje mínimo se llama sobrevoltaje. La experiencia ha demostrado que el sobrevoltaje del ión  $\text{OH}^-$  es muy superior al sobrevoltaje del ión  $\text{Cl}^-$ , que es lo mismo que decir que el ión  $\text{Cl}^-$  necesita menos voltaje, que el ión  $\text{OH}^-$ , para ser neutralizado.

**Advertencia.-** El hecho de hacer burbujear gases en las pilas galvánicas no “va en contra” del enunciado del problema, porque los iones en la solución, tanto el ión  $\text{H}^+$ , como los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$ , junto al electrodo que los neutraliza, generan moléculas de  $\text{H}_2$ , de  $\text{O}_2$  y de  $\text{Cl}_2$ , al ser neutralizados, y estas moléculas, que pueden llegar a formar burbujas, **están a la presión atmosférica. Por tanto, el burbujeo de los gases también se efectúa en el proceso electrolítico, porque los gases burbujan cuando los iones, que pueden producir a esos gases, son neutralizados; y los gases burbujan a la presión atmosférica.**

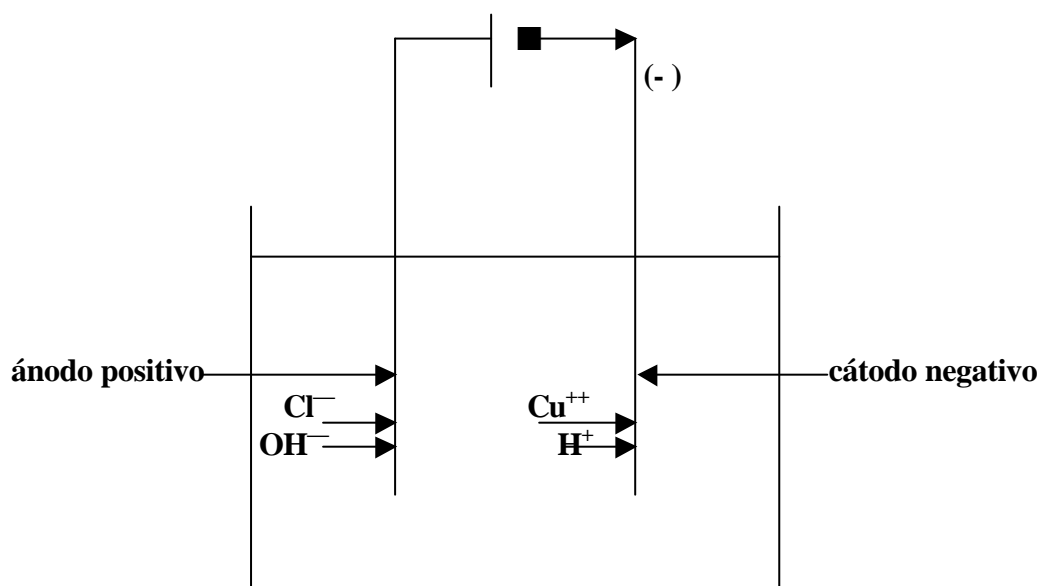
**Ejemplo 10.-** Dada una solución 0'1 molar de cloruro cúprico, introduzcamos en ella 2 electrodos de platino y hagamos pasar por la solución una corriente eléctrica continua, ¿existe la posibilidad de que se neutralicen iones  $\text{H}^+$ ?

Prescindiendo del ión  $\text{OH}^-$ , relacionemos los potenciales estándares de los otros 3 iones existentes en la solución:

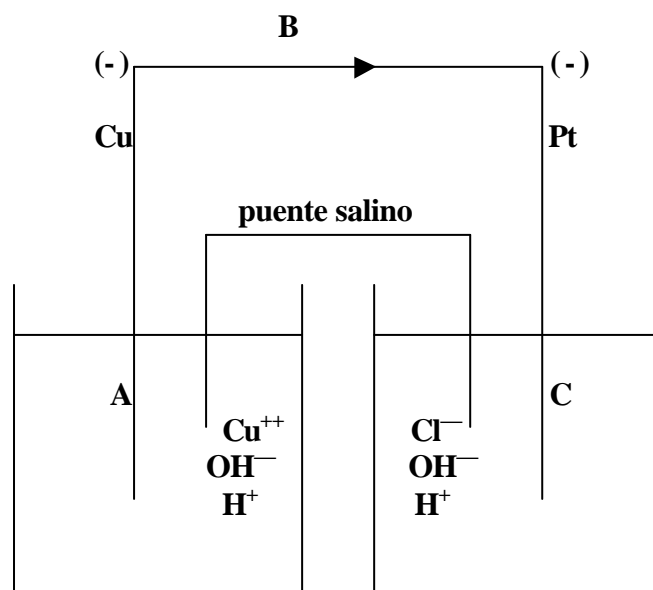
electrodo	reacción	potencial estándar
$\text{H}^+   \text{H}_2 (\text{Pt})$	$2 \text{H}^+ + 2 (-) ? \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{++}   \text{Cu}$	$\text{Cu}^{++} + 2 (-) ? \text{Cu}$	0'3367
$(\text{Pt}) \text{Cl}_2   \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2 (-) ? 2 \text{Cl}^-$	1'3593

Las concentraciones de los distintos iones son las mismas del ejemplo 9, y el estudio del proceso es análogo al desarrollado en el citado ejemplo 9.

La celda indicada en el problema es, en esquema, esta:



El cátodo atrae a los iones  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{H}^+$ . Para analizar la posibilidad de que en el cátodo se neutralice el ión  $\text{H}^+$ , además del ión  $\text{Cu}^{++}$ , vamos a formar la siguiente pila galvánica: una celda de los iones  $\text{Cu}^{++}$  de concentración 0'1 molar procedentes de cualquier sal, y otra celda de los iones  $\text{Cl}^-$  de concentración 0'2 molar, también procedentes de cualquier sal; en esquema, esta sería la pila galvánica:



en la que se han incluido unos electrodos de cobre y de platino y unidos, estos 2 electrodos, por un conductor eléctrico B. La cuba de la izquierda es la que contiene los iones  $\text{Cu}^{++}$  (además de los iones del agua) y, alrededor de su electrodo, hagamos burbujear el gas  $\text{H}_2$ ; la cuba de la derecha es la que contiene los iones  $\text{Cl}^-$  (además de los iones del agua) y, alrededor de su electrodo, hagamos burbujear el gas  $\text{Cl}_2$ . Los 2 gases se hacen burbujear a la presión atmosférica. Introduciendo un puente salino se ha completado la pila galvánica.

A esta pila galvánica se le pueden calcular 2 potenciales: el de la pila formada por los electrodos cobre-cloro y el de la pila formada por los electrodos hidrógeno-cloro.

Empecemos con la pila cobre-cloro que, esquematizada, es así:



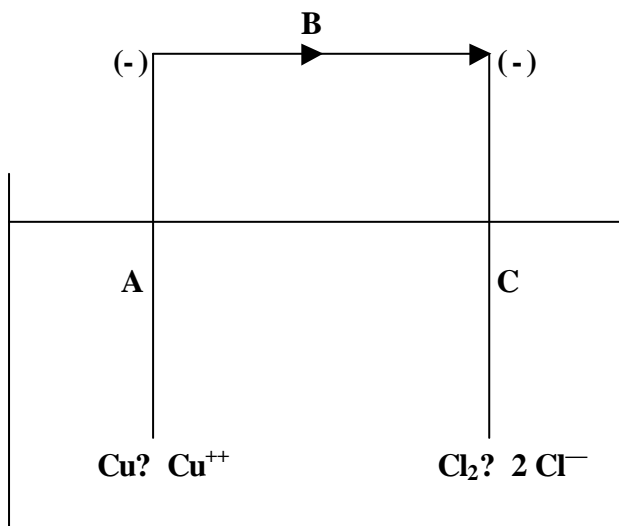
y de la que se conocen sus reacciones de oxidación y de reducción, siendo la reacción conjunta:



Conocido el potencial estándar (1'0226 voltios), dejamos solo al alumno para que calcule el potencial de la pila aplicando Nernst. El resultado es:

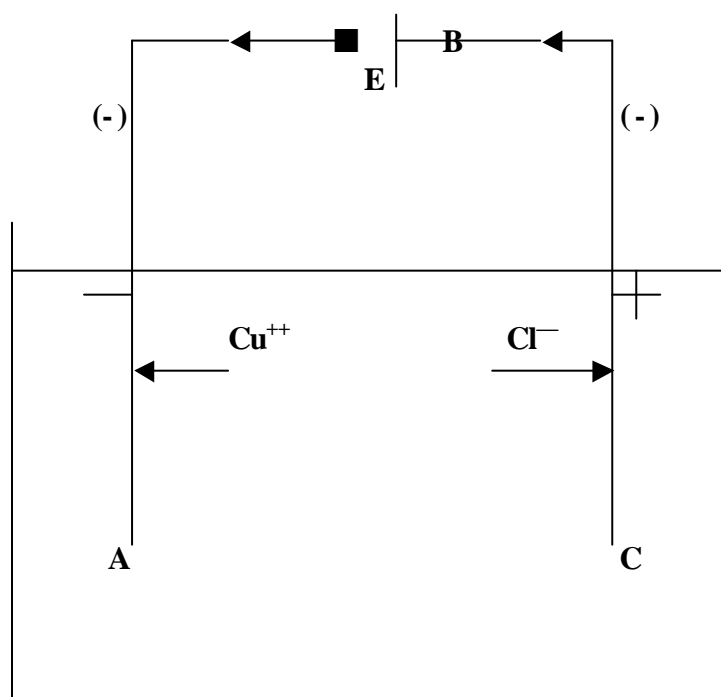
$$e = 1'093 \text{ voltios.}$$

Aún cuando los electrodos estén en 2 cubas distintas, para que sea más sencilla la explicación se va a simplificar la pila galvánica de esta manera:



observándose que los electrones van del ánodo, A, al cátodo, C, a través del conductor exterior B, y los electrones se producen al ionizarse el cobre; al llegar los electrones al cátodo, C, se “encargan” de ionizar al cloro, de reducir al cloro.

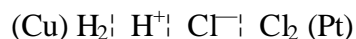
**Si en este esquema de la pila galvánica, y en el conductor exterior B del esquema, se conecta una batería E, de forma tal que haga negativo al electrodo A, y que haga positivo al electrodo C, la pila galvánica se habrá transformado en la cuba electrolítica (también en esquema; todo en esquema):**



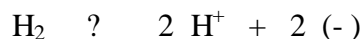
y en esta cuba, los electrones tienen dirección contraria a la dirección de la pila anterior, y se obliga a los iones a actuar de forma distinta: antes se producían iones  $\text{Cu}^{++}$  en el electrodo A, y ahora se neutralizan iones  $\text{Cu}^{++}$  en el mismo electrodo A; antes se producían iones  $\text{Cl}^-$  en el electrodo C, y ahora se neutralizan iones  $\text{Cl}^-$  en el mismo electrodo C.

Como la conexión del generador E, en el circuito exterior B, obliga a los electrones a cambiar de dirección (y además neutraliza a los iones, mientras que en la pila galvánica se formaban), para que pueda producirse el fenómeno electrolítico, en lugar del galvánico, el potencial del generador E tiene que ser mayor que el potencial de la pila galvánica.

A continuación vamos a analizar la otra pila, la que tiene por electrodos el cloro y el hidrógeno; esquematizada es:



en la que el hidrógeno es el ánodo porque está más “alto” en la escala de potenciales estándares de reducción, luego el hidrógeno se oxidará según la reacción:



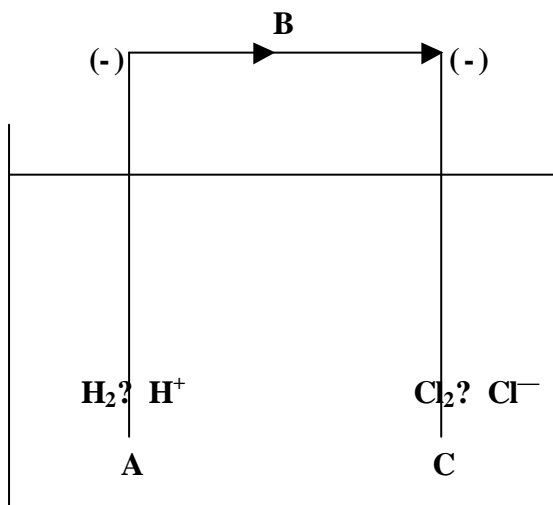
y como ya sabemos como se reduce el cloro, concluimos a que la reacción conjunta es:



Ahora continúe solo el alumno para calcular el potencial de la pila (el potencial estándar es 1,3593 voltios); el potencial de la pila es:

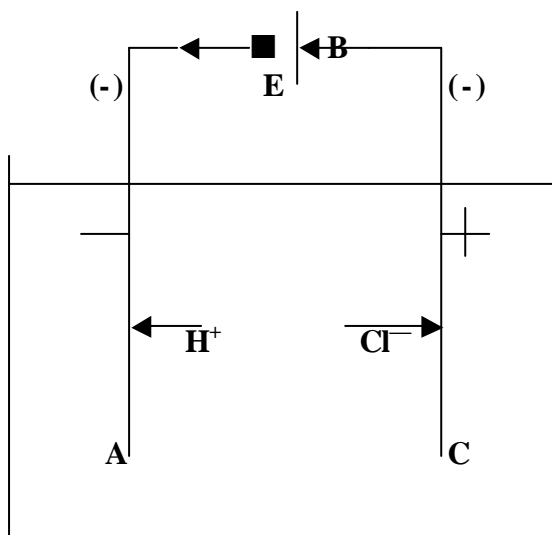
$$e = 1'8135 \text{ voltios}$$

Dibujemos el mismo **esquema simplificado de la pila que hemos dibujado otras veces:**



observándose que en el electrodo A se generan electrones; estos electrones, a través del conductor exterior B, van al cátodo, C, y en el cátodo reducen al cloro.

Si en esta pila galvánica conectamos, en el conductor exterior B de su esquema simplificado, una batería E, de forma tal que haga negativo al electrodo A y positivo al electrodo C, la pila se habrá convertido en la cuba electrolítica:



**y en esta nueva cuba,** los electrones tienen dirección contraria a la de la pila galvánica; **el comportamiento iónico también es contrario:** en la pila galvánica se formaban los iones  $H^+$  y  $Cl^-$  y en la cuba electrolítica se neutralizan los iones  $H^+$  y  $Cl^-$ . Para que pueda producirse este cambio, la batería E tiene que tener un potencial superior al potencial de la pila galvánica.

Conclusiones:



La pila galvánica que forman los electrodos cobre-cloro tiene un potencial igual a 1'093 voltios; la pila galvánica que forman los electrodos hidrógeno-cloro tiene un potencial igual a 1'8135 voltios.

**Para que el generador E pueda realizar el proceso electrolítico ha de tener un potencial superior al de las pilas galvánicas, luego:**

**El potencial de la batería E tiene que ser superior a 1'093 voltios, para “vencer” a la cuba galvánica cobre-cloro.**

**El potencial de la batería E tiene que ser superior a 1'8135 voltios, para “vencer” a la cuba galvánica hidrógeno-cloro.**

Deducción: hace falta menos voltaje, en la batería E, para “vencer” a la cuba galvánica cobre-cloro que a la cuba galvánica hidrógeno-cloro, por lo que es más fácil neutralizar al ión  $\text{Cu}^{++}$  que al ión  $\text{H}^+$ . Sin embargo, se ha comprobado en la práctica que algo de iones  $\text{H}^+$  son neutralizados, pero la respuesta teórica a la pregunta que hace el enunciado del problema es **NO**.

Para este ejemplo vale la advertencia que se citó al final del ejemplo 9.

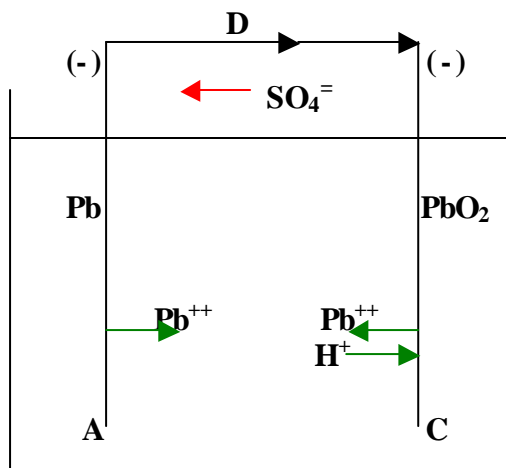
## APÉNDICES

### ACUMULADOR DE PLOMO

Los acumuladores, o baterías, son equipos destinados a producir corrientes eléctricas continuas a partir de reacciones químicas, actuando como pilas galvánicas.

Hay en la actualidad muchos tipos de acumuladores, pero sólo analizaremos someramente el acumulador de plomo por ser el pionero, ya que lo ideó el francés G. Planté en el año 1860; en este acumulador los electrodos son: plomo “esponjoso” y dióxido de plomo,  $\text{PbO}_2$ ; la solución es de un ácido sulfúrico de densidad 1'2.

Esquemáticamente, el acumulador de plomo ideado por G. Planté es el que indica la figura que sigue:

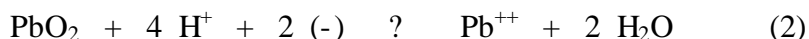


y cuando trabaja como pila galvánica se originan las siguientes reacciones:

En el ánodo, A, que es el electrodo del plomo, el plomo se oxida así:

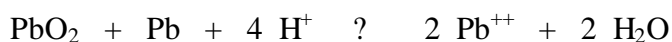


y estos electrones que produce la reacción (1) van al cátodo, C, y reducen al  $\text{PbO}_2$  de acuerdo con esta otra reacción:



quiere decirse que en los 2 electrodos se forman iones  $\text{Pb}^{++}$ ; por un puente salino, no representado en el esquema, pasan iones  $\text{SO}_4^-$  del cátodo al ánodo.

Si sumamos las reacciones (1) y (2) se obtiene la reacción conjunta:



y los 4 iones  $\text{H}^+$  que intervienen en la reacción conjunta proceden de los iones de 2 moléculas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que al ionizarse:



generan 2 moléculas  $\text{SO}_4\text{Pb}$  al unirse los iones sulfatos con los 2 iones  $\text{Pb}^{++}$  producidos en la reacción conjunta.

Pero dejemos esta somera explicación porque el concepto de las pilas se ha simplificado muchísimo y se ha generalizado también muchísimo. Todas las pilas actuales están formadas por un componente que “suelta” electrones (que es el supuesto ánodo) y por un componente que “recibe” electrones (que es el supuesto cátodo), y ese “suelta” y “recibe” de electrones es el que origina la corriente electrónica. Las pilas actuales son de muy diversos tamaños y, por supuesto, las pilas de mayor tamaño generan mayores potenciales que las pilas de pequeño tamaño; hay pilas pequeñísimas, incluso pilas para relojes; sus denominaciones suelen ser más comerciales que científicas.

## CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Se denomina corrosión electroquímica a la destrucción de un metal (o de un sólido en general) por causa de los agentes atmosféricos.

La corrosión más habitual es la del hierro, y es la que se va a analizar.

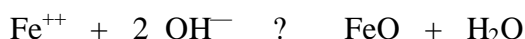
Teniendo en cuenta que la disposición micro-cristalina de los átomos del hierro es muy irregular, si se introduce una barra de hierro en agua, debido a la irregularidad de la situación micro-cristalina de sus átomos, habrá átomos que estarán en una posición tal que puedan ionizarse fácilmente. Cuando estos átomos se han ionizado, la disposición micro-cristalina del hierro varía, surgiendo nuevos átomos con tendencia a ionizarse. La reacción de ionización es:



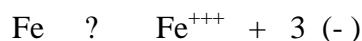
y si estos electrones no son eliminados, la “cosa” queda así y no progresa; no hay corrosión y no pasa nada. Pero si sacamos la barra de hierro, mojada, al aire, entonces existe la posibilidad de que estos electrones sean captados por el oxígeno del aire y por el agua que moja la barra del hierro, produciéndose esta otra reacción:



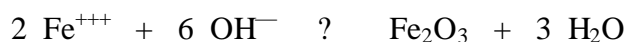
La reacción (1) constituiría un micro-ánodo, de pila galvánica, y la reacción (2) constituiría un micro-cátodo (de pila galvánica) que, como están muy próximos, el micro-ánodo del micro-cátodo, originan la reacción que sigue:



También el hierro se puede oxidar según esta otra reacción:



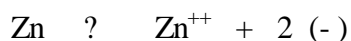
y en este caso el óxido que se formaría, al reaccionar el ión  $\text{Fe}^{+++}$  del micro-ánodo con el ión  $\text{OH}^-$  del micro-cátodo, es el óxido férrico; la reacción sería:



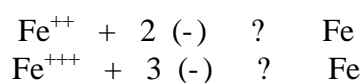
En resumen, el hierro se está transformando en óxidos del hierro; el hierro se está destruyendo.

**¿Cómo se evita la corrosión?: recubriendo el metal con una capa de pintura impermeable al agua y al aire.**

Cuando este recubrimiento no es efectivo, como puede ocurrir en el caso de depósitos de grandes dimensiones, en los que, debido a los diferentes coeficientes de dilatación del hierro y de la capa de pintura, pueden aparecer pequeñísimas grietas en la capa de pintura, que permiten la entrada del agua y del aire y su posterior contacto con el hierro efectuándose su corrosión, se puede utilizar, para evitar la corrosión, una barra de un metal más oxidable que el hierro, por ejemplo una barra de cinc, que se introduce en el interior de la tierra y se conecta mediante un conductor de cobre al gran depósito de hierro (que realmente es de acero). Haciendo esto, el cinc actúa de ánodo y se oxida según la reacción:



y estos electrones, a través del conductor de cobre, pasan al depósito, que actúa de cátodo en su totalidad, reduciendo a los iones  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Fe}^{+++}$  según las reacciones:



También, los electrones que origina el cinc, pueden actuar según esta otra reacción de reducción cuando llueve:



siendo los iones  $\text{OH}^-$  arrastrados, por las aguas de las lluvias, a las tierras.

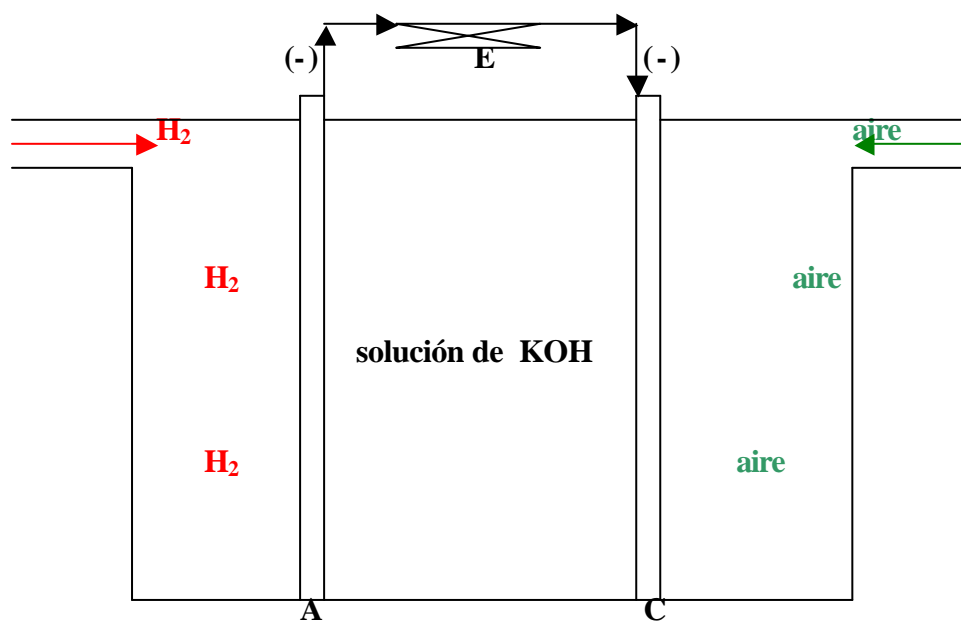
El ánodo de cinc acaba, con el tiempo, desapareciendo y hay que reponerlo para que continúe su acción protectora.

## PILAS DE HIDRÓGENO

Modernamente están siendo muy estudiadas y experimentadas las pilas de hidrógeno. Tienen la ventaja de su elevado rendimiento. Tienen el inconveniente de que el hidrógeno es caro.

**Ojo, carecen de analogía alguna con el electrodo estándar del hidrógeno.**

En esquema la pila es:



El ánodo A es una placa de níquel poroso que está en contacto con el gas hidrógeno a presión superior a la atmosférica.

El cátodo C es una placa de níquel con óxido de níquel, NiO, poroso, que está en contacto con aire a presión superior a la atmosférica.

El electrólito es una solución acuosa de KOH.

En el ánodo, al pasar el hidrógeno entre los poros del Ni poroso, es oxidado según:



y estos electrones van al cátodo, produciéndose en él la reducción del oxígeno del aire (del aire que pasa a través de los poros del NiO poroso), según esta otra reacción:



Si multiplicamos por 2 la reacción (1), con lo que se igualarían los electrones generados a los electrones “consumidos”, se observa que los 4 iones  $\text{OH}^-$  que se consumen en la reacción (1) son producidos por la reacción (2); consecuencia: la solución de hidróxido potásico no se altera y, por este concepto, mientras exista hidrógeno, la pila puede trabajar durante un tiempo indefinido.

**En el receptor E, se transforma la energía eléctrica en otro tipo de energía.**

**Fácil es intuir que aumentando las presiones de los gases aumenten los potenciales de estas pilas de hidrógeno.**

## TERMODINÁMICA QUÍMICA

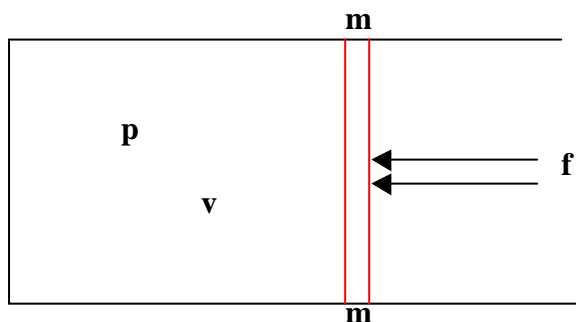
### ¿QUÉ ES LA TERMODINÁMICA QUÍMICA?

Algunos científicos definen, a la Termodinámica Química, como la ciencia que estudia las relaciones que existen entre las constantes de los equilibrios y las propiedades de los reaccionantes y de los productos. Entendemos que, para un alumno que comienza a conocer la Termodinámica Química, es más comprensible exponerle la siguiente definición: **estudio de las variaciones energéticas al producirse reacciones químicas.**

#### RELACIONES ENTRE EL TRABAJO Y EL CALOR CON LA PRESIÓN Y CON EL VOLUMEN DE UN GAS

Se van a deducir, **para un gas**, una fórmula que relacionará **al trabajo** con la presión y con el volumen del gas, y otra fórmula que relacionará **al calor** con la presión y con el volumen del gas.

Designando por  $p$  a la presión del gas y por  $v$  a su volumen, supóngase que el gas está contenido en el cilindro, en esquema, siguiente:

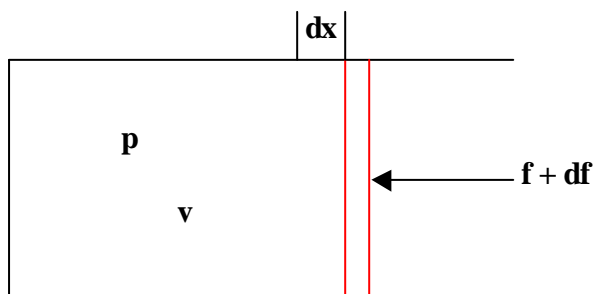


en el que m-m es un émbolo desplazable, cuya superficie se va a designar por una  $s$ .

Si el émbolo m-m permanece quieto, inmóvil, el gas mantiene invariable su volumen y su presión; para que m-m no se mueva, el émbolo tiene que recibir del exterior una fuerza,  $f$ , que sea igual a la fuerza que la presión del gas,  $p$ , está ejerciendo sobre el émbolo m-m; la fuerza que el gas ejerce sobre el émbolo es igual al producto de su presión por la superficie del émbolo, es decir igual a  $p \cdot s$ , y esta fuerza tiene que ser igual a  $f$  para que se mantenga quieto el émbolo m-m, verificándose la igualdad:

$$f = p \cdot s$$

Supongamos, seguidamente, que la fuerza exterior  $f$  se aumenta en una cantidad infinitesimal  $df$ ; la **nueva fuerza exterior, que es igual a  $f + df$ , obliga al émbolo m-m a desplazarse hacia la izquierda, recorriendo una longitud infinitesimal,  $dx$ , según se indica en este otro esquema:**



en el que, aunque  $dx$  sea una longitud infinitesimal, para poder “verla” ha sido representada por una longitud finita; **este desplazamiento del émbolo mm origina un trabajo, porque la fuerza  $f + df$  recorre una longitud,  $dx$** ; si a este trabajo lo denominamos por  $dt$  su valor, que es infinitesimal, será:

$$dt = (f + df) \cdot dx$$

pero como  $df$  es un número infinitesimal se puede despreciar al estar sumando a un número finito  $f$ , con lo que la igualdad anterior queda así:

$$dt = f \cdot dx$$

**y, al multiplicar y dividir el segundo miembro, de esta última igualdad, por la superficie del émbolo  $s$ , tenemos:**

$$dt = \frac{f}{s} \cdot dx \cdot s \quad (1)$$

y como la fuerza  $f$  dividida por la superficie del émbolo  $s$  es igual a la presión  $p$ , y, además, como el producto  $dx \cdot s$  es igual a la altura multiplicada por la base, de un pequeñísimo cilindro de volumen infinitesimal,  $dv$ , la igualdad (1) queda de la forma que sigue:

$$dt = p \cdot dv \quad (2)$$

( $dv$  es el valor de lo que disminuye el volumen  $v$  del gas al ser aplicada al émbolo la fuerza  $f + df$ ).

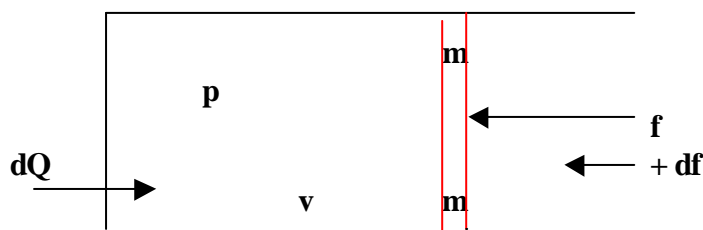
La fórmula (2) es una expresión del valor del trabajo, al desplazarse el émbolo, cuando el gas es comprimido al aumentar la fuerza exterior,  $f$ ; este trabajo “lo realiza” el medio ambiente exterior, y “lo recibe” el gas contenido dentro del cilindro; dado que el trabajo “lo recibe” el gas, se ha convenido universalmente en que el trabajo sea positivo para el gas, y como el trabajo “lo da” el medio ambiente, también se ha convenido universalmente en que el trabajo sea negativo para el medio ambiente, porque “lo pierde”.

Dado que  $dv$  es negativo, porque el volumen  $v$  está disminuyendo, para que en la fórmula (2) el trabajo sea positivo para el gas hay que hacer esto:

$$dt = - p \cdot dv$$

siendo este el valor del trabajo cuando un gas es comprimido.

A continuación, se va a deducir una fórmula que relacione al calor con la presión y con el volumen de un gas; se expone otra vez un esquema análogo al anterior:



Añadamos al gas contenido en el cilindro una cantidad de calor infinitesimal, que se va a denominar  $dQ$ ; como el gas se calienta se dilatará empujando al émbolo  $m-m$  hacia la derecha, pero supóngase que la fuerza  $f$  se aumenta en un valor  $df$  suficiente para que el émbolo no se mueva; el volumen del gas seguirá siendo  $v$ , pero su presión aumentará infinitesimalmente, pasando del valor  $p$  al valor  $p + dp$ , y se va a suponer que lo único que hacen las  $dQ$  calorías es aumentar la presión del gas, permaneciendo constante su temperatura; dado que el émbolo permanece estático, no se realizará trabajo alguno.

Un concepto cierto es que, en los gases, el producto  $p \cdot v$  (presión multiplicada por su volumen) es una medida energética; el producto de la presión de un gas por su

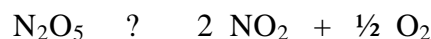
volumen se puede expresar en julios (ó en calorías), como demuestra la igualdad (2); bien, pues si el gas inicial tenía una presión  $p$  y un volumen  $v$  contaría con una energía, procedente de estas condiciones, igual a  $p \cdot v$ ; después de añadir al gas la cantidad de calor de valor  $dQ$ , su energía, en función de la presión y del volumen, será  $(p + dp) \cdot v$ ; la diferencia entre las 2 energías es igual a la energía que el gas ha recibido, que es  $dQ$ , por lo que puede establecerse la relación:

$$dQ = (p + dp) \cdot v - p \cdot v = v \cdot dp$$

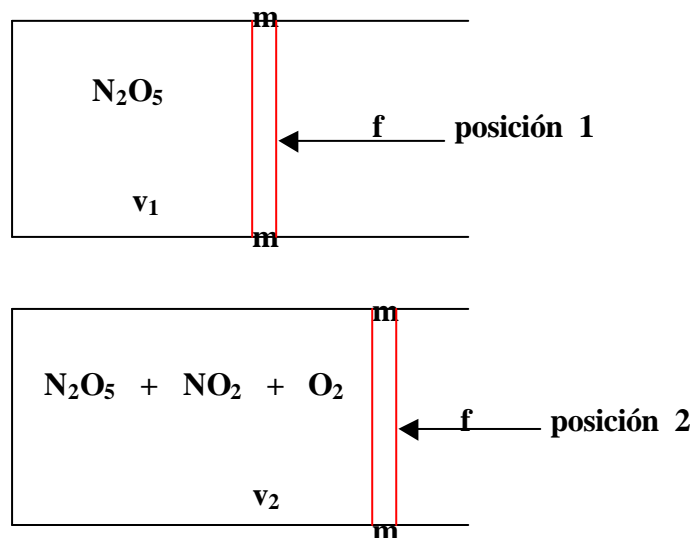
fórmula que solamente se cumple cuando la temperatura es constante, o sea en los procesos isotérmicos.

### TRABAJO REALIZADO AL EXPANSIONARSE UN GAS A PRESIÓN CONSTANTE

Vamos a suponer que dentro de un cilindro tenemos al gas  $N_2O_5$ , que es un gas inestable por descomponerse fácilmente según la reacción:



convirtiéndose 1 molécula de  $N_2O_5$ , después de la reacción, en 2 moléculas de  $NO_2$  y en media molécula de  $O_2$ ; por consiguiente, la disociación del gas  $N_2O_5$  genera expansión; llamando 1 a la posición inicial del émbolo del cilindro, y 2 a una posición cualquiera intermedia, representemos gráficamente dos posiciones del émbolo del cilindro:



La presión es siempre la misma: la atmosférica, que se va a denominar  $p$ ; la fuerza  $f$  que la presión atmosférica ejerce sobre la superficie  $s$  del émbolo es:

$$f = p \cdot s$$

A partir de la posición 1, cualquier desplazamiento infinitesimal del émbolo,  $dx$ , implica un trabajo cuyo valor es:



$$dt = f \cdot dx$$

**pero, ojo, este trabajo lo realiza el gas al expansionarse**, es decir, el trabajo “lo da” el gas al sistema exterior, y si “lo da” el gas el trabajo es negativo para el gas; el trabajo será positivo para el sistema exterior, porque lo recibe; **por tanto, la fórmula del trabajo realizado por el gas, por ser el trabajo negativo para el gas, tiene que ser:**

$$dt = - f \cdot dx = - p \cdot s \cdot dx = - p \cdot dv$$

ya que  $f$  es igual a  $p \cdot s$  y  $s \cdot dx$  es igual a  $dv$ ; obsérvese que la fórmula del trabajo realizado por un gas al expansionarse es idéntica a la fórmula del trabajo que se realiza cuando el gas es comprimido.

### MEDIDAS ENERGÉTICAS

**En Termodinámica se utilizan 4 medidas energéticas:** energía interna, entalpía, entropía y energía libre; **seguidamente se definen.**

**Energía interna.-** Energía interna de un cuerpo, o de un conjunto de cuerpos, es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de todas sus moléculas, de sus átomos, de sus núcleos y de sus electrones; se va a designar por una  $E$  mayúscula.

La energía interna de un cuerpo, o de un conjunto de cuerpos, varía cuando al cuerpo se le añade calor, cuando se le quita calor, cuando se le añade trabajo y cuando se le quita trabajo; las variaciones de las energías internas están relacionadas con las variaciones del calor y con las variaciones del trabajo por esta fórmula:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta t$$

que con incrementos infinitesimales se convierte en esta otra fórmula:

$$dE = dQ + dt$$

**Entalpía.-** La entalpía de un cuerpo, o de un conjunto de cuerpos, es igual a su energía interna más la posible energía originada por el producto de la presión por el volumen del cuerpo; se designa por una  $H$  mayúscula y sus variaciones finitas tienen la fórmula:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(p \cdot v)$$

y las variaciones infinitesimales esta otra fórmula:

$$dH = dE + d(p \cdot v)$$

**Entropía.-** La entropía de un cuerpo, o de un conjunto de cuerpos, es una medida de su energía cuyas variaciones son proporcionales a las variaciones del calor que recibe, o que pierde, el cuerpo, e inversamente proporcionales a la temperatura absoluta del cuerpo; se designa por una  $S$  mayúscula y sus variaciones finitas tienen la fórmula:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

y las variaciones infinitesimales tienen esta otra fórmula:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

A partir de ahora vamos a hacer coincidir las nomenclaturas con las nomenclaturas de los demás libros de química: la presión con una  $P$  mayúscula, el volumen con una  $V$  mayúscula, la fuerza con una  $F$  mayúscula,...; se han designado anteriormente con minúsculas para “acompañar” a la sección, que tiene que ser designada con una  $s$  minúscula porque la  $S$  mayúscula es “propiedad” de la entropía.

Es característico de la entropía su relación con la movilidad de las moléculas y con la movilidad de sus átomos, electrones y núcleos; la entropía crece cuando crece la movilidad de las moléculas, y disminuye cuando la movilidad de las moléculas disminuye. **Si todas las moléculas, átomos, electrones y núcleos de una materia cualquiera estuvieran totalmente quietos, la entropía de esa materia sería igual a cero.**

**Energía libre.-** Se sabe, recuérdese de los estudios de los equilibrios, que los sistemas químicos tienden, espontáneamente, a seguir un proceso mediante el que adquieren la mínima entalpía y, al mismo tiempo, la máxima entropía; **por consiguiente, si un sistema químico tiende hacia un equilibrio, como su entalpía está disminuyendo, se verificará esta desigualdad:  $\Delta H < 0$  ; de la misma forma, si un sistema químico tiende hacia un equilibrio, como su entropía está aumentando, se cumplirá esta otra desigualdad:  $\Delta S > 0$ .**

Teniendo presente estos últimos conceptos pasemos a la energía libre. La energía libre de una sustancia, o de un conjunto de sustancias, es una medida de su energía cuyas variaciones son iguales a la diferencia entre las variaciones de la entalpía y las variaciones del producto  $T \cdot S$ ; se designa por una  $G$  mayúscula (letra inicial de Gibbs, científico norteamericano), y las fórmulas de sus variaciones, finita e infinitesimal, son:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

$$dG = dH - d(T \cdot S)$$

Obsérvese que si un sistema tiende hacia un equilibrio, según lo expuesto anteriormente, se cumplen estas desigualdades:

$$\Delta H < 0 \quad ; \quad \Delta S > 0$$

y, si se cumplen estas últimas desigualdades, de la fórmula (1) se deduce que:

$$\Delta G < 0$$

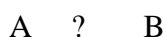
Por tanto, cuando un sistema tiende hacia un equilibrio, la variación de su energía libre es negativa; siempre que la variación de la energía libre sea negativa, el sistema estará tendiendo hacia un equilibrio; cuando se alcance el equilibrio, la variación de la energía libre dejará de ser negativa pero, ojo, no es positiva; **se aclara este concepto con un ejemplo; si para el proceso siguiente:**



la  $\Delta G$  es menor que cero, para el proceso contrario, o sea este:



la  $\Delta G$  será mayor que cero; como en el equilibrio:



se está produciendo, a la vez, el proceso (2) y el proceso (3), al no poder ser la variación de la energía libre, al mismo tiempo, mayor que cero y menor que cero, **lo que ocurre en el equilibrio es lo que sigue:**

$$\Delta G = 0$$

y este es lógico porque, al no variar el sistema, no puede existir variación de su energía.

**Todas las medidas energéticas tienen por unidad la caloría, excepto la entropía cuya unidad es caloría  $\cdot K^{-1}$ .**

Han sido definidas las medidas energéticas por sus variaciones; en un próximo capítulo se analizarán sus valores absolutos; adelantemos ahora que cada materia, en unas condiciones fijas, es decir constantes, tiene unos valores de sus medidas energéticas también fijos, y que estos valores de las medidas energéticas varían cuando varíe alguna de las condiciones fijas.

## FÓRMULA DE LA ENERGÍA LIBRE A TEMPERATURA CONSTANTE

Las fórmulas de las medidas energéticas adquieren expresiones variadas si alguna de las variables, de las que dependen cada medida energética, es constante; estas expresiones variadas son fácilmente deducibles, como se va a demostrar con un ejemplo. Supongamos que la temperatura  $T$  es constante; la variación infinitesimal de la energía libre será:

$$dG = dH - T \cdot dS \quad (1)$$

y como  $dS = \frac{dQ}{T}$ , el término  $T \cdot dS$  será igual a  $dQ$ ; al sustituir, en la fórmula (1),  $T \cdot dS$  por  $dQ$ , se deduce esta expresión de la variación infinitesimal de la energía libre:

$$dG = dH - dQ$$

que con variaciones finitas adquiere la forma que sigue:

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

### CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALOR ESPECÍFICO

Se sabe que 1 mol de cualquier elemento o de cualquier compuesto químico está integrado por  $6.023 \cdot 10^{23}$  moléculas; para elevar en 1 grado centígrado la temperatura de 1 mol de cualquier materia, se necesita una cantidad de calor que se denomina capacidad calorífica de la materia. Supongamos al gas  $\text{CO}_2$ , cuyo peso molecular es 44, por lo que 44 gramos del gas completan 1 mol; su capacidad calorífica será igual a la cantidad de calor necesaria para elevar, en 1 grado centígrado, la temperatura de 44 gramos del gas  $\text{CO}_2$ .

**El calor específico de una sustancia es la cantidad de calor necesaria para elevar, en 1 grado centígrado, la temperatura de 1 gramo de la sustancia; lógicamente se verificará esta igualdad:**

$$\text{capacidad calorífica} = \text{peso molecular} \cdot \text{calor específico.}$$

La capacidad calorífica se designa por una  $C$  mayúscula, cuando la materia es un sólido ó un líquido. Si la materia es un gas, admite 2 capacidades caloríficas: una cuando se mide la cantidad de calor a presión constante y otra cuando se mide la cantidad de calor a volumen constante; se designan por  $C_p$  y  $C_v$ , respectivamente.

Las capacidades caloríficas son muy utilizadas para los cálculos de las variaciones de las entropías; se aclara por qué; sea 1 mol de un gas de capacidad calorífica  $C_p$  (a presión constante); para aumentar su temperatura en 1 grado centígrado se necesita esta cantidad de calor:

$$Q_p = C_p \cdot 1$$

Para aumentar la temperatura del mismo mol en 2 grados centígrados, la cantidad de calor necesaria será:

$$Q_p = C_p \cdot 2$$

y para aumentar la temperatura del mismo mol en  $dT$  grados centígrados, se necesitará una cantidad de calor infinitesimal, que es:

$$dQ_p = C_p \cdot dT$$

**Como la fórmula de la entropía, para un gas y a presión constante, es:**

$$dS = \frac{dQ_p}{T}$$

deducimos:

$$dS = \frac{C_p \cdot dT}{T} = C_p \cdot \frac{dT}{T} \quad (1)$$

y mediante la expresión (1) se pueden calcular las variaciones de las entropías; en el caso de sustancias líquidas ó de sustancias sólidas, en lugar de  $C_p$ , la capacidad calorífica se designa sólo por  $C$  (en el caso de los gases a volumen constante la capacidad calorífica será  $C_v$ ); **hay que tener cuidado al utilizar la fórmula (1); en primer lugar digamos que es molar, porque las capacidades caloríficas están referidas a 1 mol**, pero lo más importante es que las capacidades caloríficas varían cuando las temperaturas varían, tanto es así que a temperaturas muy bajas las capacidades caloríficas son casi iguales a cero. **La fórmula (1) tiene que ser aplicada cuando las diferencias de temperaturas no sean grandes; cuando las diferencias de temperaturas sean de 20° C, de 30° C y no mucho más.**

### OTRAS RELACIONES DE LAS CAPACIDADES CALORÍFICAS

Las capacidades caloríficas también pueden ser utilizadas para calcular las variaciones de la energía interna y de la entalpía, siempre teniendo en cuenta lo que se dijo al final del capítulo anterior sobre las variaciones de las temperaturas.

Veamos el caso de la energía interna. Tratándose de un gas a volumen constante, o de un sólido, o de un líquido, como  $dt = 0$  (para la designación del trabajo continuamos con la  $t$  minúscula, para no confundirlo con la  $T$  mayúscula que es “propiedad” de la temperatura), se verificará:

$$dE = dQ_v = C_v \cdot dT \quad (\text{para el caso del gas})$$

$$dE = dQ = C \cdot dT \quad (\text{para el caso del sólido o del líquido})$$

**Pasemos a la entalpía. Supóngase el caso de un gas a presión constante; las variaciones infinitesimales de su energía interna y de su entalpía son:**

$$dE = dQ_p + dt$$

$$dH = dE + d(P \cdot V) = dE + P \cdot dV + V \cdot dP = dE + P \cdot dV \quad (1)$$

**porque como la presión es constante  $dP$  es igual a cero; por otro lado, se sabe que las variaciones infinitesimales del trabajo, tanto en las compresiones como en las expansiones, son iguales a  $-P \cdot dV$** , luego al sustituir en la fórmula (1)  $dE$  por su valor queda, para la  $dH$ , la fórmula:

$$dH = dQ_p + dt + P \cdot dV = dQ_p = C_p \cdot dT$$

**fórmula que también es aplicable a los sólidos y a los líquidos** (cambiando, lógicamente,  $C_p$  por  $C$ ) **si la presión es constante**, porque para los sólidos y para los líquidos  $dt$  es igual a cero y como las variaciones de sus volúmenes son prácticamente nulas, también  $dV$  es igual a cero.

## RELACIÓN ENTRE LAS CAPACIDADES CALORÍFICAS A PRESIÓN CONSTANTE Y A VOLUMEN CONSTANTE

En el capítulo anterior se dedujeron las siguientes fórmulas molares:

$$dE = C_v \cdot dT \quad \text{y} \quad dH = C_p \cdot dT$$

y como, para 1 mol, se cumple la ley general de los gases ideales:

$$P \cdot V = R \cdot T$$

si en la fórmula de la ecuación diferencial de la entalpía:

$$dH = dE + d(P \cdot V)$$

sustituimos los anteriores valores de  $dH$ ,  $dE$  y  $P \cdot V$ , se tiene:

$$C_p \cdot dT = C_v \cdot dT + d(R \cdot T)$$

que, como  $R$  es constante, queda así:

$$C_p \cdot dT = C_v \cdot dT + R \cdot dT$$

y dividiendo esta última igualdad por  $dT$ :

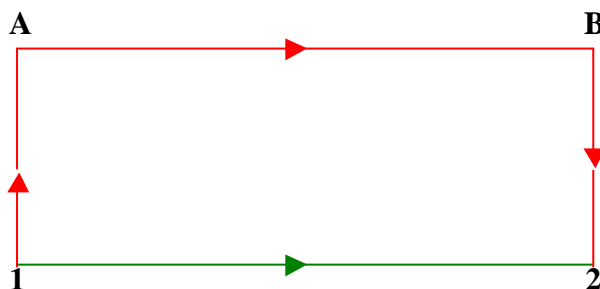
$$C_p = C_v + R = C_v + 1'987 \quad (1)$$

porque el valor de  $R$  tiene que expresarse en calorías, que son las unidades de  $C_p$  y de  $C_v$ ; las unidades de las capacidades caloríficas, como están calculadas para 1 mol, y se calculan, las capacidades caloríficas, dividiendo calor por temperatura, son en realidad calorías  $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  que son, precisamente, las mismas unidades que tiene la constante  $R$ .

La igualdad (1) sólo es aplicable a los gases, ya que para los sólidos y para los líquidos nada más que hay una sola capacidad, que es  $C$ .

### INDEPENDENCIA DEL CAMINO RECORRIDO

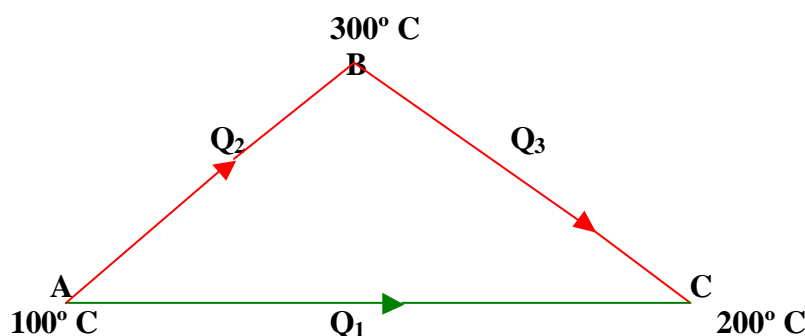
La frase “independencia del camino recorrido” quiere decir que, el resultado de un proceso, no depende del camino que se siga para realizarlo; dicho de otra forma, existe independencia del camino recorrido cuando, al pasar una materia (o un conjunto de materias) desde unas condiciones que se van a denominar 1, a otras condiciones que se van a denominar 2, la energía que hay que aportar, o quitar, a la materia (o al conjunto de materias) es la misma en los dos casos siguientes: en el caso de que el proceso se haga directamente y en el caso de que el proceso se realice “dando un rodeo”; gráficamente se expresa así:



y cuando existe independencia del camino recorrido, la energía a aportar. ó a quitar, es la misma si se sigue el camino 1-2 (que es el directo) que si se sigue el camino 1-A-B-2 (que es el indirecto, o sea “dando un rodeo”).

### INDEPENDENCIA DEL CAMINO RECORRIDO. CASO DEL CALOR

En este capítulo se va a demostrar que el calor es independiente del camino recorrido; para ello, analizaremos un ejemplo práctico; supóngase que calentamos 2 gramos del gas  $\text{CO}_2$ , a la presión atmosférica, desde la temperatura de  $100^\circ\text{C}$  hasta la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ ; hagámoslo según 2 caminos distintos, como indica este esquema:



El camino AC es el directo; el camino ABC implica “dar un rodeo”, que consiste en calentar primero a  $300^\circ\text{C}$ , y después enfriar desde  $300^\circ\text{C}$  hasta  $200^\circ\text{C}$ . La capacidad calorífica a presión constante,  $C_p$ , del gas  $\text{CO}_2$  es  $9 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ .

El ejemplo dice que se calientan 2 gramos del gas; como  $C_p$  es el calor que se necesita para calentar 1 mol, habrá que deducir cuantos moles contienen esos 2 gramos; el peso molecular del gas  $\text{CO}_2$  es 44, dividiendo 2 por 44 se deduce que los moles del gas  $\text{CO}_2$  son 0'05.

Para elevar en 1 grado centígrado, la temperatura de 0'05 moles del gas, harán falta estas calorías:

$$Q = C_p \cdot 0'05 = 9 \cdot 0'05 = 0'45 \text{ cal.} \cdot \text{grado}^{-1}$$

y para pasar, esos 0'05 moles, desde  $100^\circ\text{C}$  hasta  $200^\circ\text{C}$ , que es el camino AC, harán falta estas otras calorías:

$$Q_1 = 0'45 \cdot (200 - 100) = 45 \text{ calorías}$$

Recorramos ahora el camino ABC; primero el AB; para pasar los 0'05 moles desde 100° C a 300° C se necesitan estas calorías:

$$Q_2 = 0'45 \cdot (300 - 100) = 90 \text{ calorías}$$

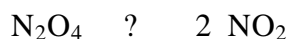
Seguidamente el camino BC ; para pasar los 0'05 moles, desde 300° C a 200° C, estas son las calorías necesarias:

$$Q_3 = 0'45 \cdot (200 - 300) = -45 \text{ calorías}$$

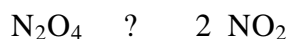
puediéndose comprobar que  $Q_1 = Q_2 + Q_3$  ; por consiguiente, el calor es independiente del camino recorrido.

### INDEPENDENCIA DEL CAMINO RECORRIDO. CASO DEL TRABAJO

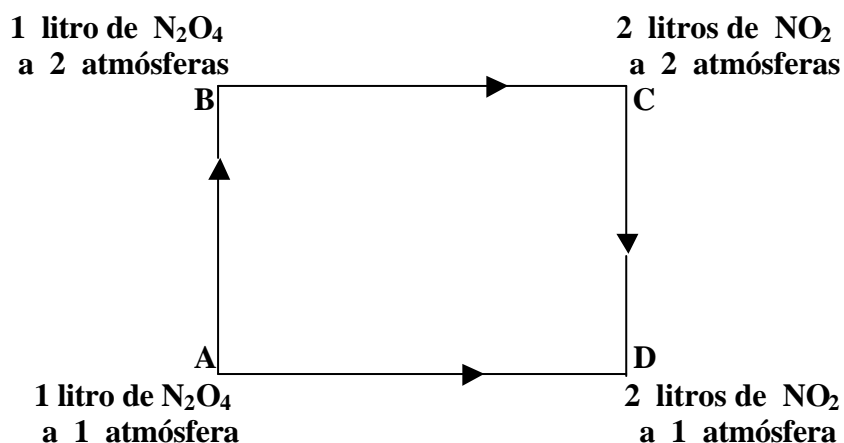
En este capítulo se va a demostrar, con otro ejemplo práctico, que el trabajo depende del camino recorrido; supóngase que contamos con 1 litro del gas  $N_2O_4$  (interesa aclarar al alumno que el gas  $N_2O_4$  puro no existe, ya que siempre está formando este equilibrio:



pero como de lo que se trata es de demostrar la dependencia del trabajo del camino recorrido, vamos a suponer que sí existe puro el gas  $N_2O_4$ ) que se expandiona, a la presión atmosférica, según la reacción:



Dado que, al producirse esta última reacción, 1 mol se transforma en 2 moles, cuando la disociación ha concluido el volumen ocupado por el gas  $NO_2$  será de 2 litros; vamos a calcular el trabajo realizado por el gas, al expansionarse, siguiendo 2 caminos distintos según expresa este esquema:



El gas, al expansionarse, realiza un trabajo que es negativo para el gas, porque “lo da”, porque lo realiza él; este trabajo se calcula mediante la fórmula deducida en el capítulo “trabajo realizado al expansionarse un gas a presión constante” que, con incrementos finitos, es:



$$\Delta t = \Delta P \cdot \Delta V \quad (1)$$

Aplicando la fórmula (1) al camino AD, que es el directo, se tiene:

$$\Delta t = 1 \cdot (2 - 1) = 1 \text{ atmósfera} \cdot \text{litro}$$

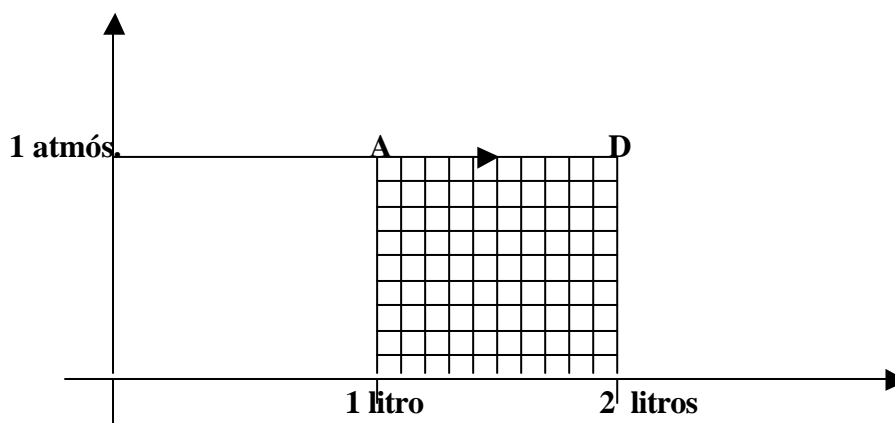
Veamos ahora qué trabajo se produce si se sigue el otro camino, el ABCD; el paso de A a B se realiza sin que exista variación en el trabajo, porque al conservarse constante el volumen no hay trabajo, ya que  $\Delta V = 0$ ; es evidente que al comprimir un gas su volumen disminuye, pero el paso de A a B se realiza añadiendo gas al sistema, para que el volumen se mantenga constante. En el paso de C a D, como la variación del volumen también es igual a cero, tampoco se realiza trabajo alguno; es evidente que al disminuir la presión de un gas su volumen aumenta, pero el paso de C a D se realiza quitando gas al sistema, para que el volumen se mantenga constante.

Por consiguiente, el trabajo que se realiza al pasar de la situación B a la situación C es el único trabajo que se produce en todo el recorrido ABCD; vamos a calcularlo aplicando la misma fórmula (1) teniendo en cuenta que, ahora, el valor de P es igual a 2:

$$\Delta t = 2 \cdot (2 - 1) = 2 \text{ atmósferas} \cdot \text{litro}$$

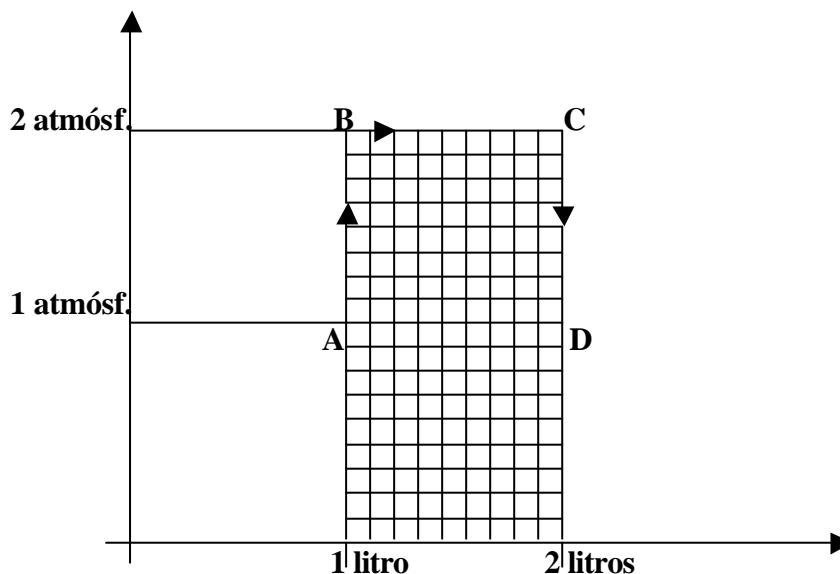
resultando un trabajo distinto al obtenido siguiendo el camino AD; **por tanto, el trabajo no es independiente del camino recorrido.**

Se comprende de una forma más expresiva, el hecho de que el trabajo dependa del camino recorrido, representándolo en unos ejes de coordenadas; hagámoslo, exponiendo los volúmenes en el eje de las abscisas y las presiones en el eje de las ordenadas; para el camino AD se deduce este gráfico:



y el trabajo, por ser igual al producto de la presión por la variación del volumen, tiene un valor igual al área de la superficie cuadrículada.

Para el camino ABCD se obtiene este otro gráfico:



y el trabajo, en este segundo gráfico, tiene un valor doble que en el primer gráfico, ya que es igual al área de la superficie que está cuadrículada, que es 2 veces el área de la superficie cuadrículada del primer gráfico.

### INDEPENDENCIA DEL CAMINO RECORRIDO DE LAS MEDIDAS ENERGÉTICAS

A presión constante, sabemos que se cumplen estas igualdades:

$$dE = dQ_p + dt$$

$$dH = dQ_p$$

$$dS = \frac{dQ_p}{T}$$

y como no se dedujo el valor infinitesimal de la energía libre a presión constante, se deduce ahora:

$$dG = dH - d(T \cdot S) = dQ_p - T \cdot dS - S \cdot dT$$

en la que en lugar de  $dH$  hemos colocado a  $dQ_p$ , ya que son iguales; veamos a que es igual el término  $- T \cdot dS$ :

$$- T \cdot dS = - T \cdot \frac{dQ_p}{T} = - dQ_p$$

y esta  $dQ_p$  negativa “se va” con la  $dQ_p$  positiva, quedando:

$$dG = - S \cdot dT$$

Obsérvese que, de las 4 medidas energéticas, únicamente la entalpía es independiente del camino recorrido, porque es la única energía cuya variación es igual a la variación

del calor; en el caso de los sólidos y de los líquidos, también la energía interna es independiente del camino recorrido porque, como sus volúmenes son prácticamente constantes, la variación del trabajo es prácticamente cero.

Estudiemos, a continuación, las variaciones de las medidas energéticas cuando el volumen es constante; cuando el volumen es constante, de momento, solamente sabemos esto:

$$dE = dQ_v$$

Deduzcamos las fórmulas de las otras medidas energéticas:

$$dH = dE + d(P \cdot V) = dQ_v + P \cdot dV + V \cdot dP = dQ_v + V \cdot dP$$

$$\text{porque } dV = 0$$

$$dS = \frac{dQ_v}{T}$$

$$dG = dH - d(T \cdot S) = dQ_v + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT$$

y como  $dQ_v$  es igual a  $T \cdot dS$  queda:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

Bien, pues a volumen constante (y presión variable), únicamente la energía interna es igual al calor. Sin embargo, **comprobaremos en los apéndices que algunas otras medidas energéticas son independientes del camino recorrido pero, por ahora, en los comienzos de los estudios de la Termodinámica, interesa que el alumno dé por ciertos los conceptos acabados de explicar.**

## PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

**La primera ley de la termodinámica dice que la energía no se crea ni se destruye, la energía solamente se transmite; esta ley también es conocida como principio de la conservación de la energía.**

Según la primera ley de la termodinámica, si un cuerpo pierde una cantidad de calor,  $Q$ , otro cuerpo tiene que recibir esa misma cantidad de calor; si un cuerpo realiza (y pierde) una cantidad de trabajo,  $t$ , otro cuerpo tiene que recibir esa misma cantidad de trabajo. Por tanto, si la energía interna de un sistema varía según la siguiente expresión:

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta t$$

otra sustancia, u otras sustancias, han experimentado una variación de su energía interna igual y contraria a la anteriormente citada; esta:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta t$$

Por estos conceptos, se suele afirmar que la fórmula de la variación de la energía interna es **la expresión matemática de la primera ley de la Termodinámica**.

## PROBLEMAS

**Ejemplo 1.-** Dada la reacción, a la presión atmosférica y a la temperatura de 298 K:



calcular la variación que experimenta la energía interna y la variación que experimenta la entalpía, al producirse la reacción.

**Mientras no se diga lo contrario, las reacciones son siempre molares.** Antes de la reacción existen 1 mol de carbono, C, sólido y medio mol de oxígeno, O<sub>2</sub>, gaseoso, que tienen una energía interna y una entalpía; después de la reacción se produce 1 mol de óxido de carbono, CO, gaseoso, que tiene otra energía interna y otra entalpía; lo que pide el problema es **la diferencia que hay entre la energía interna y la entalpía del gas CO y la energía interna y la entalpía del carbono y del oxígeno**.

Empecemos con la variación que experimenta la entalpía, que es más fácil; como la presión es constante, la variación finita de la entalpía es:

$$\Delta H = \Delta Q_p$$

y como al producirse 1 mol de CO se desprenden 26'4 kilocalorías, la variación que experimenta la entalpía, al producirse ese mol, por ser igual a la variación del calor, será igual a 26'4 kilocalorías pero, ojo, dado que el calor lo desprende el sistema, el calor será negativo para el sistema; quiere decirse que la variación de la entalpía es:

$$\Delta H = - 26'4 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

incluyéndose en las unidades la unidad mol<sup>-1</sup> porque el calor que se ha deducido es el correspondiente a 1 mol.

Sigamos con la variación que experimenta la energía interna; la relación entre la energía interna y la entalpía es esta:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(P \cdot V) \quad (1)$$

por lo que para calcular la  $\Delta E$  hay que calcular, antes, la  $\Delta(P \cdot V)$ ; cuando se trate de un proceso entre gases, como sucede con la reacción del enunciado, y despreciando el volumen de los sólidos (o de los líquidos, si los hubiera) al compararlo con el volumen de los gases, aplicaremos la ley general de los gases ideales,  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , y sustituiremos, en la expresión (1), el sumando  $\Delta(P \cdot V)$  por el sumando  $\Delta(n \cdot R \cdot T)$  que, como tanto R y como T son constantes, queda reducido a  $R \cdot T \cdot \Delta n$ .

La temperatura es constante porque el enunciado del problema no indica que varíe; **siempre que el enunciado de un ejercicio no indique que existe variación de la temperatura, hay que suponer que la temperatura de los productos es igual a la**

**temperatura de los reaccionantes; pero, ¿qué ocurre con el calor desprendido?; muy fácil, lo absorbe el medio ambiente.**

Quedamos, por tanto, en que:

$$\Delta(P \cdot V) = R \cdot T \cdot \Delta n \quad (2)$$

y la  $\Delta n$  es la variación del número de moles al producirse la reacción; antes de producirse la reacción hay medio mol de  $O_2$  (ya se dijo que el volumen del carbono sólido se desprecia), y después de producirse la reacción hay un mol de  $CO$ , la variación en el número de moles será  $1 - 0,5 = 0,5$ ; al sustituir valores, en la fórmula (2), se tiene:

$$R \cdot T \cdot \Delta n = 1,987 \cdot 298 \cdot 0,5 = 296 \text{ calorías} = \Delta(P \cdot V)$$

Por último, sustituyamos cifras en la igualdad (1):

$$\Delta 26,4 \text{ Kcal.} = \Delta E + 0,296 \text{ Kcal.}$$

de donde:

$$\Delta E = \Delta 26,696 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

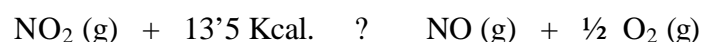
**Ejemplo 2.- Problema a resolver por el alumno.** A la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de 298 K, los gases  $CO$  y  $O_2$  reaccionan así:



deducir las variaciones que experimentan la entalpía y la energía interna al producirse la reacción.

La solución es:  $\Delta H = \Delta 67,6 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $\Delta E = \Delta 67,3 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Ejemplo 3.-** A la presión atmosférica y a la temperatura de 298 K el gas  $NO_2$  se descompone según esta reacción:



Calcular la variación que experimenta la entalpía, y la variación que experimenta la energía interna, al descomponerse 20 gramos del gas  $NO_2$ .

Haremos primeramente el cálculo molar.

La variación de la entalpía, como la presión es constante, será:

$$\Delta H = 13,5 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

y es positiva porque el calor lo recibe el sistema ("se queda" en el sistema).

Para calcular la variación de la energía interna obsérvese que, en este caso, se transforma 1 mol del gas  $NO_2$  en 1 mol del gas  $NO$  más 0,5 moles del gas  $O_2$ ,

luego la variación en el número de moles gaseosos será  $1'5 - 1 = 0'5$ ; si en la fórmula:

$$\Delta H = \Delta E + R \cdot T \cdot \Delta n$$

sustituimos valores, **teniendo la precaución de poner R en kilocalorías**, se tiene:

$$13'5 = \Delta E + \frac{1'987}{1.000} \cdot 298 \cdot 0'5$$

de donde:

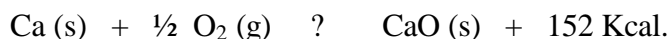
$$\Delta E = 13'2 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Las 2 variaciones calculadas son las que se efectúan al descomponerse 1 mol de  $\text{NO}_2$ , y el enunciado del problema pide las variaciones que se originan cuando se descomponen 20 gramos de  $\text{NO}_2$ . Como el peso molecular del gas  $\text{NO}_2$  es 46, los moles que hay en 20 gramos serán  $20 / 46 = 0'435$  moles, y las variaciones que experimentan la entalpía y la energía interna, al descomponerse los 0'435 moles del gas  $\text{NO}_2$ , tienen los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 13'5 \cdot 0'435 = 5'87 \text{ Kcal.} \\ \Delta E &= 13'2 \cdot 0'435 = 5'74 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

no estando las unidades kilocalorías multiplicadas por  $\text{mol}^{-1}$  porque las cifras no están referidas a 1 mol.

**Ejemplo 4.- Problema a resolver por el alumno. En las condiciones estándares de presión y de temperatura**, el calcio y el oxígeno se combinan según esta reacción:



Calcular las variaciones que experimentan la energía interna y la entalpía al generarse 20 gramos de  $\text{CaO}$ ; **con la denominación de condiciones estándares es como se conoce a las condiciones de 1 atmósfera de presión y de 298 K de temperatura, que son 25° C.**

Soluciones:  $\Delta H = ? 54'26 \text{ Kcal.}$  y  $\Delta E = ? 54'16 \text{ Kcal.}$

**Ejemplo 5.-** Dada la reacción:



en condiciones estándares, calcular la variación que se origina en la energía interna al producirse 20 gramos de  $\text{CaO}$ , con sus correspondientes gramos de agua, en las citadas condiciones estándares.

Primeramente obsérvese que no existen gases en la reacción y, si no hay gases, el volumen prácticamente no varía, con lo que la  $\Delta V$  será igual a cero y, como la presión, P, es constante, se tiene:

$$\Delta(P \cdot V) = P \cdot \Delta V = P \cdot 0 = 0$$

Quiere decirse que, en este problema, la energía interna y la entalpía son la misma cosa; se cumple la igualdad:

$$\Delta H = \Delta E$$

El enunciado está redactado de forma contraria a la reacción; para estar de acuerdo con la reacción, el enunciado tendría que decir: “calcular la variación que experimenta la energía interna al producirse “tantos” gramos de  $\text{Ca(OH)}_2$ ”; el enunciado del problema dice que se producen 20 gramos de  $\text{CaO}$ ; bien, pues para que se produzca el  $\text{CaO}$  la reacción tiene que ser esta otra:



Considerando esta última reacción, cuando se produce 1 mol de  $\text{CaO}$  (y 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  al mismo tiempo), la variación de la energía interna, y también de la entalpía, es:

$$\Delta E = 15'3 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

positiva, por supuesto, porque hay que añadir calor al sistema; esta variación de la energía interna es molar; para deducir la variación que se origina en la energía interna al producirse 20 gramos del  $\text{CaO}$ , hay que calcular los moles que tienen estos 20 gramos; como 56 es el peso molecular del  $\text{CaO}$ , los moles que hay en 20 gramos son  $20 / 56 = 0'357$  moles y la variación que experimenta la energía interna, y también la entalpía, al generarse estos moles, será:

$$\Delta H = \Delta E = 15'3 \cdot 0'357 = 5'46 \text{ kilocalorías}$$

El valor obtenido, para la variación de la energía interna, se origina cuando se producen 0'357 moles de  $\text{CaO}$  y, también, 0'357 moles de agua “líquida”.

**Nota aclaratoria:** si el volumen variara, al producirse la reacción (1), lo indicaría el enunciado del problema; si el enunciado no indica que varíe el volumen es porque puede desprejarse su variación.

### **MEDIDAS ENERGÉTICAS DE UN COMPUESTO Y DE UNA REACCIÓN**

Cuando varía la temperatura (ó la presión, ó el volumen) de una sustancia, varían también sus medidas energéticas; lo mismo sucede cuando varía la temperatura (ó la presión, ó el volumen) de una reacción; sin embargo, los conceptos tienen matices distintos en cada caso, aunque las fórmulas a aplicar, para deducir las variaciones de las medidas energéticas, tengan las mismas expresiones.

Se va a aclarar lo acabado de decir analizando las variaciones de las entalpías.

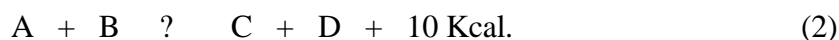
Supóngase que, a presión constante y a la temperatura de 273 K, tenemos 1 mol del gas  $\text{CO}_2$ ; la variación infinitesimal de su entalpía se calcula mediante la siguiente igualdad:

$$dH = dQ_p = C_p \cdot dT \quad (1)$$

Si el mol se calienta a 298 K su entalpía experimenta una variación, que se calcula integrando la ecuación diferencial (1) entre los límites de temperatura 273 K y 298 K; hagámoslo, suponiendo que  $C_p$  no varía al variar la temperatura:

$$\int dH = \Delta H = \int_{273}^{298} C_p \cdot dT = C_p \cdot 25 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Supóngase, ahora, que lo que tenemos, también a presión constante y a la temperatura de 273 K, es una reacción entre gases cuya expresión sea la que sigue:



La variación infinitesimal que experimenta la entalpía, al producirse la reacción (2), se deduce de la misma fórmula (1). Sin embargo, si la reacción (2) se realiza a la temperatura de 273 K **no existe variación de la temperatura**; por tanto, la variación que se produce en la entalpía, al efectuarse la reacción (2), no procede de un aumento de la temperatura; la variación de la entalpía procede de la diferencia que hay entre las entalpías de los productos, C y D, y las entalpías de los reaccionantes, A y B; fíjense en que los conceptos de las variaciones de las entalpías, para el caso de la sustancia y para el caso de la reacción, son muy distintos; para la reacción (2), la fórmula (1) queda reducida a esta otra fórmula:

$$dH = dQ_p$$

porque la temperatura es constante; esta última fórmula, con incrementos finitos, queda así:

$$?H = ?Q_p \quad (3)$$

Al aplicar la fórmula (3) a la reacción (2), se consigue la variación que experimenta la entalpía cuando, a la temperatura de 273 K y a presión constante, se efectúa la reacción; su valor molar es:

$$?H = ? 10 \text{ Kcal.} \quad (4)$$

negativo, porque el calor lo pierde el sistema.

Se va a realizar, a continuación, una operación **que es la más interesante del capítulo**: elevar la temperatura de la reacción (2) desde 273 K hasta 298 K; denominemos por las nomenclaturas  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  y  $C_D$  a las capacidades caloríficas de los 4 compuestos que intervienen en la reacción (2), todas ellas a presión constante y todas ellas fijas al variar la temperatura entre los límites citados; al elevar la temperatura de la reacción (2), la entalpía del sistema experimenta una variación, que se calcula a partir de la ecuación diferencial (1), pero la variación que experimenta la entalpía del sistema es originada por las variaciones de las entalpías de los 4 gases que intervienen en la reacción; por consiguiente, la expresión (1) tiene que ser aplicada a cada uno de los 4 gases; hagámoslo:

$$dH_A = C_A \cdot dT \quad (5)$$



$$\begin{aligned} dH_B &= C_B \cdot dT & (5) \\ dH_C &= C_C \cdot dT & (5) \\ dH_D &= C_D \cdot dT & (5) \end{aligned}$$

designando por  $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$  y  $H_D$  a los valores de las entalpías de los 4 gases de la reacción (2) a 273 K ; se ha dicho que al efectuarse la reacción (2), a presión constante y a 273 K, lo que varía la entalpía, del conjunto del sistema, es igual a las entalpías de los productos menos las entalpías de los reaccionantes; este valor de la variación de la entalpía es el que, para la reacción molar (2), expone la igualdad (4); por consiguiente, la igualdad (4) también puede expresarse así:

$$\Delta H \text{ a } 273 \text{ K} = (H_C + H_D) - (H_A + H_B) = -10 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Obsérvese que aún no se ha aumentado la temperatura de la reacción; todavía estamos a 273 K ; bien, pues aumentemos la temperatura a 298 K ; lo que varía la entalpía, de cada uno de los componentes de la reacción, se calcula integrando las ecuaciones diferenciales (5); hagámoslo:

$$\int dH_A = \Delta H_A = \int_{273}^{298} C_A \cdot dT = C_A \cdot \int_{273}^{298} dT = C_A \cdot \Delta T$$

$$\int dH_B = \Delta H_B = C_B \cdot \Delta T$$

$$\int dH_C = \Delta H_C = C_C \cdot \Delta T$$

$$\int dH_D = \Delta H_D = C_D \cdot \Delta T$$

Por tanto, las entalpías de los 4 gases, a 298 K, tienen los siguientes valores:

$$\begin{aligned} H_A + \Delta H_A &= H_A + C_A \cdot \Delta T \\ H_B + \Delta H_B &= H_B + C_B \cdot \Delta T \\ H_C + \Delta H_C &= H_C + C_C \cdot \Delta T \\ H_D + \Delta H_D &= H_D + C_D \cdot \Delta T \end{aligned}$$

y la variación que se origina en la entalpía, al efectuarse la reacción a 298 K, será:

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ a } 298 \text{ K} &= (H_C + C_C \cdot \Delta T + H_D + C_D \cdot \Delta T) - (H_A + C_A \cdot \Delta T + H_B + C_B \cdot \Delta T) = \\ &= (H_C + H_D) - (H_A + H_B) + (C_C + C_D) \cdot \Delta T - (C_A + C_B) \cdot \Delta T = \\ &= \Delta H \text{ a } 273 \text{ K} + (C_C + C_D) \cdot \Delta T - (C_A + C_B) \cdot \Delta T = \\ &= \Delta H \text{ a } 273 \text{ K} + (C_C + C_D - C_A - C_B) \cdot \Delta T = \\ &= \Delta H \text{ a } 273 \text{ K} + \Delta C_p \cdot \Delta T & (6) \end{aligned}$$

designando por  $\Delta C_p$  a la diferencia, a presión constante, entre las capacidades caloríficas de los productos y las capacidades caloríficas de los reaccionantes o, lo que es lo mismo, a la variación de las capacidades caloríficas al producirse la reacción.

Por otro lado, si la temperatura en lugar de elevarse desde 273 K hasta 298 K se incrementara infinitesimalmente, la expresión (6) adquiriría esta otra forma:

$$\Delta H \text{ a } (273 + dT) \text{ K} = \Delta H \text{ a } 273 \text{ K} + \Delta C_p \cdot dT$$

o lo que es lo mismo:

$$\Delta H \text{ a } 273 \text{ K} + dH = \Delta H \text{ a } 273 \text{ K} + \Delta C_p \cdot dT \quad (7)$$

porque si la temperatura se incrementa infinitesimalmente, la entalpía también se incrementará infinitesimalmente.

De la fórmula (7) se deduce esta otra fórmula:

$$dH = \Delta C_p \cdot dT \quad (8)$$

que se diferencia de la fórmula (1) en que en la fórmula (1)  $C_p$  es la capacidad calorífica de un compuesto, y en la fórmula (8)  $\Delta C_p$  es la variación de las capacidades caloríficas de los compuestos integrantes de la reacción, al efectuarse esa reacción; **la fórmula (1) es la que tiene que aplicarse cuando se eleva la temperatura de una sustancia; la fórmula (8) es la que tiene que aplicarse cuando se eleva la temperatura de una reacción.**

Interesa que el alumno realice las mismas operaciones pero con la entropía. La fórmula (6) adquirirá la forma que sigue:

$$\Delta S \text{ a } 298 \text{ K} = \Delta S \text{ a } 273 \text{ K} + \Delta C_p \cdot \ln \frac{T + \Delta T}{T} \quad (9)$$

En el caso de que el incremento de la temperatura fuera infinitesimal, la igualdad (9) se convierte en esta otra igualdad:

$$\Delta S \text{ a } (273 + dT) \text{ K} = \Delta S \text{ a } 273 \text{ K} + \Delta C_p \cdot \ln \frac{T + dT}{T}$$

o lo que es lo mismo:

$$\Delta S \text{ a } 273 \text{ K} + dS = \Delta S \text{ a } 273 \text{ K} + \Delta C_p \cdot \ln \frac{T + dT}{T}$$

de donde:

$$dS = \Delta C_p \cdot \ln \frac{T + dT}{T} \quad (10)$$

(recordemos que si  $e$  es un número muy pequeño se verifican estas igualdades:

$$\ln(1 + e) \sim e ; \ln(1 - e) \sim -e$$

como se puede comprobar haciendo operaciones; el logaritmo neperiano de  $1 + 0'000003$  es igual a  $0'000003$ ).

Quiere decirse que, en la fórmula (10), puede hacerse lo que sigue:

$$\ln \frac{T + dT}{T} = \ln \left( 1 + \frac{dT}{T} \right) \approx \frac{dT}{T}$$

quedando la fórmula (10) así:

$$dS = \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T}$$

que es la fórmula correspondiente a la igualdad (8) pero para las entropías en lugar de para las entalpías.

También interesa que el alumno realice operaciones análogas con la energía interna, y a partir de esta ecuación diferencial:

$$dE = dQ + dt = dQ - P \cdot dV$$

Para ello, debe de tenerse en cuenta la igualdad molar:

$$P \cdot V = R \cdot T \quad (11)$$

en la que, a presión constante, vamos a aumentar la temperatura infinitesimalmente; se obtiene esta otra igualdad:

$$P \cdot (V + dV) = R \cdot (T + dT) \quad (12)$$

Si se restan las igualdades (12) y (11) resulta lo que sigue:

$$P \cdot dV = R \cdot dT$$

con lo que la fórmula de la energía interna queda así:

$$dE = dQ_p - R \cdot dT$$

en la que  $dQ$  ha sido sustituida por  $dQ_p$  porque se ha considerado que la presión es constante; además, como  $dQ_p$  es igual a  $C_p \cdot dT$  (seguimos trabajando con igualdades molares), se tiene:

$$dE = C_p \cdot dT - R \cdot dT = (C_p - R) \cdot dT$$

de la que, con incrementos finitos, se deduce la fórmula:

$$\Delta E = (C_p - R) \cdot \Delta T$$

Bien, pues a partir de esta última igualdad, y haciendo las mismas operaciones que se hicieron para la entalpía, se consigue la expresión:

$$\Delta E \text{ a } 298 \text{ K} = \Delta E \text{ a } 273 \text{ K} + \Delta C_p \cdot \Delta T \quad (13)$$

que, comparándola con la expresión (6), podemos afirmar que el incremento de la energía interna coincide con el incremento de la entalpía.

De la igualdad (13) se puede deducir, como para la entalpía, esta otra igualdad:

$$dE = \Delta C_p \cdot dT$$

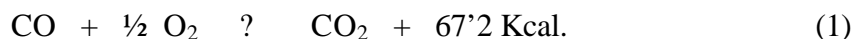
Por ser algo complicado, no se analizan ahora las variaciones de las energías libres; se analizan en los apéndices.

### MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 6.-** A presión constante y a las temperaturas ambientales, las capacidades caloríficas de los gases CO, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son:

$$\begin{aligned} C_p \text{ del CO} &= 7 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1} \\ C_p \text{ del O}_2 &= 7 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1} \\ C_p \text{ del CO}_2 &= 9 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1} \end{aligned}$$

Si a la temperatura de 273 K la reacción entre estos gases es:



calcular la variación que se origina en la entalpía al producirse 1 mol de CO<sub>2</sub>, a partir de 1 mol de CO y de medio mol de O<sub>2</sub>, en condiciones estándares.

La capacidad calorífica de los 2 gases reaccionantes será  $7 + \frac{1}{2} 7 = 10'5 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ , y como la capacidad calorífica del producto es  $9 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ , la variación de la capacidad calorífica al producirse la reacción resultará ser:

$$\Delta C_p = 9 - 10'5 = -1'5 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$$

A la temperatura de 273 K, la variación que experimenta la entalpía al producirse la reacción (1) es igual a  $-67'2 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; para deducir lo que varía la entalpía, también al producirse la reacción (1) pero a una temperatura superior, como es la estándar que cita el enunciado, que son 298 K, habrá que integrar la ecuación diferencial  $dH = \Delta C_p \cdot dT$  entre los límites de temperaturas citados y añadir, el resultado de la integral, a la variación que experimenta la entalpía a 273 K, o sea a  $-67'2 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; hagámoslo:

$$\Delta H = \int_{H_{273}}^{H_{298}} dH = \int_{273}^{298} \Delta C_p \cdot dT = \Delta C_p \cdot \int_{273}^{298} dT = -37'5 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Solución al problema:

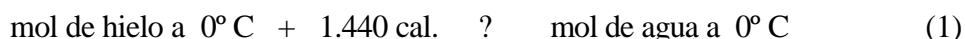
$$\Delta H \text{ a } 298 \text{ K} = \Delta H \text{ a } 273 \text{ K} + 0'037 = -67'237 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

no siendo necesario aclarar que las 37 calorías han sido “pasadas” a kilocalorías.

En el ejemplo 15 se resuelve un problema análogo a este, para el amoníaco, aunque por un método distinto: aplicando la regla de la independencia del camino recorrido.

**Ejemplo 7.-** Calcular las variaciones que experimentan la entalpía y la energía interna al fundirse 100 gramos de hielo. El calor de fusión del hielo es  $1.440 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$  y los volúmenes molares del hielo y del agua son, respectivamente,  $0'019$  y  $0'018$  litros. El proceso se realiza a  $0^\circ \text{C}$  y la presión es la atmosférica.

El proceso que expone el problema es el siguiente:



Hagamos primero el cálculo molar y, al final, multipliquemos el resultado por los moles que hay en 100 gramos de hielo. Como la presión es constante, la variación de la entalpía será:

$$\Delta H = \Delta Q_p = 1.440 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para deducir la variación de la energía interna, hay que calcular el valor de la  $\Delta(P \cdot V)$  que, dado que la presión es constante, esta variación resulta ser igual a  $P \cdot \Delta V$ ; obsérvese que, como en este ejemplo no hay gases, estas variaciones tienen que ser calculadas directamente; hagámoslo:

$$\begin{aligned} P \cdot \Delta V &= P \cdot (\text{volumen final} - \text{volumen inicial}) = \\ &= 1 \text{ atmósfera} \cdot (0'018 - 0'019) = -0'001 \text{ atmósfera} \cdot \text{litro} \end{aligned}$$

**La unidad atmósfera · litro tiene que expresarse en calorías; aunque la transformación de la unidad atmósfera · litro en la unidad caloría sea un problema físico, vamos a explicar como puede realizarse, aunque someramente; 1 atmósfera es igual a  $1 \text{ Kp} \cdot \text{cm}^{-2}$ , y 1 Kp son 9'8 newton, y 1 newton · 1 metro es igual a 1 julio, y 1 julio son 0'24 calorías... Bien, pues al final resulta que la atmósfera · litro es igual, aproximadamente, a 24 calorías, y el valor de  $-0'001 \text{ atmósfera} \cdot \text{litro}$  es igual a  $-0'024 \text{ calorías}$ , cifra que puede despreciarse al compararla con las 1.440 calorías que vale la variación de la entalpía, luego para este problema tenemos:**

$$\Delta H = \Delta E = 1.440 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pero el ejercicio dice que lo que se funden son 100 gramos de hielo; si el peso molecular del agua es 18, en 100 gramos de agua hay  $100 / 18 = 5'55$  moles, por lo que la solución al problema es:

$$\Delta H = \Delta E = 1.440 \cdot 5'55 = 8 \text{ Kcal.}$$

**Ejemplo 8.- Problema a resolver por el alumno.** Calcular las variaciones que experimentan la entalpía y la energía interna al vaporizarse, a la presión atmosférica, 100 gramos de agua a  $100^\circ \text{C}$ . El calor de vaporización del agua es de  $9.711 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Supóngase que 1 mol del vapor de agua, a  $100^\circ \text{C}$  y a la presión atmosférica, ocupa un volumen de 30 litros, y que la unidad atmósfera · litro es igual a 24 calorías.

Soluciones del problema:

$$\Delta H = 53.9 \text{ Kcal.} \quad ; \quad \Delta E = 49.9 \text{ Kcal.}$$

**Ejemplo 9.-** Calcular las variaciones que experimentan la entropía y la energía libre en el caso del ejercicio anterior.

Se sabe que la variación del calor es igual a la variación de la entalpía, porque la presión es constante; por tanto:

$$\Delta H = \Delta Q_p = 53.900 \text{ calorías}$$

luego la variación de la entropía será:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_p}{T} = \frac{53.900}{373} = 144.5 \text{ calorías} \cdot \text{K}^{-1}$$

porque T es igual a 373 K.

Esta es la variación que se produce en la entropía al vaporizarse 5.55 moles de agua; por curiosidad, calculemos la variación de la entropía para 1 mol:

$$\Delta S \text{ para 1 mol} = \frac{144.5}{5.55} = 26.04 \text{ calorías} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se ha hecho este cálculo para redactar una norma general: **cuando cualquier sustancia se vaporiza, la variación que experimenta la entropía de 1 mol de la sustancia tiene un valor cercano a 20.**

Por último, veamos la variación que experimenta la energía libre; su fórmula finita es:

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

que, como T es constante, queda así:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

y como la  $\Delta H$  es igual a la  $\Delta Q_p$  y, además, la  $\Delta S$  es igual al cociente de la  $\Delta Q_p$  dividida por T, al sustituir estos parámetros en la fórmula (1) resulta que la variación que experimenta la energía libre es igual a cero. La variación que experimenta la energía libre no es igual a cero; lo que sucede es que se han adoptado para las 2 variaciones, la de la entropía y la de la entalpía, los valores correspondientes a cuando el proceso ha concluido; en los apéndices se aclara cual es la verdadera variación de la energía libre, tanto en los procesos de fusiones como en los procesos de vaporizaciones.

**Ejemplo 10.-** Si la capacidad calorífica del vapor de agua, a presión constante y entre las temperaturas de 373 K y 473 K, fuera igual a 6 calorías  $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ , calcular la variación que se origina en la entropía al pasar 100 gramos del vapor de agua desde la temperatura de 373 K hasta la temperatura de 473 K.

**Siempre es conveniente realizar primero el cálculo molar y, al final, multiplicar el resultado obtenido por el número de moles, en nuestro caso por el número de moles que hay en 100 gramos de agua.**

La ecuación diferencial de la entropía que habrá que integrar es:

$$dS = \frac{dQ_p}{T} = \frac{C_p \cdot dT}{T}$$

La integremos entre los límites que indica el enunciado del problema:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{S_1}^{S_2} dS = S_2 - S_1 = C_p \cdot \int_{373}^{473} \frac{dT}{T} = 6 \cdot (\ln 473 - \ln 373) = \\ &= 6 \cdot \ln \frac{473}{373} = \mathbf{1'422 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \end{aligned}$$

y como los moles que hay en 100 gramos del vapor de agua son 5'55, la variación que experimenta la entropía será:

$$\mathbf{5'55 \cdot 1'422 = 7'89 \text{ calorías} \cdot \text{K}^{-1}}$$

**Ejemplo 11.-** La capacidad calorífica del gas  $\text{CO}_2$ , a presión constante, varía con la temperatura según esta relación:

$$C_p = 7 + 7 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Calcular la cantidad de calor que se necesita para pasar 100 gramos del gas desde la temperatura de  $30^\circ \text{C}$  hasta la temperatura de  $300^\circ \text{C}$ , en los 2 casos siguientes: a presión constante y a volumen constante.

Hagamos primeramente el cálculo a presión constante y, como siempre, para 1 mol. La ecuación diferencial que habrá que integrar es:

$$dQ_p = C_p \cdot dT = (7 + 7 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot dT$$

que integraremos entre los límites 0 y Q para el calor, y los límites 303 K, que son  $30^\circ \text{C}$ , y 573 K, que son  $300^\circ \text{C}$ , para las temperaturas; integremos:

$$\begin{aligned} \int_0^Q dQ_p &= Q = \int_{303}^{573} (7 + 7 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot dT = \int_{303}^{573} 7 \cdot dT + \int_{303}^{573} 7 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot dT \\ &= 1.890 + 7 \cdot 10^{-3} \cdot \int_{303}^{573} T \cdot dT = 1.890 + 7 \cdot 10^{-3} \cdot \left[ \frac{T^2}{2} \right]_{303}^{573} = \end{aligned}$$

$$= 1.890 + 7 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{573^2}{2} - \frac{303^2}{2} \right) = 2.718 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(recuérdese que la integral de  $x \cdot dx$  se resuelve así:  $\int x \cdot dx = \frac{x^2}{2} + \text{constante}$ )

Bien, pues lo que se ha obtenido es la cantidad de calor necesaria para calentar 1 mol de  $\text{CO}_2$ , y el problema dice que se calientan 100 gramos; si el peso molecular del gas  $\text{CO}_2$  es 44, los moles que hay en 100 gramos serán  $100 / 44 = 2'273$  moles, con lo que la solución al problema es:

$$Q_p = 2'273 \cdot 2.718 = 6.178 \text{ calorías.}$$

**La segunda parte del problema va a ser resuelta por el alumno;** la segunda parte del problema pide la cantidad de calor necesaria cuando el volumen es constante. El proceso a seguir es análogo al de la primera parte del problema; sólo hay que tener en cuenta la igualdad:

$$C_p = C_v + R = C_v + 1'9872$$

La solución de la segunda parte del problema es:

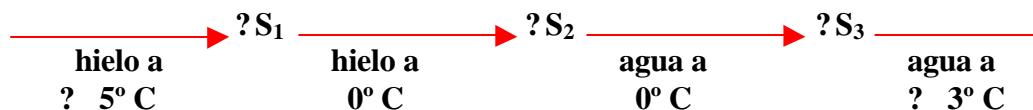
$$Q_v = 4.957 \text{ calorías.}$$

**Ejemplo 12.-** Calcular la variación que se origina en la entropía cuando 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  efectúa la siguiente transformación:

hielo a ? 5° C ? agua a ? 3° C

(agua a ? 3° C es lo que suele denominarse como “agua subenfriada” y también como “hielo subfundido”), sabiendo que el calor de fusión del hielo es  $1.430 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$  y que las capacidades caloríficas del agua y del hielo son, respectivamente, 18 y 9.

Directamente, el hielo a ? 5° C no puede transformarse en agua a ? 3° C ; para efectuarse esta transformación han de ser realizadas las fases que expone el siguiente esquema:



en el que se han designado por  $?S_1$ ,  $?S_2$  y  $?S_3$  a las variaciones que, en cada fase, experimentan las entropías; la suma de estas 3 variaciones es lo que pide el enunciado del problema.

Empecemos calculando la  $?S_1$  ; se va a partir de la ecuación diferencial de la entropía:



$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C \cdot dT}{T} \quad (1)$$

igualdad en la que, como el proceso se realiza con hielo,  $C$  vale 9.

Para calcular el valor de la  $\Delta S_1$  se integrará la ecuación (1); los límites de la temperatura en la integral serán  $5^\circ \text{C}$  y  $0^\circ \text{C}$ , aunque pasando los grados centígrados a grados absolutos (Kelvin); por lo que respecta a la entropía, sus límites pueden ser 0 y  $\Delta S_1$ , pero también pueden ser  $S$  y  $S + \Delta S_1$ ; el resultado es el mismo, como se comprueba al resolver estas 2 integrales:

$$\int_0^{\Delta S_1} dS = \Delta S_1 - 0 = \Delta S_1$$

$$\int_S^{S + \Delta S_1} dS = S + \Delta S_1 - S = \Delta S_1$$

Integremos la ecuación diferencial (1):

$$\Delta S_1 = \int_{268}^{273} \frac{C \cdot dT}{T} = 9 \cdot \ln \frac{273}{268} = 0'178 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calculemos, seguidamente, la  $\Delta S_2$  que es la variación que se produce en la entropía al fundirse el hielo, es decir al producirse esta reacción:



en la que el término calor es el calor de fusión del hielo, que tiene el valor que sigue:

$$Q = 1.430 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dado que la temperatura en esta variación de la entropía es constante, no es necesario integrar para conseguir la  $\Delta S_2$ ; basta con aplicar la fórmula finita de la entropía; hagámoslo:

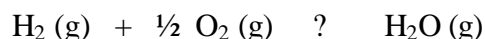
$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{1.430}{273} = 5'238 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nos queda la  $\Delta S_3$ ; como su cálculo es análogo al cálculo de la  $\Delta S_1$ , va a ser realizado el cálculo por el alumno; su valor es  $0'198 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Al sumar las 3 variaciones de las entropías se resuelve el problema; el resultado es:

$$\Delta S = 5'218 \text{ calorías} \cdot \text{grado}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Ejemplo 13.- Problema a resolver por el alumno.** Reaccionan los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de 298 K. La reacción es:



Si la variación molar de la entalpía es igual a  $\Delta H = -60 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , hallar la variación que experimenta la energía interna cuando se producen 100 gramos de agua en el estado de vapor.

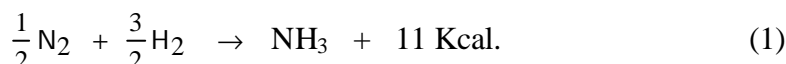
Solución:  $\Delta E = -331,6$  kilocalorías.

**Ejemplo 14.-** La entropía de 1 mol del gas  $\text{NH}_3$ , a 298 K y a 1 atmósfera de presión, es igual a  $46 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; la capacidad calorífica del amoníaco, a presión constante y a las temperaturas comprendidas entre 298 K y 398 K, es  $8,6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Calcular la variación que se produce en la entropía cuando aumentamos la temperatura, de 1 mol del gas, desde 298 K hasta 398 K, y también calcular la variación de la energía libre al formarse el gas a 298 K. El calor de formación del amoníaco, a 298 K, es igual a  $-11 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; a la temperatura de 298 K, las entropías del  $\text{N}_2$  y del  $\text{H}_2$  son, respectivamente, 46 y 31  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

La primera pregunta del problema es muy fácil, ya que se resuelve integrando la ecuación diferencial de la entropía entre los límites citados en el enunciado; hagámoslo:

$$\int_{46}^{46 + \Delta S} dS = \Delta S = C_p \cdot \int_{298}^{398} \frac{dT}{T} = 8,6 \cdot \ln \frac{398}{298} = 2,49 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Resuelta la primera pregunta pasemos a la segunda pregunta; sabemos que el calor de formación de 1 mol de amoníaco, o sea las  $-11 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (que es la  $\Delta H$ ) que cita el enunciado, implica que la reacción de formación del  $\text{NH}_3$  sea:



En la segunda pregunta del problema, la temperatura siempre es la misma, 298 K. La variación que experimenta la energía libre, al efectuarse la reacción (1), se calcula planteando la fórmula de la variación finita de la energía libre:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H - 298 \cdot \Delta S \quad (2)$$

Conocemos la variación de la entalpía; “vayamos” a por la variación de la entropía al efectuarse la reacción (1); por lógica será igual a la entropía del producto menos las entropías de los reaccionantes, es decir:

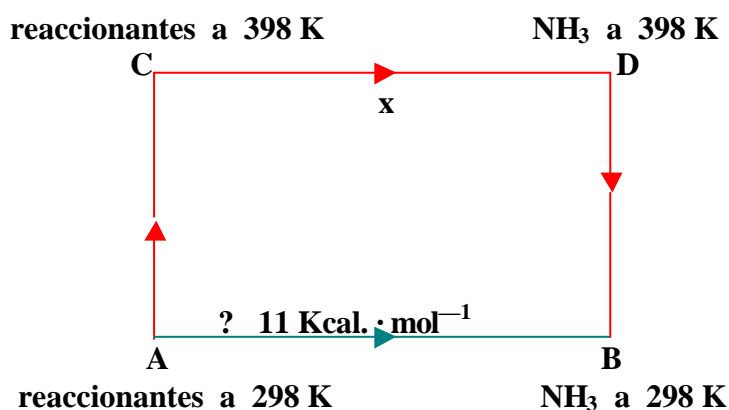
$$\begin{aligned} \Delta S &= S \text{ de 1 mol de } \text{NH}_3 - S \text{ de 0,5 moles de } \text{N}_2 - S \text{ de 1,5 moles de } \text{H}_2 = \\ &= 46 - 0,5 \cdot 46 - 1,5 \cdot 31 = -23,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Ahora sólo queda sustituir valores en la igualdad (2), teniendo la precaución de poner la variación de la entropía en kilocalorías:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 11 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \cdot \frac{-23.5}{1.000} = 70.47 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Ejemplo 15.-** Añadiendo a los datos del ejercicio anterior las capacidades caloríficas del  $\text{N}_2$  y del  $\text{H}_2$ , a presión constante y entre las temperaturas de 298 K y 398 K, que son las 2 iguales a 7, calcular la variación que experimenta la energía libre cuando reaccionan los gases  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , formando amoníaco a 398 K y no suponiendo constante el calor de formación del amoníaco.

Si el calor de formación del amoníaco no es constante, la variación de la entalpía no es igual a  $\Delta H = 11 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . O sea, que hay que calcular la variación de la entalpía, de la reacción (1) del problema anterior pero a 398 K; lo vamos a hacer aplicando la regla de la independencia del camino recorrido, de acuerdo con el esquema que sigue:



siendo los reaccionantes, como se sabe, 0.5 moles de  $\text{N}_2$  más 1.5 moles de  $\text{H}_2$ .

La variación que se origina en la entalpía al pasar de la situación A a la situación B, que es el camino directo, según la regla de la independencia del camino recorrido, tiene que ser igual a la variación que se origina en la entalpía siguiendo el camino A-C-D-B.

El camino A-B, que corresponde a la reacción (1) del problema anterior, implica una variación de la entalpía igual a  $\Delta H = 11$  kilocalorías por cada mol de  $\text{NH}_3$  producido; el camino C-D es el que necesitamos para resolver el problema, y por eso se ha designado con una  $x$  en el esquema.

Vamos a calcular los valores de los caminos A-C y D-B; primero el de A-C, que consiste en elevar la temperatura de los reaccionantes desde 298 K hasta 398 K, cosa fácil de calcular porque conocemos las capacidades caloríficas de los citados reaccionantes; la capacidad calorífica del "mol" integrado por 0.5 moles de nitrógeno y por 1.5 moles de hidrógeno es:

$$0.5 \cdot 7 + 1.5 \cdot 7 = 14 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

y si llamamos  $Q_1$  al calor necesario para elevar la temperatura de los reaccionantes desde 298 K hasta 398 K se tiene:

$$Q_1 = 14 \cdot (398 - 298) = 1.400 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El paso D-B es aún más fácil de calcular, porque se trata de 1 mol de amoníaco cuya capacidad calorífica es de  $8'6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; llamémoslo  $Q_2$ ; su valor es:

$$Q_2 = 8'6 \cdot (298 - 398) = - 860 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bien, pues la regla de la independencia del camino recorrido, pasando todos sus términos a kilocalorías, dice:

$$- 11 = 1'4 + x - 0'86$$

de donde se obtiene:

$$x = - 11'54 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

siendo esta la variación que experimenta la entalpía al producirse la reacción a 398 K.

Para averiguar la variación de la  $G$  (para agilizar las explicaciones, se pueden sustituir los nombres de las medidas energéticas por sus símbolos) solamente nos queda conocer la variación de la  $S$  a 398 K.

La  $S$  del amoníaco a 398 K se dedujo en el ejemplo anterior; es:

$$46 + 2'49 = 48'49 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Calculemos las  $S$  de los reaccionantes; a 298 K su valor es:

$$\frac{1}{2} \cdot 46 + \frac{3}{2} \cdot 31 = 69'5 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

#### (46 y 31 son datos del ejemplo 14)

Como la capacidad calorífica de los reaccionantes, según se dedujo en el ejemplo 14, es  $C_p = 14 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , la variación que se produce en la entropía al pasar, los reaccionantes, desde la temperatura de 298 K a la temperatura de 398 K se consigue integrando la ecuación diferencial de la entropía; hagámoslo:

$$\Delta S = \int_{69'5}^{69'5 + \Delta S} dS = C_p \cdot \int_{298}^{398} \frac{dT}{T} = 14 \cdot \ln \frac{398}{298} = 4'06 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1)$$

Quiere decirse que la entropía de los reaccionantes a 398 K es:

$$S \text{ de los reaccionantes} = 69'5 + 4'06 = 73'56 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La variación de la  $S$ , al producirse la reacción a 398 K, será igual a la  $S$  del amoníaco menos las  $S$  de los reaccionantes, todos a 398 K, luego su valor es:

$$\Delta S = 48'49 - 73'56 = - 25'07 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Bien, pues ya podemos calcular la variación de la G cuando se produce la reacción a 398 K, aplicando la fórmula:

$$\Delta G = \Delta H - 398 \cdot \Delta S$$

en la que, al sustituir cifras teniendo la precaución de expresar la variación de la S en kilocalorías, se tiene:

$$\Delta G = 11'54 - 398 \cdot (0'02507) = 1'56 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

NOTA.- Puede comprobarse que si la integral (1) se aplica a los 2 gases  $N_2$  y  $H_2$  por separado, el resultado es el mismo; también se obtendría la cifra de 4'06 como valor de la variación de la S.

**Ejemplo 16.-** A la temperatura de 298 K y a la presión de 1 atmósfera, se produce esta reacción entre soluciones acuosas diluidas:



Calcular la variación que se origina en la energía libre al formarse 1 mol de sulfato potásico y 2 moles de agua.

Dado que la presión es constante, por ser la atmosférica, la variación que se produce en la entalpía es  $6 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Interesa aclarar que aunque se trate de un líquido, cuyo volumen prácticamente no varía al variar la presión, para que la  $\Delta H$  sea igual al calor de la reacción la presión tiene que ser constante; en efecto, si el volumen es constante, con lo que la  $\Delta V$  será igual a cero, pero la presión no es constante, se tiene:

$$\Delta(P \cdot V) = V \cdot \Delta P + P \cdot \Delta V = V \cdot \Delta P$$

y como:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta t = \Delta Q$$

porque  $\Delta t$  es igual a cero, ya que no se origina trabajo alguno por ser el volumen constante, resulta como valor de la variación de la entalpía el siguiente:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(P \cdot V) = \Delta Q + V \cdot \Delta P$$

Hecha la aclaración, sigamos con el problema; dado que la T es constante, la variación de la G será:

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

y para calcularla tenemos que calcular, antes, la variación de la S que lo haremos integrando su ecuación diferencial.

Establezcamos estas 2 premisas:

- a) **antes de la reacción se tenían soluciones acuosas diluidas de ácido sulfúrico y de hidróxido potásico, con una capacidad calorífica, C, que denominaremos C de los reaccionantes.**
- b) **después de la reacción se tiene una solución acuosa diluida de sulfato potásico, con una capacidad calorífica, C, que denominaremos C de los productos.**

Al producirse la reacción, lo que varía el calor del conjunto del sistema es igual a la diferencia entre lo que varía el calor de los compuestos que se forman, que son los que existen, y lo que varía el calor de los compuestos que desaparecen, ya que este último calor lo pierde el conjunto del sistema; quiere decirse que, si denominamos por  $dQ$  de la reacción, a la variación infinitesimal del calor del conjunto del sistema, por  $dQ$  de los productos, a la variación infinitesimal del calor de los compuestos que se forman, por  $dQ$  de los reaccionantes, a la variación infinitesimal del calor de los compuestos que desaparecen, se tiene:

$$dQ \text{ reacción} = dQ \text{ de los productos} - dQ \text{ de los reaccionantes}$$

De acuerdo con esta última expresión, la variación infinitesimal de la  $S$ , al producirse la reacción, tendrá el siguiente valor:

$$dS = \frac{dQ \text{ reacción}}{T} = \frac{dQ \text{ productos} - dQ \text{ reaccionantes}}{T} \quad (1)$$

Por otro lado, al cumplirse estas otras 2 igualdades:

$$\begin{aligned} dQ \text{ productos} &= C \text{ productos} \cdot dT \\ dQ \text{ reaccionantes} &= C \text{ reaccionantes} \cdot dT \end{aligned}$$

la expresión (1) queda así:

$$dS = \frac{(C \text{ productos} - C \text{ reaccionantes}) \cdot dT}{T} \quad (2)$$

La fórmula (2), **que es muy importante**, en el ejemplo que se está explicando tiene por valor cero porque, al ser las soluciones diluidas, sus capacidades caloríficas son prácticamente iguales a la capacidad calorífica del agua, o sea a  $18 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ , y si la variación de la  $S$  es cero la variación de la  $G$  será:

$$dG = -6 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## **REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD**

Dada una reacción química a la presión atmosférica como, por ejemplo, la que sigue:



se dice que la reacción es reversible cuando se realiza muy lentamente, aumentando el producto,  $\text{CO}_2$ , mediante incrementos infinitesimales de su concentración, y

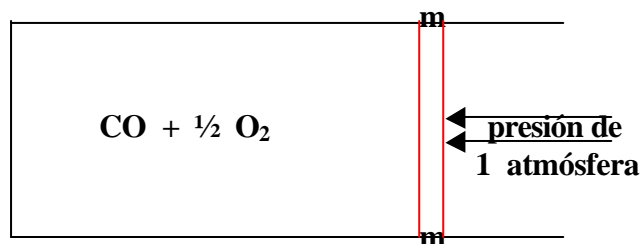
disminuyendo los reaccionantes,  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ , también mediante incrementos infinitesimales negativos de sus concentraciones; otros conceptos variables de la reacción, como puede ser el volumen de los gases, o como puede ser el calor desprendido al producirse la reacción,... si la reacción se realiza reversiblemente, también variarán infinitesimalmente mediante incrementos diferenciales  $dV$ ,  $dQ$ ,...

En la realidad, la reacción anterior concluye cuando ha transcurrido un tiempo pequeño, de unos minutos o de unas horas; si la reacción se realiza muy lentamente, es decir reversiblemente, el tiempo que tardaría en concluirse la reacción pudiera ser, por ejemplo, del orden de un año; por tanto, **normalmente el proceso reversible es un proceso teórico.**

**En la práctica los procesos suelen ser irreversibles; una reacción es irreversible cuando sus conceptos variables experimentan variaciones finitas.**

Las denominaciones reversibilidad e irreversibilidad se deben a que una reacción cualquiera, como la citada antes, si se realiza reversiblemente, puede ser cambiada de sentido al añadir, al sistema, una cantidad de calor infinitesimal  $dQ$ , pero si se realiza irreversiblemente no cambia el sentido de la reacción al añadirle la misma cantidad de calor infinitesimal  $dQ$ . En efecto, como la reacción es exotérmica, si se le añade calor, según el principio de L'Chatelier, tenderá a producirse la reacción contraria, en este otro sentido  $\rightarrow$ ; caso de que la reacción se realice reversiblemente, el calor se desprende en cantidades infinitesimales  $dQ$  y, entonces, añadiendo a la reacción una cantidad de calor también infinitesimal, pero ligeramente superior a  $dQ$ , se produce el cambio de sentido de la reacción; por este motivo la reacción se llama reversible; caso de que la reacción sea irreversible, el calor se desprende en cantidades finitas  $\Delta Q$  y, entonces, al añadir al sistema una cantidad de calor infinitesimal, como este calor infinitesimal es insignificante comparado con  $\Delta Q$ , no se altera el sentido de la reacción; por este motivo la reacción se llama irreversible.

Deduzcamos la fórmula del trabajo realizado por un proceso reversible; se siguen considerando los mismos gases de la reacción anterior,  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ ; supóngase que reaccionan reversiblemente y dentro del cilindro representado por este esquema:



Al producirse la reacción, dado que 1 mol del gas  $\text{CO}$  más 0,5 moles del gas  $\text{O}_2$  se transforman en 1 mol del gas  $\text{CO}_2$ , el volumen disminuye y el émbolo  $m$  se desplazará de derecha a izquierda; al ser la reacción muy lenta, el volumen disminuirá muy lentamente, mediante incrementos infinitesimales  $dV$ , y el trabajo que reciben los gases que están dentro del cilindro, al desplazarse el émbolo  $m$  la longitud necesaria para que el volumen disminuya en la cantidad  $dV$ , también tendrá un valor infinitesimal; el valor de este trabajo fue deducido en el primer capítulo del texto, y es:

$$dt = -P \cdot dV \quad (1)$$

siendo  $dt$  positivo, porque lo recibe el sistema que está dentro del cilindro; se incluye, en la fórmula (1), el signo menos para que efectivamente sea positivo  $dt$ , ya que  $dV$  es negativo.

Suponiendo que los gases fueran ideales, les apliquemos la fórmula general de los gases ideales pero despejando la presión, es decir así:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Al sustituir este valor de  $P$  en la fórmula (1), se tiene:

$$dt = -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} \quad (2)$$

Obsérvese que el análisis que se está realizando vale también para las expansiones reversibles.

Si la compresión (que realmente es auto-compresión, porque el sistema se comprime solo) fuera isotérmica,  $T$  sería constante y podría integrarse la ecuación diferencial (2); la integremos, llamando 1 a la situación inicial de volumen  $V_1$  y 2 a la situación final de volumen  $V_2$ :

$$\begin{aligned} \int_1^2 dt &= t = \int_{V_1}^{V_2} -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \end{aligned} \quad (3)$$

La fórmula (3) sólo es válida para reacciones, o procesos, reversibles e isotérmicos.

De la ley general de los gases ideales se despejó  $P$ , ¿por qué  $P$  y no  $V$ ?; despejemos  $V$  y sustituyamos su valor en la fórmula (1); se consigue esto:

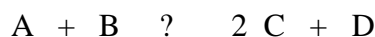
$$dt = -P \cdot d \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = -n \cdot R \cdot dT$$

porque la presión  $P$  es constante y, además, “se va” la  $P$  del numerador con la  $P$  del denominador; ha resultado una fórmula no muy útil; esta operación nos demuestra que, en situaciones análogas, se debe de despejar el parámetro que, en la ecuación en la que se tiene que sustituir, no sea infinitesimal (o no esté precedido del símbolo variación,  $d$ ).

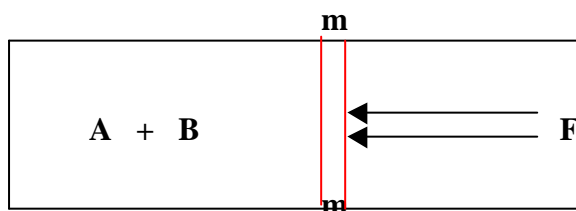
### EXPANSIÓN IRREVERSIBLE

Supóngase que una reacción irreversible entre gases como, por ejemplo, esta:

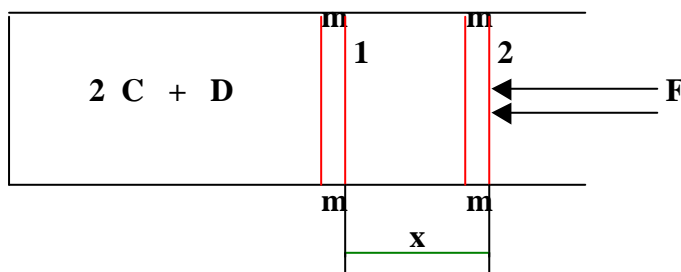




se realiza en el cilindro representado por el siguiente esquema:



Dado que los gases C y D tienen mayor volumen que los gases A y B, después de realizarse la reacción irreversible el émbolo  $m \cdot m$  se habrá desplazado hacia la derecha, según indica este otro esquema:



Cuando se está efectuando la reacción, el émbolo  $m \cdot m$  está sometido siempre, por su cara exterior, a una presión igual a la atmosférica y a una fuerza  $F$  que es igual a la presión atmosférica multiplicada por la superficie del émbolo; al finalizar la reacción irreversible, el émbolo se habrá desplazado una longitud, designada por  $x$  en el segundo esquema, realizándose un trabajo que será igual a la fuerza  $F$  multiplicada por la longitud recorrida  $x$ , o sea:

$$t = F \cdot x = - P \cdot s \cdot x \quad (1)$$

designando por  $s$  a la superficie del émbolo; se ha puesto el signo menos, en la fórmula (1), porque el trabajo es negativo para el gas, ya que "lo da"; obsérvese que el término  $s \cdot x$  es igual a la superficie, de la base de un cilindro, multiplicada por su altura, es decir, es el volumen de un cilindro; si designamos por  $V_1$  al volumen inicial de los gases A y B, y por  $V_2$  al volumen final de los gases 2 C y D, el valor del término  $s \cdot x$  es:

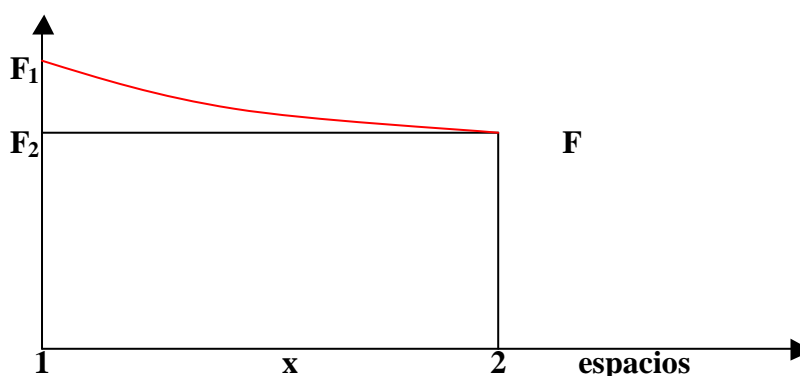
$$s \cdot x = V_2 - V_1$$

y al sustituir este valor de  $s \cdot x$  en la fórmula (1) se tiene:

$$t = - P \cdot (V_2 - V_1) = P \cdot (V_1 - V_2) \quad (2)$$

La fórmula (2), del valor del trabajo, es distinta de la que se dedujo en el capítulo anterior para el valor del trabajo de la reacción reversible; en efecto, el trabajo realizado reversiblemente tiene un valor distinto del valor del trabajo realizado irreversiblemente; se va a demostrar este concepto gráficamente; antes de iniciarse la reacción irreversible,

la fuerza  $F$ , con la que el gas empuja al émbolo, es igual a la fuerza  $F$  con la que la atmósfera empuja al émbolo; **se inicia la reacción**; entonces, como la reacción es irreversible, la presión del gas contenido en el interior del cilindro experimentará un crecimiento finito, y también experimentará un crecimiento finito la fuerza con la que el gas empuja al émbolo; **el émbolo se desplazará**; posteriormente, la fuerza con la que el gas empuja al émbolo irá disminuyendo hasta alcanzar, al final, el valor  $F_2 = P \cdot s$ , cuando el émbolo llegue a la posición 2; en la posición 2, la fuerza con la que el gas empuja al émbolo es igual a la fuerza con la que la presión atmosférica empuja al émbolo, porque en esta posición 2 el émbolo permanece quieto. Al representar en unos ejes de coordenadas, las fuerzas ejercidas por el gas en el eje de las ordenadas, y los espacios recorridos por el émbolo en el eje de las abscisas, resulta este gráfico:



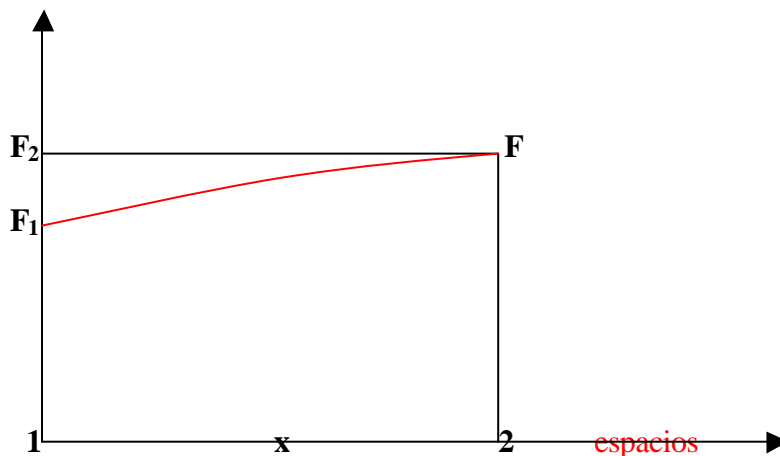
Al iniciarse la reacción irreversible, la fuerza comienza teniendo el valor  $F_1$  y cuando acaba la reacción, que es cuando la fuerza ha recorrido la longitud  $x$ , la fuerza se reduce al valor  $F_2 = F$ . El trabajo realizado por la fuerza será igual al área de la figura 1 -  $F_1$  -  $F$  - 2. Sin embargo, con la reacción reversible, la fuerza siempre tiene el mismo valor,  $F$ , y el trabajo realizado por ella es igual al área del rectángulo 1 -  $F_2$  -  $F$  - 2, siendo este trabajo menor que el que se produce cuando la reacción es irreversible; por consiguiente los 2 trabajos son distintos.

Nota aclaratoria.- Con las reacciones reversibles la fuerza siempre es igual a  $F$  porque, como la fuerza crece infinitesimalmente, se verifica:  $F + dF \sim F$ .

## COMPRESIÓN IRREVERSIBLE

Las fórmulas deducidas para el trabajo valen tanto para la compresión como para la expansión, porque se calculan de la misma forma en uno y en otro caso; la única diferencia es que en la expansión  $V_2$  es mayor que  $V_1$ , y en la compresión  $V_1$  es mayor que  $V_2$ .

En un cilindro, como el del capítulo anterior, introduzcamos unos gases que, al reaccionar, disminuyen de volumen; la reacción implica una compresión irreversible y la presión de los gases, al iniciarse la reacción, experimenta un descenso finito; la fuerza con la que los gases empujan al émbolo también experimentará un descenso finito; lo contrario de lo que sucedía con la expansión irreversible, que la fuerza experimentaba un aumento finito; el gráfico del capítulo anterior, al realizarse una compresión irreversible, se convierte en este otro gráfico:



y el trabajo realizado, que ahora es positivo para el gas contenido en el cilindro porque lo recibe, cuando la reacción es irreversible es igual al área de la figura 1 - F<sub>1</sub> - F - 2, siendo inferior al trabajo realizado cuando la compresión es reversible, ya que el trabajo de la compresión reversible es igual al área del rectángulo 1 - F<sub>2</sub> - F - 2 ; por tanto, en los casos de compresión, el trabajo reversible tiene mayor valor que el trabajo irreversible y, en los casos de expansión, ocurre al revés ya que es mayor el valor del trabajo irreversible que el valor del trabajo reversible

### ENTROPÍA DE UNA EXPANSIÓN REVERSIBLE E ISOTÉRMICA

La ecuación diferencial de la entropía:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

únicamente se puede aplicar a los procesos reversibles, porque son los únicos que se producen mediante incrementos infinitesimales del calor.

En el estudio de los Gases se demuestra la siguiente fórmula:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

en la que  $k$  es la constante de Boltzmann y el primer término de la fórmula es la energía cinética media molecular del gas ideal. Dado que, si la temperatura es constante, según la fórmula anterior también la energía cinética media molecular es constante, se verifica: cuando la temperatura es constante, la energía cinética del gas ideal es constante y su energía interna también será constante, porque la energía potencial del gas ideal es igual a cero.

Teniendo en cuenta estos últimos conceptos, consideremos un gas que se supone ideal y que se expande isotérmica y reversiblemente; por ser la expansión isotérmica la energía interna es constante, luego su variación será igual a cero cumpliéndose esta relación:

$$\Delta E = 0 = \Delta Q + \Delta t$$

o sea que:

$$\Delta Q = -\Delta t$$

Calculemos la variación que se origina en la entropía al producirse la expansión reversible e isotérmica del gas:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \cdot \int dQ = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{-\Delta t}{T} \quad (1)$$

y como, para las variaciones del trabajo de las expansiones reversibles e isotérmicas, se dedujo la siguiente fórmula:

$$\Delta t = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

al sustituir en la expresión (1) este valor de la variación del trabajo se obtiene, para la variación que se produce en la entropía al realizarse una expansión isotérmica y reversible de un gas, la fórmula:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

fórmula que está de acuerdo con el concepto de que la entropía de un gas aumenta cuando el gas se expande, porque cuando  $V_2$  es mayor que  $V_1$ , que es cuando se produce expansión, el valor de la  $\Delta S$  es positivo.

## SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Supóngase un gas, que puede considerarse ideal y que se expande reversiblemente dentro de un cilindro; se sabe que la fuerza, con la que el gas empuja al émbolo del cilindro, es igual y opuesta a la fuerza con la que la atmósfera empuja al mismo émbolo del cilindro; o sea que se verificará:

$$\Delta t_{\text{del gas}} = -\Delta t_{\text{del medio ambiente}}$$

En el caso de que la expansión, además de ser reversible, sea también isotérmica, se dedujo, en el capítulo anterior, que  $\Delta Q = -\Delta t$ ; por tanto, también se cumplirá esta otra expresión:

$$\Delta Q_{\text{del gas}} = \Delta Q_{\text{del medio ambiente}}$$

La variación de la entropía del conjunto, gas y medio ambiente, como es igual a la suma de las variaciones de las entropías de los 2, tendrá el valor:

$$\Delta S_{\text{del conjunto}} = \Delta S_{\text{del gas}} + \Delta S_{\text{del medio ambiente}} =$$

$$\frac{\Delta Q_{\text{del gas}}}{T} + \frac{\Delta Q_{\text{del medio ambiente}}}{T} = \frac{\Delta Q_{\text{del gas}}}{T} + \frac{-\Delta Q_{\text{del gas}}}{T}$$

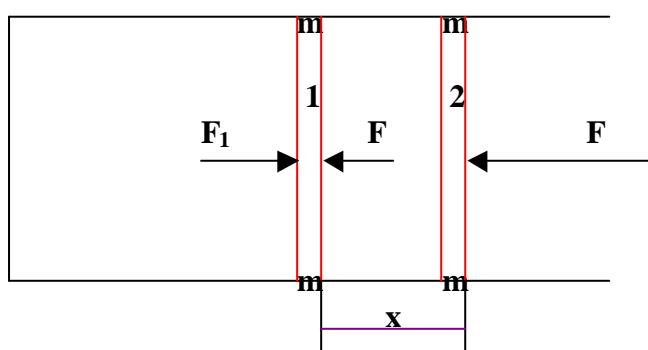
igual a cero; aplicada esta igualdad a todas las expansiones que se realizan en el Universo, se puede afirmar que la entropía del Universo sería constante si los procesos originados, en el Universo, fueran reversibles e isotérmicos.

Bien, pues una parte de la segunda ley de la Termodinámica dice que la entropía del Universo sería constante, si todos los procesos que en el Universo se realizan fueran reversibles. La otra parte de la ley dice: la entropía del Universo aumenta constantemente, porque todos los procesos espontáneos que en el Universo se realizan son irreversibles; analicemos un hecho que corrobora esta segunda parte de la ley; en el ejemplo 20 se analiza otro.

Supóngase una expansión de un gas que se considera ideal, irreversible e isotérmica; como la  $\Delta E$  es igual a cero, por ser la expansión isotérmica, tenemos:

$$\Delta Q = \Delta \Delta t$$

La expansión va a ser realizada en el cilindro que indica este esquema:



pasando el émbolo  $m \cdot m$  de la posición 1 a la posición 2; la fuerza  $F$ , ejercida por el medio ambiente sobre el émbolo, es constante, y el trabajo que recibe el medio ambiente será:

$$\Delta t_{\text{ambiente}} = F \cdot x$$

La fuerza  $F_1$  que el gas ejerce sobre el émbolo  $m \cdot m$ , de acuerdo con el análisis realizado en el capítulo “expansión irreversible”, en la posición 1 es mayor que  $F$ ; esta fuerza  $F_1$  disminuye con la expansión y, al llegar el émbolo a la posición 2, la fuerza ejercida por el gas sobre el émbolo  $m \cdot m$  se iguala a  $F$ . Debido a que las fuerzas que ejerce el gas son superiores a la fuerza que ejerce el medio ambiente, se cumplirá la relación:

$$\Delta t_{\text{que da el gas}} > \Delta t_{\text{que recibe el medio ambiente}} \quad (1)$$

Utilicemos, a continuación, la fórmula de la entropía con incrementos finitos:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{-\Delta t}{T} \quad (2)$$

Al aplicar la relación (2), al gas y al ambiente, se tiene:

$$\Delta S_{\text{del gas}} = \frac{-\Delta t_{\text{que da el gas}}}{T} > 0$$

$$\Delta S \text{ del ambiente} = \frac{-\Delta t \text{ que recibe el ambiente}}{T} < 0$$

Aclaremos por qué se han expuesto los resultados  $> 0$  y  $< 0$ ; **el incremento de trabajo que da el gas es negativo, porque el gas “lo da” pero, como tiene delante el signo menos, la variación de su entropía es positiva; el incremento de trabajo que recibe el ambiente es positivo, porque “lo recibe” el medio ambiente pero, como tiene delante el signo menos, la variación de su entropía será negativa.** La variación de la entropía del conjunto, gas y ambiente, es igual a la suma de las 2 variaciones de entropías, o sea:

$$\begin{aligned} \Delta S \text{ conjunto} &= \Delta S \text{ del gas} + \Delta S \text{ del ambiente} = \\ &= \frac{-\Delta t \text{ del gas}}{T} + \frac{-\Delta t \text{ del ambiente}}{T} = \frac{-\Delta t \text{ del gas} - \Delta t \text{ del ambiente}}{T} > 0 \end{aligned}$$

y es mayor que cero debido a la relación (1); **de esta última expresión se deduce que la entropía del Universo aumenta cuando las expansiones son irreversibles e isotérmicas;** en contra de este concepto se puede exponer que en las compresiones ocurre al revés, porque el trabajo del gas es menor que el trabajo del ambiente; sin embargo la compresión no es posible, porque no es posible que un gas se comprima espontáneamente.

## MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 17.-** A presión constante,  $n$  moles de un gas son calentados, reversiblemente, desde la temperatura  $T_1$  a la temperatura  $T_2$ . Calcular en cuanto aumenta la entropía de los  $n$  moles en el caso de que la capacidad calorífica del gas,  $C_p$ , sea constante entre las dos temperaturas citadas.

Como  $C_p$  es la capacidad calorífica de 1 mol, la ecuación diferencial de la entropía para  $n$  moles será:

$$dS = \frac{n \cdot C_p \cdot dT}{T}$$

Al integrar esta ecuación diferencial, entre la situación inicial de temperatura  $T_1$  y la situación final de temperatura  $T_2$ , se tiene:

$$\int_1^2 dS = \Delta S = n \cdot C_p \cdot \int_1^2 \frac{dT}{T} = n \cdot C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

y esta fórmula relaciona las temperaturas de los gases con las variaciones que experimentan sus entropías a presión constante.

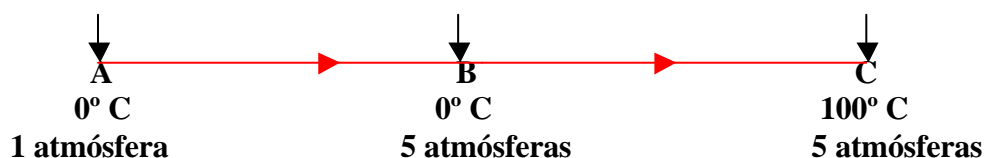
**Ejemplo 18.- Problema a resolver por el alumno.** A volumen constante, incrementemos reversiblemente la temperatura de  $n$  moles de un gas, pasando del valor  $T_1$  al valor  $T_2$ . Calcular la variación que experimenta la entropía del gas, suponiendo

que su capacidad calorífica a volumen constante,  $C_v$ , permanece fija entre las dos temperaturas citadas.

$$\text{Solución: } \Delta S = n \cdot C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**Ejemplo 19.-** 100 gramos de hidrógeno, en las condiciones normales de presión y de temperatura, se pasan reversiblemente a estas otras condiciones:  $100^\circ \text{C}$  y 5 atmósferas. Calcular la variación que experimenta la entropía del gas, suponiendo que su capacidad calorífica a presión constante,  $C_p = 6,7$ , no varía entre las temperaturas citadas.

Resolveremos el problema siguiendo las fases que indica este esquema:



A la fase AB **no** se le puede aplicar la ecuación diferencial de la entropía porque la presión no es constante; lo que es constante en esta fase es la temperatura y, cuando la temperatura es constante y la presión es variable se verifica (recuérdese del primer capítulo del texto):

$$dQ = V \cdot dP$$

y como  $V$  en función de  $P$  vale:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

tenemos:

$$dQ = n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dP}{P}$$

**Por otro lado, cuando la temperatura es constante la variación de la energía interna es, prácticamente, igual a cero, si se considera que el gas es casi ideal, o sea que se cumple la relación:**

$$dE = 0 = dQ + dt$$

o lo que es lo mismo:

$$dQ = - dt$$

por lo que deducimos:

$$- dt = n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dP}{P}$$

y, ¿por qué elegimos, para calcular la variación de la entropía, a la variación infinitesimal del trabajo en lugar de elegir a la variación infinitesimal del calor?, **muy fácil, porque al comprimir el gas, por ejemplo en un cilindro como los expuestos varias veces, lo que se realiza es un trabajo.** La variación infinitesimal de la entropía, teniendo en cuenta que la  $- dt$  es positiva porque el trabajo lo recibe el gas, será:

$$dS = \frac{dt}{T} = - \frac{n \cdot R \cdot T}{T} \cdot \frac{dP}{P} = - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P}$$

que es la ecuación diferencial que relaciona a las entropías con las presiones de los gases; integrémosla; n es igual a 50 moles porque el peso molecular del  $H_2$  es 2 y lo que comprimimos son 100 gramos de hidrógeno; R, en calorías, vale 1'987 ; la presión varía entre 1 atmósfera y 5 atmósferas; integremos:

$$\int dS = - 50 \cdot 1'987 \cdot \int_1^5 \frac{dP}{P} = - 160 \text{ calorías} \cdot \text{grado}^{-1}$$

siendo el resultado negativo porque, al comprimir el gas, disminuye la movilidad de sus moléculas.

Calculemos, a continuación, el valor de la variación de la entropía al efectuarse la fase B-C para la que, como la presión es constante, puede ser aplicada la ecuación diferencial de la entropía que, **para 50 moles, es:**

$$dS = \frac{50 \cdot C_p \cdot dT}{T} = 335 \cdot \frac{dT}{T}$$

que integraremos entre los límites de temperaturas 273 K y 373 K:

$$\int_B^C dS = \Delta S = 335 \cdot \int_{273}^{373} \frac{dT}{T} = 335 \cdot \ln \frac{373}{273} = 104'5 \text{ cal} \cdot \text{grado}^{-1}$$

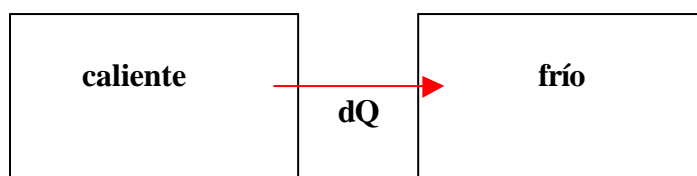
La variación total de la entropía será igual a la suma de la variación cuando se efectúa la fase A-B, más la variación cuando se efectúa la fase B-C, o sea:

$$\Delta S_{\text{total}} = - 160 + 104'5 = - 55'5 \text{ cal} \cdot \text{grado}^{-1}$$

**Ejemplo 20.-** Dos bloques de un mismo material pero a distintas temperaturas se ponen en contacto, enfriándose el bloque caliente y calentándose el bloque frío; ¿varía la entropía del conjunto de los 2 bloques?.

Designemos por  $T_c$  a la temperatura del bloque caliente en un momento determinado, y por  $T_f$  a la temperatura del bloque frío en el mismo momento determinado; lógicamente, siempre  $T_c > T_f$ .

En un tiempo de valor infinitesimal, a partir del momento determinado citado, pasarán  $dQ$  calorías del bloque caliente al bloque frío, según indica este esquema:





Como  $dQ$  es muy pequeño, las temperaturas se mantienen prácticamente en los valores  $T_c$  y  $T_f$ ; para el bloque caliente  $dQ$  es negativo, porque es un calor que lo pierde el bloque; para el bloque frío  $dQ$  es positivo, porque es un calor que lo gana ese bloque; las variaciones que experimentan las entropías de cada bloque, al pasar  $dQ$  calorías del bloque caliente al bloque frío, serán:

$$dS_c = \frac{-dQ}{T_c} \quad ; \quad dS_f = \frac{dQ}{T_f}$$

y la variación que experimenta la entropía del conjunto de los 2 bloques es igual a la suma de  $dS_c$  y de  $dS_f$  que, haciendo operaciones, queda así:

$$dS = dS_c + dS_f = \frac{dQ}{T_c \cdot T_f} \cdot (T_c - T_f) > 0 \quad (1)$$

y es mayor que cero, la expresión (1), porque siempre  $T_c$  es mayor que  $T_f$  y, por tanto, la  $dS$  es positiva; la pregunta del enunciado del problema se contesta diciendo que la entropía del conjunto de los 2 bloques aumenta.

La fórmula (1), con incrementos finitos, se convierte en esta otra fórmula:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_c \cdot T_f} \cdot (T_c - T_f) \quad (2)$$

que relaciona a las variaciones finitas de las entropías con las transmisiones finitas del calor; en la realidad el proceso bloque caliente-bloque frío es irreversible, realizándose mediante incrementos finitos como los de la igualdad (2), porque la temperatura del equilibrio se alcanza en un tiempo pequeño, por ejemplo en unas horas; al aplicar la expresión (2) a todas las transmisiones de calor del Universo, se deduce un concepto que apoya a la segunda ley de la Termodinámica: la entropía del Universo aumenta constantemente debido a las transmisiones irreversibles de calor que, espontáneamente, en el Universo se producen.

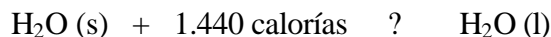
**Ejemplo 21.- Ejemplo a resolver por el alumno.** Ponemos en contacto 10 kilos y 5 kilos de un mismo metal, de capacidad calorífica igual a  $8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$  y de peso molecular igual a 54. Si el primer metal citado está a  $80^\circ \text{C}$  y el segundo metal está a  $20^\circ \text{C}$ , calcular la variación que se produce, en la entropía del conjunto, cuando se igualen sus temperaturas.

Este problema es igual que el anterior, sólo que con cifras; lo primero que hay que hacer, para “fijar” los límites de las integrales, es calcular la temperatura que tienen los 2 metales cuando se igualen sus temperaturas, aplicando el concepto de que el calor que pierde uno de los metales es igual al calor que gana el otro metal.

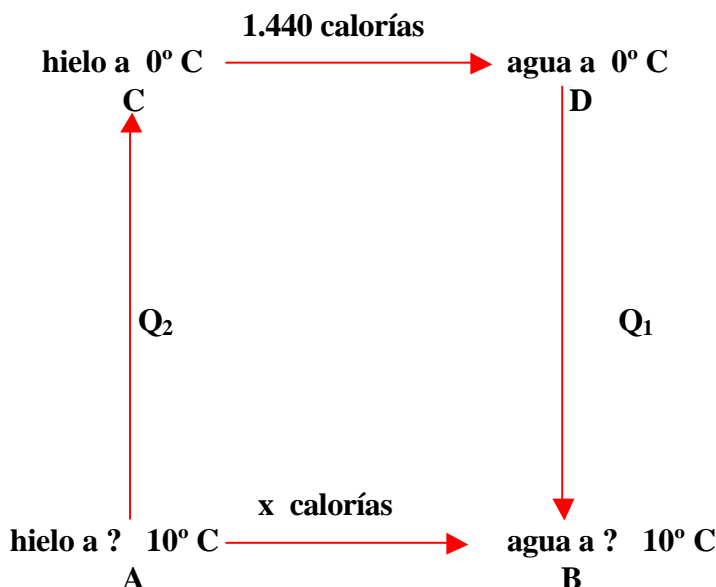
**Solución al problema:**  $\Delta S$  del conjunto =  $9,6 \text{ calorías} \cdot \text{grado}^{-1}$ .

**Ejemplo 22.-** La entalpía de fusión molar del hielo, a  $0^\circ \text{C}$ , es 1.440 calorías. Calcular la entalpía de fusión molar del hielo a  $? 10^\circ \text{C}$ , sabiendo que las capacidades caloríficas del agua y del hielo son, respectivamente, 18 y 9.

Decir entalpía de fusión es lo mismo que decir variación que experimenta la entalpía al fundirse; del enunciado del problema se deduce que, a  $0^\circ\text{C}$ , la reacción de fusión del hielo es:



y el problema pide esta misma reacción pero a  $? 10^\circ\text{C}$ ; para obtenerla aplicaremos la regla de la independencia del camino recorrido a los datos del siguiente esquema:



El camino A-B es lo que pide el ejercicio, y por eso se ha denominado con una  $x$ ; este camino, por la regla de la independencia del camino recorrido, será igual al camino A-C-D-B, del que ya conocemos el tramo C-D; calculemos los tramos A-C y D-B, designados en el esquema por  $Q_2$  y  $Q_1$ .

$Q_2$  es la cantidad de calor que se necesita para pasar 1 mol de hielo desde una temperatura a otra temperatura, que sabemos que es igual a la capacidad calorífica del hielo multiplicada por la diferencia de temperaturas, o sea:

$$Q_2 = 9 \cdot (0 - (? 10)) = 90 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

de la misma forma:

$$Q_1 = 18 \cdot (? 10 - 0) = ? 180 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Igualemos al camino A-B al camino A-C-D-B:

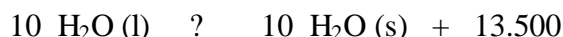
$$x = 90 + 1.440 - ? 180 = 1.350 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Ejemplo 23.-** Contando con los datos del ejemplo 22 se congelan, a  $? 10^\circ\text{C}$ , 10 moles de agua. Calcular la variación que se origina en la entropía del agua. El proceso tiene que ser realizado reversiblemente.

Se estima necesario aclarar el enunciado del problema; el agua se encuentra subenfriada a  $? 10^\circ\text{C}$ , y este agua a  $? 10^\circ\text{C}$  se transforma en hielo también a  $?$

10° C ; al realizarse la transformación varía la entropía del agua, siendo esta variación de la entropía lo que pide el problema.

De acuerdo con los datos del problema anterior, y como son 10 moles de agua los que se congelan, la reacción total de congelación puede expresarse así:



y como la temperatura es constante e igual a 263 K, la variación que se produce en la entropía podría ser:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{-13.500}{263} = -51'33 \text{ cal} \cdot \text{grado}^{-1}$$

**pero no es cierto**, porque el agua subenfriada a ? 10° C, en cuanto inicia la congelación, se congela instantáneamente, luego su proceso de congelación no sería reversible y el enunciado dice que el proceso tiene que ser realizado reversiblemente.

Para realizar el proceso reversiblemente tenemos que pasar el agua a ? 10° C a agua a 0° C; después el agua a 0° C se pasará a hielo a 0° C ; y, por último, el hielo a 0° C se pasará a hielo a ? 10° C ; para el primer paso y para el tercer paso, se aplicará y se integrará la ecuación diferencial de la entropía; para el segundo paso se aplicará la ecuación finita de la entropía. Lo que queda del problema va a ser resuelto por el alumno. Las capacidades caloríficas se citan en el ejemplo 22.

$$\text{Solución: } ?S = ? 49'38 \text{ calorías} \cdot \text{grado}^{-1}$$

**Ejemplo 24.- Problema a resolver por el alumno.** En un recipiente que contiene 10 litros de agua a 30° C, se introducen 100 gramos de hielo a ? 30° C. Supóngase que el recipiente ni cede ni toma calor. Deducir si el proceso es irreversible. Contar con los datos expuestos en el ejemplo 22.

El problema pregunta si es irreversible el proceso. Se sabe, según la segunda ley de la Termodinámica, que cuando un proceso es irreversible la variación de su entropía es positiva.

Hay que calcular las variaciones de las entropías del hielo y del agua, siendo necesario saber la temperatura del agua cuando el hielo se ha fundido (esta temperatura se averigua igualando las calorías que pierde el agua a las calorías que “gana” el hielo).

**Solución: ?S del conjunto = 4'14 calorías · grado<sup>-1</sup> y como la solución ha resultado positiva el proceso es irreversible.**

**Ejemplo 25.-** Un gas que puede considerarse ideal, se expande isotérmica y reversiblemente, pasando su volumen de 1 litro a 2 litros. Calcular la variación que experimenta la entropía del gas.

Como la expansión es isotérmica, la variación de la energía interna del gas es igual a cero, luego:

$$dQ = - dt$$

y sabemos que la variación infinitesimal del trabajo es igual a  $-P \cdot dV$ , por lo que:

$$dQ = P \cdot dV \quad (1)$$

En la igualdad (1) interesa sustituir  $P$  por su valor en función de  $V$ , porque la igualdad contiene al término  $dV$ ; si de la ley general del gas ideal despejamos  $P$  y sustituimos su valor en la igualdad (1) se tiene:

$$dQ = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

Bien, pues al sustituir este valor de  $dQ$  en la ecuación diferencial de la entropía, las temperaturas “se van”, quedando:

$$dS = n \cdot R \cdot \frac{dV}{V}$$

ecuación diferencial que se puede integrar entre los límites de los volúmenes, que son 1 y 2 litros; integremos:

$$\Delta S = n \cdot 1'987 \cdot \int_1^2 \frac{dV}{V} = n \cdot 1'987 \cdot \ln \frac{2}{1} = n \cdot 1'377 \text{ cal} \cdot \text{grado}^{-1}$$

Para conocer  $n$ , hay que conocer la temperatura y la presión iniciales.

**Ejemplo 26.-** ¿Cuánto varía la entropía del medio ambiente al producirse la expansión citada en el ejemplo anterior?.

Como la expansión se realiza de forma reversible, la variación que experimenta la entropía del conjunto gas-medio ambiente será igual a cero, de acuerdo con la segunda ley de la Termodinámica; quiere decirse que podemos establecer esta relación:

$$\Delta S_{\text{del conjunto}} = \Delta S_{\text{del gas}} + \Delta S_{\text{del medio ambiente}} = 0$$

de donde:

$$\Delta S_{\text{del medio ambiente}} = -1'377 \cdot n \text{ cal} \cdot \text{grado}^{-1}$$

**Ejemplo 27.-** Un gas, que puede considerarse ideal, se expande isotérmica e irreversiblemente, pasando su volumen de 1 litro a 2 litros. Calcular la variación que experimenta la entropía del gas.

Cuando se estudiaron las expansiones irreversibles se dedujo, para el trabajo realizado al producirse la expansión, la siguiente fórmula:

$$t = -P \cdot (V_2 - V_1) \quad (1)$$

en la que  $V_1$  es el volumen inicial del gas y  $V_2$  el volumen final.

Como en la fórmula (1)  $t$  es el trabajo realizado por el gas, también  $t$  es lo que varía el trabajo cuando se produce la expansión irreversible, o sea que se puede expresar con

el símbolo de la variación, es decir  $\Delta t$ ; también la diferencia  $V_2 - V_1$  se puede designar así:  $\Delta V$ ; quiere decirse que la fórmula (1) es la misma que esta otra:

$$\Delta t = - P \cdot \Delta V \quad (2)$$

Al despejar  $P$  en la ecuación general de los gases ideales (sabemos que interesa despejar y eliminar  $P$ , en lugar de  $V$ , porque la fórmula (2) contiene al término  $\Delta V$ ), la ecuación (2) queda de la forma que sigue:

$$\Delta t = - \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot \Delta V$$

Por otro lado, como la reacción es isotérmica se verifica:

$$dQ = - dt$$

que con incrementos finitos queda así:

$$\Delta Q = - \Delta t$$

Y de los datos anteriores deducimos esta fórmula de la variación finita de la entropía:

$$\Delta S = \frac{n \cdot R}{V} \cdot \Delta V \quad (3)$$

Téngase en cuenta que, en la fórmula (3),  $V$  es el volumen inicial del gas; **en todas las expresiones que contienen incrementos finitos, ó infinitesimales, los valores de los términos que no están incrementados corresponden a valores de la situación inicial**; o sea que  $V$  es igual a 1 litro y, además, la  $\Delta V$  es igual a  $2 - 1 = 1$ ; sustituyamos cifras en la fórmula (3):

$$\Delta S = \frac{n \cdot 1'987}{1} \cdot 1 = n \cdot 1'987 \text{ calorías} \cdot \text{grado}^{-1}$$

Comparando este resultado con el del ejemplo 25, puede afirmarse que la variación que experimenta la entropía es mayor cuando la expansión es irreversible que cuando la expansión es reversible, concepto que se demostró al estudiar las expansiones irreversibles.

**Ejemplo 28.-** Deducir una cifra límite de la variación que experimenta la entropía del medio ambiente, en el caso del ejemplo anterior.

Según la segunda ley de la Termodinámica, cuando las expansiones son irreversibles la variación de la  $S$  conjunta, gas y medio ambiente, es mayor que cero, o sea que se cumple la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{conjunta}} &= \Delta S_{\text{del gas}} + \Delta S_{\text{del medio ambiente}} = \\ &= 1'987 \cdot n + \Delta S_{\text{del medio ambiente}} > 0 \end{aligned}$$

de donde:

$$\Delta S_{\text{del medio ambiente}} > - 1'987 \cdot n \text{ cal.} \cdot \text{grado}^{-1}$$

La cifra límite que pide el enunciado del problema es  $-1'987 \cdot n$ ; la variación de la entropía del medio ambiente tendrá un valor superior a  $-1'987 \cdot n$ ; pudiera ser, por citar una cifra como ejemplo, igual a  $-1'8 \cdot n$  calorías  $\cdot$  grado $^{-1}$ .

Algunos científicos afirman que la entropía del medio ambiente, dado su enorme ámbito, no varía cuando se realizan procesos como el del ejemplo 27; aceptando esta afirmación, la variación de la entropía conjunta gas-medio ambiente tendría el siguiente valor:

$$\Delta S_{\text{conjunta}} = 1'987 \cdot n \text{ calorías} \cdot \text{grado}^{-1}$$

que, como es mayor que cero, está de acuerdo con la segunda ley de la Termodinámica.

**Ejemplo 29.- Problema a resolver por el alumno.** Un gas, considerado como ideal, supóngase que se contrae isotérmicamente y de forma irreversible pasando su volumen de 2 litros a 1 litro. Calcular la variación que experimenta la entropía del gas.

Solución:  $\Delta S = -0'9935 \cdot n$  calorías  $\cdot$  grado $^{-1}$

Repétimos: para conocer  $n$  hay que conocer la temperatura y la presión iniciales.

**Ejemplo 30.- Problema a resolver por el alumno.** Supongamos un cuerpo sólido, cuya masa es de 20 gramos y su peso molecular 50. Supóngase también que el cuerpo, que está a la temperatura de  $20^\circ$  C, es calentado y pasa del estado sólido al estado de vapor a  $200^\circ$  C. El calor de vaporización del cuerpo es  $2.000$  calorías  $\cdot$  mol $^{-1}$  y su capacidad calorífica es  $10$  calorías  $\cdot$  mol $^{-1}$   $\cdot$  grado $^{-1}$ . Calcular las variaciones que experimentan las entropías del cuerpo y del medio ambiente, cuando los 20 gramos del cuerpo a  $20^\circ$  C pasan del estado sólido al estado de vapor a la temperatura de  $200^\circ$  C. El proceso se realizará reversiblemente.

Téngase en cuenta que los moles son  $0'4$ .

Solución:  $\Delta S_{\text{del cuerpo}} = 3'61$  calorías  $\cdot$  grado $^{-1}$   
 $\Delta S_{\text{del ambiente}} = -3'61$  calorías  $\cdot$  grado $^{-1}$

**Ejemplo 31.- Problema a resolver por el alumno.** Si la capacidad calorífica de un gas, a presión constante, es  $C_p = 6$  calorías  $\cdot$  mol $^{-1}$   $\cdot$  grado $^{-1}$ , calcular la variación que experimenta la entropía de  $2'3$  moles del gas, al calentarlos reversiblemente desde la temperatura de  $30^\circ$  C hasta la temperatura de  $130^\circ$  C. Se supone que la capacidad calorífica no varía entre las temperaturas citadas.

Solución:  $\Delta S = 3'936$  calorías  $\cdot$  grado $^{-1}$

**Ejemplo 32.- Problema a resolver por el alumno.** La capacidad calorífica de un gas a volumen constante es  $C_v = 3$  calorías  $\cdot$  mol $^{-1}$   $\cdot$  grado $^{-1}$  y se supone que no varía entre los límites de temperatura que se van a citar. Incrementemos la temperatura del gas, reversiblemente, desde  $30^\circ$  C hasta  $130^\circ$  C. Calcular las variaciones que experimentan la entalpía y la entropía de  $2'3$  moles del gas si el volumen permanece constante.

Solución:  $\Delta H = 1.147$  calorías.  
 $\Delta S = 1'968$  calorías  $\cdot$  grado $^{-1}$

(ayuda: sustituir el producto  $P \cdot V$  de la fórmula de la variación infinitesimal de la entalpía por  $2'3 \cdot R \cdot T$ ).

**Ejemplo 33.-** Deducir la variación que experimenta la energía libre en el caso del ejemplo anterior.

La fórmula de la variación de la energía libre, con incrementos finitos y después de operar con la variación del producto de  $T \cdot S$ , es:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T + T \cdot \Delta S \quad (1)$$

De la igualdad (1) conocemos:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 1.147 \text{ calorías} \\ \Delta S &= 1'968 \text{ calorías} \cdot \text{grado}^{-1} \\ \Delta T &= 403 - 303 = 100 \text{ K} \\ T &= 303 \text{ K} \end{aligned}$$

y desconocemos  $S$ ; la temperatura  $T$  y la entropía  $S$ , de la fórmula (1), son las iniciales, porque en la fórmula (1) el término  $S \cdot \Delta T$  mide la influencia que, en la variación que experimenta la energía libre, tiene el producto de la entropía inicial multiplicada por el incremento de la temperatura, y el término  $T \cdot \Delta S$  mide la influencia que, en la variación que experimenta la energía libre, tiene el producto de la temperatura inicial multiplicada por el incremento de la entropía.

Veamos que sucede con la  $S$ , que es la entropía a 303 K; intentemos calcularla a partir de su ecuación diferencial:

$$S = \int dS = \int_0^{303} \frac{dQ}{T} = \int_0^{303} \frac{C_v \cdot dT}{T} \quad (2)$$

**bueno pues no se puede calcular**, y no se puede calcular porque las capacidades caloríficas varían con la temperatura, y varían de tal forma que para temperaturas próximas a los 0 K (como 10 K ó 20 K) las capacidades caloríficas tienen valores cercanos a cero (e incluso iguales a cero); en resumidas cuentas que, como  $C_v$  no es constante, la integral (2) no tiene posibilidad de ser resuelta.

Si el enunciado del problema dijera, concepto que no es muy absurdo, que para calcular la  $S$  los límites de la integral (2) pudieran ser 200 K y 303 K, entonces sí tendría solución el problema, pero como el enunciado no lo dice aquí damos por concluido el ejercicio.

**Ejemplo 34.-** El calor desprendido, por una reacción exotérmica, varía cuando varía la temperatura a la que se realiza la reacción; no obstante, va a suponerse que en esta reacción:



el calor desprendido, 67 kilocalorías, es el mismo a 300 K que a 350 K.

Mezclemos, a 300 K, 1 mol de CO con 0.5 moles de O<sub>2</sub>; las capacidades caloríficas de los gases CO y O<sub>2</sub>, a presión constante, son las dos iguales a 7 calorías · mol<sup>-1</sup> · grado<sup>-1</sup>; la capacidad calorífica del gas CO<sub>2</sub> es 9 calorías · mol<sup>-1</sup> · grado<sup>-1</sup>, también a presión constante; comienzan a reaccionar los gases CO y O<sub>2</sub>; calcular los moles de CO<sub>2</sub> generados cuando la temperatura de los gases se eleva a 350 K, admitiendo que el sistema no pierde calor.

Se deduce, del enunciado del problema, que la presión es constante; el volumen puede variar al producirse la reacción, pero este concepto no influye en el desarrollo del ejercicio.

Llamemos  $x$  a los moles de CO<sub>2</sub> que se han formado cuando se alcanzan los 350 K. Para formar estos  $x$  moles, han tenido que reaccionar  $x$  moles de CO y  $x/2$  moles de O<sub>2</sub>. En el sistema existirán, por tanto, al alcanzarse los 350 K, los siguientes moles:

$$\begin{aligned} & \text{de CO}_2 \quad x \text{ moles} \\ & \text{de CO} \quad 1 - x \text{ moles} \\ \text{de O}_2 \quad & \frac{1}{2} - \frac{x}{2} = \frac{1-x}{2} \text{ moles} \end{aligned}$$

Téngase en cuenta que, conforme están generándose moléculas de CO<sub>2</sub> se están calentando las moléculas de CO, de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub>.

Si al formarse 1 mol de CO<sub>2</sub> se desprenden 67 Kcal., al formarse  $x$  moles de CO<sub>2</sub> se desprenderán  $x \cdot 67$  Kcal., y esta cantidad de calor es la que hace que se eleve la temperatura de todos los gases desde 300 K hasta 350 K.

La cantidad de calor que necesita cada uno de los 3 gases, para elevar su temperatura en 50° C, es:

$$\begin{aligned} Q_{\text{CO}_2} &= 9 \cdot x \cdot 50 = 450 \cdot x \text{ calorías} \\ Q_{\text{CO}} &= 7 \cdot (1 - x) \cdot 50 = 350 \cdot (1 - x) \text{ calorías} \\ Q_{\text{O}_2} &= 175 \cdot (1 - x) \text{ calorías} \end{aligned}$$

Igualando la suma de estas 3 cantidades de calor, al calor desprendido por la reacción, o sea a  $67 \cdot x$  Kcal. = 67.000 ·  $x$  calorías, se consigue una ecuación de primer grado cuya solución es:

$$x = 7.83 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Obsérvese que para los 3 gases ha sido tomada como temperatura inicial la de 300 K, a pesar de que parte del gas CO<sub>2</sub> se genera, por ejemplo, a 340 K y, para el gas que se produce a esta temperatura, solamente son 10 grados los que le faltan para alcanzar los 350 K; por este motivo el problema necesita ser comprobado; vamos a hacerlo.

Supóngase que los gases comienzan a reaccionar; supóngase también que a los gases le quitamos el calor que se desprende por "culpa" de la reacción; supóngase también que se detiene la reacción cuando han reaccionado  $7.83 \cdot 10^{-3}$  moles de CO con  $0.5 \cdot 7.83 \cdot 10^{-3}$  moles de O<sub>2</sub>, produciéndose  $7.83 \cdot 10^{-3}$  moles de CO<sub>2</sub>, siendo la



temperatura de todos los gases 300 K, porque se ha estado quitando el calor que se ha estado desprendiendo.

Añadamos a estos moles de gases el calor desprendido cuando **se detiene la reacción**, que es:

$$Q = x \cdot 67.000 \text{ calorías} = 7'83 \cdot 10^{-3} \cdot 67.000 = 524'61 \text{ calorías} \quad (1)$$

con lo que la temperatura de los 3 gases aumentará desde el valor de 300 K al valor de T K recibiendo, cada uno de los 3 gases, las siguientes cantidades de calor:

$$Q_{\text{CO}} = 7 \cdot (1 - 7'83 \cdot 10^{-3}) \cdot (T - 300)$$

$$Q_{\text{O}_2} = 7 \cdot \frac{1 - 7'83 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (T - 300)$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 9 \cdot 7'83 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 300)$$

y al igualar la suma de estas 3 cantidades de calor al calor deducido en la igualdad (1) resulta una ecuación de primer grado (**interesa que el alumno efectúe las operaciones, ya que es muy conveniente tener “soltura” con las operaciones algebraicas**), cuyo resultado es:

$$T = 350 \text{ K}$$

demostrándose que el proceso que se ha utilizado, para resolver el problema, es correcto.

## **MEDIDAS ENERGÉTICAS ABSOLUTAS Y MEDIDAS ENERGÉTICAS ESTÁNDARES DE FORMACIÓN TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA**

Supóngase que tenemos 1 mol del gas  $\text{CO}_2$  a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de 0 K; a esta temperatura todas las moléculas del mol, y también sus átomos, sus electrones y sus núcleos, están totalmente quietos, inmóviles; debido a ello, la energía cinética, de todos los componentes del mol, es cero; sin embargo, no puede afirmarse que la energía potencial, de esos componentes del mol, sea cero a 0 K; quiere decirse que la energía interna del mol, aunque tenga un valor muy pequeño a 0 K, no puede afirmarse que sea igual a cero, y tampoco podrá hacerse esta afirmación para la entalpía y para la energía libre, dadas sus relaciones con la energía interna.

No obstante, hay una medida energética cuyo valor sí es cero a la temperatura de 0 K: la entropía; esta es, precisamente, la tercera ley de la Termodinámica, que dice así: **a la temperatura de 0 K, la entropía de todos los elementos y compuestos puros es cero**. La entropía es cero, a 0 K, porque a esta temperatura todas las moléculas, los átomos, los electrones y los núcleos que integran cualquier compuesto están totalmente quietos; recuérdese la relación que existe entre la entropía y la movilidad.

Si el mol de  $\text{CO}_2$  es calentado, desde la temperatura de 0 K, conservando la presión igual a 1 atmósfera, hasta la temperatura de 298 K, o sea a 25° C, cada medida energética experimenta un incremento de su valor, es decir, tanto la energía interna,

como la entalpía y como la energía libre pasan, de tener un valor que se supone muy pequeño, a tener un valor determinado; la entropía pasa, de tener un valor cero, a tener un valor determinado. **Estos valores de las medidas energéticas se denominan absolutos, aunque en el caso de la energía interna, o de la entalpía, o de la energía libre lo correcto es denominarlos así: variación que experimenta, la medida energética “que sea”, al pasar su temperatura desde 0 K a 298 K ;** no obstante, para que el alumno unifique conceptos, en el texto se denominarán absolutos a estos valores, aunque teniendo siempre en cuenta que sólo son exactas las cifras de la entropía; se distinguen, los valores absolutos, colocando un cero, a modo de exponente, en la nomenclatura de la medida energética; se distinguen de la siguiente forma:

**energía interna absoluta**  $E^0$

**entalpía absoluta**  $H^0$

**entropía absoluta**  $S^0$

**energía libre absoluta**  $G^0$

**Hay tablas de valores de las entropías absolutas;** más adelante se exponen algunos ejemplos; en esas tablas se suelen indicar los valores de las entropías absolutas de los elementos y de los compuestos químicos que están libres en la Naturaleza, aunque para los compuestos que no están libres en la Naturaleza, como por ejemplo el  $H_2SO_4$ , también, teóricamente, pueden ser enfriados a 0 K y posteriormente calculada su entropía absoluta.

Definamos otro concepto: **medidas energéticas estándares de formación.** Si 1 mol de una sustancia, a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de 298 K, es formado a partir de otro, u otros, elementos o compuestos, a la misma presión y a la misma temperatura citadas, la variación que experimenta cualquiera de las medidas energéticas al generarse el mol, energía interna, entalpía, entropía ó energía libre, se denomina estándar de formación. Caso de que la sustancia exista libre en la Naturaleza, sus medidas energéticas estándares de formación serán iguales a cero, concepto que es lógico porque si la sustancia ya está formada no hay que aportar, ó quitar, energía alguna para formarla.

**Las energías estándares de formación dependen de la naturaleza de los reaccionantes;** aclaramos este concepto con 3 ejemplos:

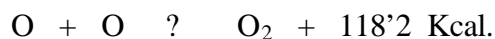
1<sup>er</sup> ejemplo: la entalpía estándar de formación del oxígeno,  $O_2$ , es cero, porque si el oxígeno ya está formado en la Naturaleza no necesita energía alguna para formarse.

2<sup>o</sup> ejemplo: si se descompone la molécula del oxígeno según la reacción:



la entalpía estándar de formación de 1 mol de átomos O, es decir de  $6'023 \cdot 10^{23}$  átomos de O, es  $59'1 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

3<sup>er</sup> ejemplo: si el oxígeno se forma a partir de la reacción:

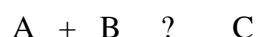


entonces el gas  $O_2$  ha sido formado, y su entalpía estándar de formación vale  $\Delta H_f^0 = 118'2 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Las medidas energéticas estándares de formación se distinguen colocando un cero, a modo de exponente, en la nomenclatura de la medida energética, además de una *f* minúscula (que es la letra inicial de la palabra formación) a modo de subíndice; se distinguen de la siguiente forma:

<b>energía interna estándar de formación</b>	$E_f^0$
<b>entalpía estándar de formación</b>	$H_f^0$
<b>entropía estándar de formación</b>	$S_f^0$
<b>energía libre estándar de formación</b>	$G_f^0$

Téngase siempre en cuenta que, cuando se citen valores estándares, han de cumplirse las condiciones expuestas antes: 1 mol, 1 atmósfera y 298 K. Supóngase que, en estas condiciones, reacciona 1 mol del compuesto A con 1 mol del compuesto B para formar 1 mol del compuesto C; se efectuaría la siguiente reacción:



Designemos por  $H_{fA}^0$ ,  $H_{fB}^0$  y  $H_{fC}^0$  a las entalpías estándares de formación, de cada uno de los 3 compuestos, a partir de sus elementos simples; si antes de ser realizada la reacción la entalpía del sistema era igual a  $H_{fA}^0 + H_{fB}^0$  y, después de realizada la reacción, la entalpía del sistema es  $H_{fC}^0$ , la variación que se ha producido, **en la entalpía del sistema**, al formarse el compuesto C, es la entalpía estándar de formación de C a partir de A y de B, y su valor será:

$$H_{fC}^0 - (H_{fA}^0 + H_{fB}^0)$$

Se exponen tablas que contienen medidas energéticas usuales:

**entalpías estándares de formación en  $\text{Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$  y a 298 K**

$H_2O$ (g) ? 57'8	$CO$ (g) ? 26'4
$H_2O$ (l) ? 68'3	$CO_2$ (g) ? 94'1
$SO_2$ (g) ? 70'9	$CaO$ (s) ? 151'8
$NH_3$ (g) ? 11'0	$CO_3Ca$ (s) ? 288'4
$C_2H_6$ (g) ? 20'2	$H$ (g) + 52'1
$C_2H_2$ (g) + 54'2	$O$ (g) + 59'1
$C$ (g) + 171'7	$N$ (g) + 112'5

Todos los compuestos de esta tabla están formados a partir de sus elementos simples; el átomo C gaseoso está formado a partir del átomo C sólido; los gases monoatómicos están formados a partir de sus moléculas.

**entropías absolutas en calorías · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> y a 298 K**

C (grafito) 1'4	S 7'6
Ca 10'0	CaO 9'5
H <sub>2</sub> 31'2	CH <sub>4</sub> 44'5
CO <sub>2</sub> 51'1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 54'8
SO <sub>2</sub> 59'4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 50'0
N <sub>2</sub> 45'7	NH <sub>3</sub> 46'0
O <sub>2</sub> 49'0	H <sub>2</sub> O (l) 16'7
HF 41'5	H <sub>2</sub> O (g) 45'1

**energías libres estándares de formación en Kcal. · mol<sup>-1</sup> y a 298 K**

H <sub>2</sub> O ? 54'6	CaO (s) ? 144'4
SO <sub>2</sub> (g) ? 71'8	CO <sub>3</sub> Ca (s) ? 269'8
NH <sub>3</sub> (g) ? 4'0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) ? 7'9
CO (g) ? 32'8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g) + 50'0
CO <sub>2</sub> (g) ? 94'3	C (g) + 160'8
H (g) + 48'6	O (g) + 55'0
N (g) + 81'5	Cl (g) + 25'2

Para los componentes de esta última tabla vale lo expuesto al final de la tabla de las entalpías estándares de formación.

## MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 35.-** Dada la reacción, en condiciones estándares:



calcular la entalpía estándar de formación y la entropía estándar de formación del gas CO<sub>2</sub>. Comparar la entropía estándar de formación con la entropía absoluta. Hágase uso de la tabla de las entropías absolutas acabada de exponer.

El ejercicio pide, en primer lugar, la entalpía estándar de formación del gas CO<sub>2</sub> a partir del C y del O<sub>2</sub>; se insiste en que si el gas CO<sub>2</sub> se formara a partir de CO y de O<sub>2</sub> su entalpía estándar de formación sería otra distinta a la que se va a calcular.

La ecuación diferencial de la entalpía, aplicada a la reacción del problema, es:

$$dH = dE + d(P \cdot V) = dE$$

porque tanto el volumen como la presión permanecen inalterables (el volumen del C, sólido, puede despreciarse).

La ecuación diferencial de la energía interna es:

$$dE = dQ + dt = dQ$$

porque no hay expansión ni contracción, ya que el volumen del gas  $\text{CO}_2$  es igual al volumen del gas  $\text{O}_2$ ; por tanto:

$$dH = dQ$$

Quiere decirse que la variación que experimenta la entalpía es igual a la variación del calor; como para formarse 1 mol del gas  $\text{CO}_2$  el sistema pierde 94 Kcal., lo que varía la entalpía con la reacción, que es la entalpía estándar de formación del gas  $\text{CO}_2$ , será:

$$H_f^0 = ? 94 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por lo que respecta a la entropía estándar de formación del gas  $\text{CO}_2$ , hagamos uso de las entropías absolutas expuestas en la tabla del capítulo anterior; de estas entropías absolutas:

$$\begin{aligned} S^0 \text{ del C (grafito)} &= 1'4 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ S^0 \text{ del O}_2 &= 49'0 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ S^0 \text{ del CO}_2 &= 51'1 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Antes de reaccionar el carbono con el oxígeno, la entropía absoluta del sistema es:

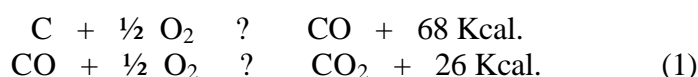
$$1'4 + 49'0 = 50'4 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

y después de la reacción la entropía absoluta pasa a tener el valor de  $51'1 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , luego lo que ha variado la entropía con la reacción, será igual a la diferencia entre las entropías absolutas después de la reacción y las entropías absolutas antes de la reacción, es decir igual a la diferencia:

$$S_f^0 = 51'1 - 50'4 = 0'7 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Si se compara el valor de la entropía estándar de formación, con el valor  $51'1$  de la entropía absoluta del gas  $\text{CO}_2$ , que es la última pregunta del problema, se comprueba que los valores son muy distintos; esto es lógico, porque la entropía absoluta se calcula partiendo de 1 mol del gas  $\text{CO}_2$  a la temperatura de 0 K para, posteriormente, calentar el mol hasta que **alcanza los 298 K; sin embargo, para calcular la entropía estándar de formación se parte de los reaccionantes a 298 K, no existiendo el aumento de la temperatura desde los 0 K.**

**Ejemplo 36.-** Dadas las reacciones en condiciones estándares:



calcular las entalpías estándares de formación del gas  $\text{CO}_2$ , a partir de  $\text{CO}$  y de  $\text{O}_2$  y a partir de  $\text{C}$  y de  $\text{O}_2$ .

Primero calculemos la entalpía estándar de formación del gas  $\text{CO}_2$  a partir de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ ; según la reacción (1), 1 mol de  $\text{CO}$  se une a 0'5 moles de  $\text{O}_2$  para generar 1 mol de  $\text{CO}_2$ , o sea que el volumen inicial de 1'5 moles se contrae al volumen de 1 mol y, por este motivo, el sistema "recibe" un trabajo con lo que la ecuación diferencial de la energía interna será:

$$dE = dQ + dt = dQ - P \cdot dV$$

Pasemos a la ecuación diferencial de la entalpía:

$$\begin{aligned} dH &= dE + d(P \cdot V) = dQ - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP = \\ &= dQ + V \cdot dP = dQ \end{aligned}$$

porque, como la presión es constante,  $dP$  es igual a cero; llegamos a la conclusión de que, aunque existan variaciones de volúmenes durante la reacción, siempre **la variación que experimenta la entalpía del sistema es igual a la variación del calor producido, ó absorbido, al efectuarse la reacción, con la condición de que la presión, del conjunto del sistema, sea constante.**

Bien, pues pasando la ecuación diferencial de la entalpía a molar (**que es lo mismo que integrar la ecuación diferencial**), se obtiene este resultado:

$$H_f^0 \text{ del gas } \text{CO}_2, \text{ a partir de } \text{CO} \text{ y de } \text{O}_2 = ? \quad 26 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La segunda parte del problema pide la entalpía estándar de formación del gas  $\text{CO}_2$  a partir del  $\text{C}$  y del  $\text{O}_2$ ; de la primera reacción del ejemplo deducimos:

$$H_f^0 \text{ del } \text{CO} \text{ a partir de } \text{C} \text{ y de } \text{O}_2 = ? \quad 68 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

y como la entalpía estándar de formación del gas  $\text{O}_2$  es igual a cero, porque el oxígeno ya está formado en la Naturaleza (**lo mismo sucede con la entalpía estándar de formación del sólido C**), de la reacción (1) se puede establecer:

$$\begin{aligned} H_f^0 \text{ del } \text{CO}_2 &= H_f^0 \text{ del } \text{CO} - 26 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &= ? \quad 68 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} - 26 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} = ? \quad 94 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**También se consigue este mismo resultado si se suman las 2 reacciones que cita el enunciado, porque al sumarlas "sale" lo que sigue:**

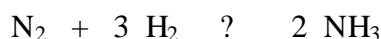


pudiendo considerarse a la reacción (2) como el "camino" directo, y **que las operaciones anteriores implican un cálculo de la entalpía a través del gas CO**; son 2 "caminos" distintos, pero el calor desprendido es el mismo en los 2 casos; en efecto es así, y existe una regla, que se denomina **regla de la constancia del calor**, que dice que el calor desprendido, ó absorbido, al obtener un producto a partir de unos mismos reaccionantes, es independiente del "camino" recorrido. **Esta regla también se llama ley de Hess.**

**Ejemplo 37.- Problema a resolver por el alumno.** Tenemos 90 gramos del gas NO a 0 K y a 1 atmósfera de presión. Al calentar estos gramos hasta la temperatura de 298 K, sin variar la presión, se le ha medido una variación de la entropía igual a  $150 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ , y una variación de la entalpía igual a 63.000 calorías. Calcular la entropía absoluta y la entalpía absoluta **aproximada** del gas NO.

Solución:  $S^0 = 50 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $H^0 \sim 21 \text{ kilocalorías} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Ejemplo 38.- Problema a resolver por el alumno.** Calcular el calor desprendido al producir 500 kilos de amoníaco, según la reacción:



a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de 700 K, sabiendo que la entalpía estándar de formación del amoníaco, a partir del hidrógeno y del nitrógeno, es igual a  $? 11'0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  y **suponiendo** que las capacidades caloríficas de los 3 gases, a presión constante, no varían al variar la temperatura y que son:

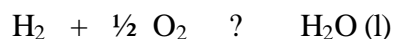
$$\begin{aligned} C_p \text{ del H}_2 &= 7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ C_p \text{ del N}_2 &= 6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ C_p \text{ del NH}_3 &= 8'6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**Solución: Q = 381.474 kilocalorías.**

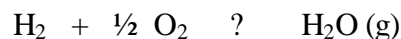
**Ejemplo 39.-** Conociendo la energía libre estándar de formación del agua-vapor, a partir de los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , y la energía libre estándar de formación del agua-líquida, a partir de los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , calcular la energía libre estándar de formación de la reacción:



Las 2 energías libres estándares de formación que se conocen son, la de esta reacción:



que es  $G_f^0 = ? 63 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y la de esta otra reacción:



que es  $G_f^0 = ? 55 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Lo que varía la energía libre, en condiciones estándares, al producirse la reacción (1), será igual a la G del producto menos la G del reaccionante, por lo que podemos establecer la siguiente igualdad:

$$\text{la } G_f^0 \text{ del H}_2\text{O (g), a partir del H}_2\text{O (l)} = ? 55 ? (? 63) = 8 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

De esta última expresión puede deducirse esta otra expresión:

$$\text{la } G_f^0 \text{ del H}_2\text{O (l), a partir del H}_2\text{O (g)} = -8 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Ejemplo 40.-** Calcular la entropía estándar de formación del gas CO, a partir del C y del O<sub>2</sub>, sabiendo que su entalpía estándar de formación es  $-26'4 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$  y que su energía libre estándar de formación es  $-32'8 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Como se está estudiando un caso de condiciones estándares, la temperatura es constante e igual a 298 K, luego la ecuación de la energía libre con incrementos finitos es:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

Aplicando la fórmula (1) a las condiciones estándares (1 mol, 1 atmósfera y 298 K) queda de esta forma:

$$G_f^0 = H_f^0 - T \cdot S_f^0$$

en la que al sustituir las cifras conocidas se tiene:

$$-32'8 = -26'4 - 298 \cdot S_f^0$$

de donde:

$$S_f^0 = 21'5 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$$

**Ejemplo 41.-** ¿Por qué las energías libres estándares de formación de los átomos gaseosos son positivas?.

En efecto así es, y se exponen 2 ejemplos:

$$\text{la } G_f^0 \text{ del O, a partir del O}_2 = 55'0 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{la } G_f^0 \text{ del C gas, a partir del C sólido} = 160'8 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se explica este concepto porque las reacciones de formación de los átomos gaseosos son endotérmicas; de esta forma:

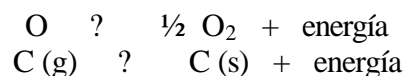


Al definir la energía libre se expuso que las reacciones, cuando tienden hacia un equilibrio, lo hacen en el sentido de “buscar” la mínima entalpía y la máxima entropía y que, en estas condiciones, la  $\Delta G$  es menor que cero; mínima entalpía implica reacción exotérmica.

Dado que las reacciones (1) son endotérmicas, con ellas ocurrirá lo contrario, siendo su  $\Delta G$  mayor que cero.



Interesa aclarar que las reacciones exotérmicas se suelen efectuar espontáneamente; las reacciones endotérmicas no se suelen efectuar espontáneamente, o sea que las reacciones (1) no se efectuarán espontáneamente; las que sí se efectuarían espontáneamente serían las reacciones inversas de las (1), es decir las que siguen:



**Ejemplo 42.-** Si la entropía estándar de formación del óxido de calcio, a partir del calcio y del oxígeno, es  $? 24'9 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , ¿cuál es la entropía absoluta del óxido de calcio, CaO?. Hágase uso de la “tabla” de las entropías absolutas.

La reacción de formación del óxido de calcio, a partir del calcio y del oxígeno, es:



**Antes de producirse la reacción (1) contamos con 1 mol de calcio y con 0'5 moles de oxígeno, cuyas entropías absolutas, de acuerdo con la “tabla” de entropías absolutas, suman:**

$$S^0 \text{ del Ca} + S^0 \text{ de } \frac{1}{2} \text{O}_2 = 10 + \frac{49}{2} = 34'5 \text{ cal.} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Después de producirse la reacción (1) contamos con 1 mol de CaO, con una nueva entropía absoluta, que es la que pide el problema; llamémosla  $x$ .

Como la entropía estándar de formación del CaO, a partir del calcio y del oxígeno según expresa la reacción (1), es igual a la entropía absoluta del producto menos las entropías absolutas de los reaccionantes, podemos establecer:

$$? 24'9 = x - ? 34'5$$

de donde:

$$x = 9'6 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

El resultado tiene signo positivo; todas las entropías absolutas son positivas.

**Ejemplo 43.-** Calcular la energía libre estándar de formación del óxido cálcico, según la reacción en condiciones estándares que sigue:



haciendo uso de la “tabla” de las entropías absolutas.

Las 55 kilocalorías se desprenden en condiciones estándares, luego la entalpía estándar de formación del CaO, a partir del Ca y del O<sub>2</sub> es  $? 55 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Teniendo en cuenta que la temperatura es fija, 298 K, la ecuación diferencial de la energía libre es:

$$dG = dH - 298 \cdot dS$$

que integrada, y para las condiciones estándares de formación, queda así:

$$G_f^0 = H_f^0 - 298 \cdot S_f^0 \quad (1)$$

Para la calcular la entropía estándar de formación, que es lo único que se necesita para poder aplicar la igualdad (1), restaremos a la entropía absoluta del producto las entropías absolutas de los reaccionantes, y estas entropías absolutas están incluidas en la “tabla” de las entropías absolutas; hagamos la operación acabada de indicar:

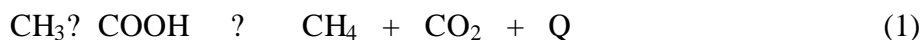
$$S_f^0 = 9'5 + 10 + 49/2 = 25 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Se insiste, porque es fundamental, en que las condiciones estándares implican estas condiciones: 1 mol, 1 atmósfera y 298 K.

Sustituyendo las cifras conocidas en la ecuación (1), después de pasar el valor de la entropía estándar de formación a kilocalorías, se tiene:

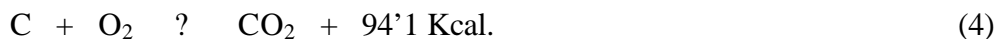
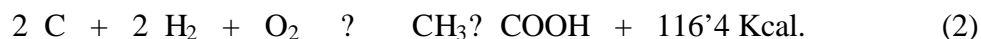
$$G_f^0 = 55 - 298 \cdot (0'025) = 47'55 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Ejemplo 44.-** Sabiendo que la entalpía estándar de formación del ácido acético, a partir de C, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, es -116'4 Kcal. · mol<sup>-1</sup>, calcular la entalpía estándar de formación de esta reacción:

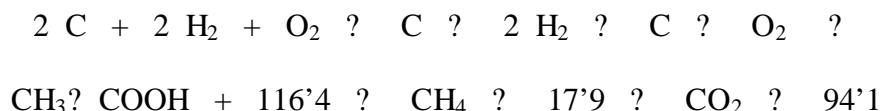


conociendo la entalpía estándar de formación del CH<sub>4</sub>, a partir de C y de H<sub>2</sub>, que es -17'9 Kcal. · mol<sup>-1</sup> y, también, conociendo la entalpía estándar de formación del CO<sub>2</sub>, a partir de C y de O<sub>2</sub>, que es -94'1 Kcal. · mol<sup>-1</sup>.

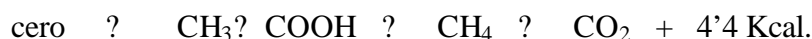
Como la presión es constante, lo que pide el problema es el término Q de la reacción (1). Las reacciones que cita el enunciado son:



Restando, a la reacción (2), las reacciones (3) y (4) se obtiene lo que sigue:



o lo que es lo mismo:



de donde:



de donde:



Quiere decirse que la entalpía estándar de formación del conjunto de moles  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ , a partir del ácido acético, es:

$$H_f^0 = 44 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Muy importante: se ha operado con las reacciones como si fueran igualdades algebraicas; es correcto hacer lo que se ha hecho.**

**Ejemplo 45.- Problema a resolver por el estudiante.** Conocidas la entalpía estándar de formación del ozono ( $\text{O}_3$ ) a partir del oxígeno,  $34 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y las entropías absolutas del ozono,  $56.8 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , y del oxígeno,  $49 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , calcular la energía libre estándar de formación del ozono a partir del oxígeno.

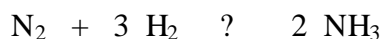
Solución:  $G_f^0 = 39 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Ejemplo 46.-** Vamos a suponer que entre las temperaturas de 298 K y 700 K las capacidades caloríficas, a presión constante, de los gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$  no varían (**por supuesto que varían, pero consideremos que no varían**), y que son iguales, respectivamente, a 6.9, 6.9 y 8.6. Calcular la entropía de formación del gas  $\text{NH}_3$  a 700 K que, lógicamente, no será estándar. Hágase uso de la “tabla” de entropías absolutas.

De las “tablas” de las entropías absolutas sabemos que:

$$\begin{aligned} S^0 \text{ del gas } \text{NH}_3 &= 46.0 \\ S^0 \text{ del gas } \text{H}_2 &= 31.2 \\ S^0 \text{ del gas } \text{N}_2 &= 45.7 \end{aligned}$$

todas ellas en  $\text{calorías} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  y a 298 K ; si la reacción de formación del amoníaco, para evitar números fraccionarios, la exponemos así:



la entropía de formación de 2 moles de amoníaco, a partir de los gases  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , será:

$$S_f = 2 \cdot 46 - 45.7 - 3 \cdot 31.2 = -47.3 \text{ calorías} \cdot \text{K}^{-1}$$

y la estándar, que es la correspondiente a 1 mol, será la mitad, o sea:

$$S_f^0 = -23.65 \text{ cal.} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bien, pues vamos a calcular en cuanto aumenta la entropía de cada uno de los 3 gases, cuando la temperatura se eleva a los 700 K y para ello aplicaremos la ecuación diferencial de la entropía, que habrá que integrar entre la temperatura de 298 K y la

temperatura de 700 K; la ecuación diferencial que hay que integrar, y para cada uno de los 3 gases, es:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p \cdot dT}{T} = C_p \cdot \frac{dT}{T} \quad (1)$$

Al aplicar la ecuación diferencial (1) al gas  $N_2$ , se tiene:

$$\Delta S_{298}^{700} = \int_{298}^{700} dS = 6.9 \cdot \int_{298}^{700} \frac{dT}{T} = 6.9 \cdot \ln \frac{700}{298} = 5.89 \text{ cal.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

luego la entropía “absoluta” del gas  $N_2$  a la temperatura de 700 K, será igual a su verdadera entropía absoluta **más 5'89**, o sea  $45.7 + 5.89 = 51.59$ .

El incremento de entropía del gas  $H_2$ , al pasar el gas de la temperatura de 298 K a la temperatura de 700 K, es el mismo que el del gas  $N_2$  porque los 2 gases cuentan con las mismas capacidades caloríficas, luego la entropía “absoluta” del gas  $H_2$  a 700 K será igual a  $31.2 + 5.89 = 37.09$ .

Por último queda el gas  $NH_3$ ; el cálculo de su incremento de entropía entre las temperaturas de 298 K y 700 K, es el mismo que el del gas  $N_2$  pero poniendo 8'6, que es su capacidad calorífica, en lugar de 6'9; el resultado es 7'34, luego la entropía “absoluta” del gas  $NH_3$  a 700 K será igual a  $46.0 + 7.34 = 53.34$ .

Igual que se hizo antes y para trabajar con números enteros, vamos a calcular la entropía de formación de 2 moles del gas  $NH_3$  a la temperatura de 700 K; la denominaremos  $S_f$ , sin el cero a modo de exponente, porque no es la estándar ya que la temperatura no es de 298 K; calculémosla:

$$S_f = 2 \cdot 53.34 + 51.59 + 3 \cdot 37.09 = 56.18 \text{ cal.} \cdot \text{K}^{-1}$$

**y para 1 mol será la mitad, o sea:**

$$S_f = 28.09 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**Ejemplo 47.- Problema a resolver por el alumno.** Calcular la entalpía de formación del gas  $CO_2$  a 400 K, según la reacción:

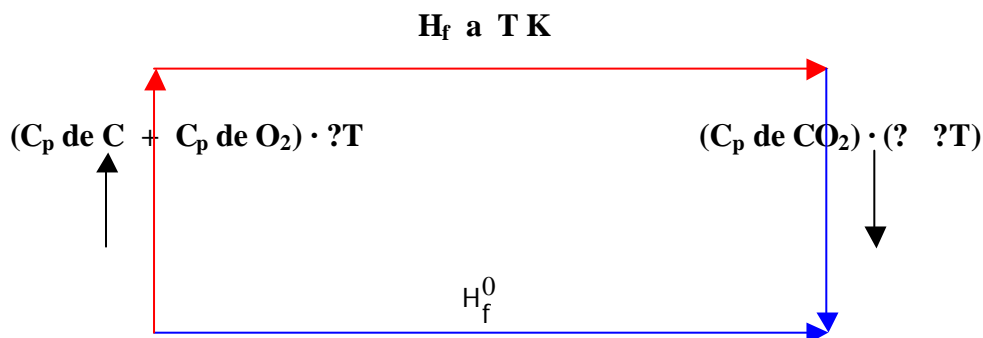


conociendo la entalpía estándar de formación del gas  $CO_2$ , a partir de C y de  $O_2$ , que es igual a  $-94 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y suponiendo que las capacidades caloríficas a presión constante, de los componentes de la reacción C,  $O_2$  y  $CO_2$ , no varían entre las temperaturas de 298 K y 400 K y que son, respectivamente, 3, 7 y 9.

$$\text{Solución: } H_f \text{ a } 400 \text{ K} = -94.1 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se ha concluido el problema, pero vamos a continuar para deducir una interesante fórmula; suponemos que para resolver el problema el alumno ha hecho uso de la **regla de la independencia del camino recorrido**, y se va a exponer el esquema de esta **regla**

designando a la diferencia de las temperaturas por  $\Delta T$ , y a la capacidad calorífica del carbono por  $C_p$ , aunque sea un sólido; se expone el esquema:



De acuerdo con este esquema, y aplicando la regla de la independencia del camino recorrido, se tiene:

$$H_f^0 = (C_p \text{ de C} + C_p \text{ de O}_2) \cdot \Delta T + H_f \text{ a T K} + (C_p \text{ de CO}_2) \cdot (-\Delta T)$$

o lo que es lo mismo:

$$H_f \text{ a T K} = H_f^0 + \Delta T \cdot (C_p \text{ de CO}_2 - C_p \text{ de C} - C_p \text{ de O}_2)$$

o lo que es lo mismo:

$$H_f \text{ a T K} = H_f^0 + \Delta T \cdot (C_p \text{ de los productos} - C_p \text{ de los reaccionantes}) \quad (1)$$

Quiere decirse que **la entalpía de formación, a cualquier temperatura, es igual a la entalpía de formación estándar más la diferencia de temperaturas multiplicada (multiplicada la diferencia de temperaturas) por la diferencia entre las capacidades caloríficas de los productos y las capacidades caloríficas de los reaccionantes, pero, ojo, siempre que las diferencias de temperaturas no sean grandes, para que las capacidades caloríficas puedan considerarse que no varían.**

Supóngase que estamos a la temperatura de 298 K, y que a partir de 298 K se aumenta la temperatura en una cantidad infinitesimal,  $dT$ ; la entalpía estándar de formación (que es la entalpía de formación a 298 K) también aumentará en una cantidad infinitesimal,  $dH$ , y la igualdad anterior quedará así:

$$H_f^0 + dH = H_f^0 + dT \cdot (C_p \text{ productos} - C_p \text{ reaccionantes})$$

de donde:

$$dH = dT \cdot (C_p \text{ productos} - C_p \text{ reaccionantes})$$

y si a la diferencia  $C_p \text{ productos} - C_p \text{ reaccionantes}$ , que es la variación de capacidades caloríficas al producirse la reacción, se la designa por  $\Delta C_p$ , la última igualdad queda así:

$$dH = dT \cdot \Delta C_p$$

que es una igualdad que ya se dedujo, aplicando razonamientos distintos, en el capítulo “medidas energéticas de un compuesto y de una reacción”.

Por otro lado, y contando con la nomenclatura  $\Delta C_p$ , la igualdad (1) también admite esta expresión:

$$H_f = H_f^0 + \Delta C_p \cdot \Delta T \quad (2)$$

pero, **no nos cansamos de repetirlo**, la ecuación (2) sólo puede aplicarse cuando las diferencias de temperaturas sean pequeñas, **porque las capacidades caloríficas varían al variar las temperaturas**; este concepto se explica claramente en el ejemplo que sigue.

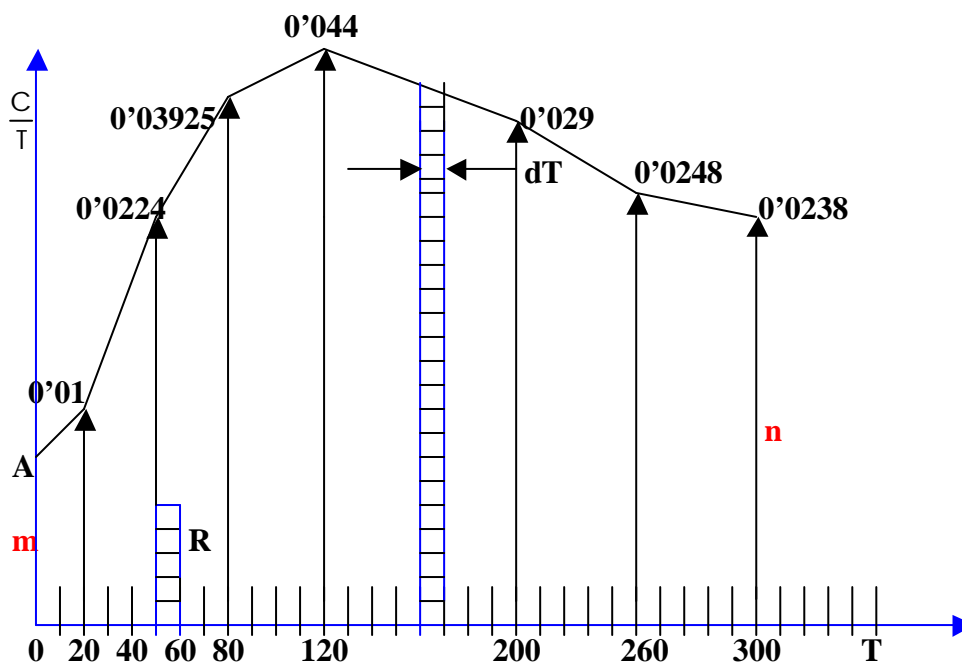
**Ejemplo 48.-** Se va a explicar como se calculan las entropías absolutas. Las capacidades caloríficas del oro, a distintas temperaturas Kelvin, son las que se relacionan:

**temperaturas    capacidades caloríficas**

20	0'20
50	1'12
80	3'14
120	5'29
200	5'8
250	6'2
298	7'1

Calcular la entropía absoluta del oro.

Trazaremos el gráfico que sigue:



en el que en el eje de las abscisas se han representado los distintos valores de  $T$ , tomando como unidad 10 grados; en el eje de las ordenadas se han representado, a

escala muy ampliada, los distintos valores de  $\frac{C, \text{ capacidad}}{T}$  correspondientes a cada valor de  $T$ ; para la temperatura de 298 K, en el gráfico se ha adoptado la temperatura de 300 K que es, prácticamente, la misma.

Uniendo los puntos que indican las distintas flechas se obtiene una curva pero, como son pocos los puntos que cita el enunciado, hemos preferido unir los puntos mediante rectas; con más cantidad de puntos se consigue más claramente la curva; la figura señalada con rayas horizontales en el gráfico, de base infinitesimal  $dT$  (en el gráfico, la magnitud de  $dT$  se ha representado finita para poder “verla”) y altura  $\frac{C}{T}$  es prácticamente un rectángulo de área:

$$dT \cdot \frac{C}{T}$$

y si se suman los infinitos rectángulos que se pueden formar dentro del área comprendida entre la “curva”, el eje de las temperaturas y los extremos verticales  $m$  y  $n$ , que es lo mismo que si se calcula esta integral:

$$\int_0^{298} dT \cdot \frac{C}{T} = S^0$$

**se consigue la entropía absoluta.**

Se ha dicho **si se suman los infinitos rectángulos; ¿quien suma infinitos rectángulos?, nadie;** lo que hay que hacer para calcular la entropía absoluta es sumar rectángulos como el  $R$ , cosa que si es posible; **el rectángulo  $R$  indicado en el gráfico tiene una base de valor 10 y una altura de valor 0'005, luego su área es 0'05 ; al sumar todos los rectángulos iguales al  $R$  comprendidos entre la “curva”, el eje de las  $T$  y las rectas  $m$  y  $n$ , se consigue un valor aproximado de la entropía absoluta del oro.**

Esta es la manera de averiguar las entropías absolutas; es muy laboriosa.

**Ejemplo 49.- Problema a resolver por el alumno.** Dada la reacción exotérmica, entre gases a 1 atmósfera de presión y 298 K de temperatura, siguiente:



calcular las entalpías de formación de 3 moles de  $C$  y de 1 mol de  $D$  a 300 K, 350 K, 400 K, 450 K y 500 K, conociendo las capacidades caloríficas de los 4 componentes de la reacción,  $A, B, C$  y  $D$  que son, respectivamente, 10, 12, 9 y 11 calorías  $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  y suponiendo que, estas capacidades, no varían entre las temperaturas citadas.

Solución:

$$\begin{aligned} H_f \text{ a } 300 \text{ K} &= ? \quad 39'988 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} \\ H_f \text{ a } 350 \text{ K} &= ? \quad 39'688 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} \\ H_f \text{ a } 400 \text{ K} &= ? \quad 39'388 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_f \text{ a } 450 \text{ K} &= ? \quad 39'088 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ H_f \text{ a } 500 \text{ K} &= ? \quad 38'788 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

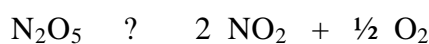
## RELACIONES ENTRE LAS MEDIDAS ENERGÉTICAS Y LAS CONSTANTES DE LOS EQUILIBRIOS

Cuando unos gases reaccionan para producir otros gases, puede existir **aumento de volumen, invariabilidad de volumen ó disminución de volumen**; se va demostrar que, si se mantienen constantes la presión total y la temperatura, **en los 3 casos**, las variaciones de las entalpías y de las energías libres, **para cada gas, no para el conjunto de los gases**, tienen las mismas fórmulas, y que son:

$$\begin{aligned} dH &= dQ + V \cdot dP \\ dG &= - V \cdot dP \end{aligned}$$

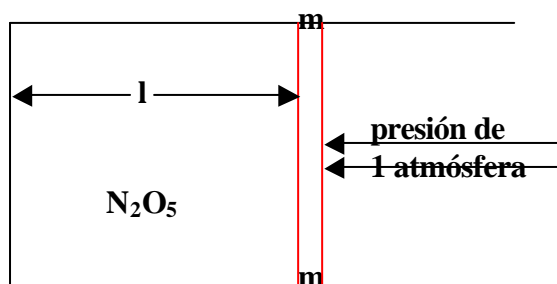
Para facilitar las explicaciones se va a suponer que la presión total es la atmosférica y que la temperatura es de 298 K; no obstante, las fórmulas son válidas para cualesquiera otras condiciones de presión total y de temperatura, siempre que se mantengan constantes.

Analícemos en primer lugar el **aumento de volumen**; aún cuando el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  sea inestable descomponiéndose que relativa facilidad, se va suponer que se descompone lentamente y así:



reacción mediante la cual 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_5$  se convierte en 2 moles de  $\text{NO}_2$  y en 0'5 moles de  $\text{O}_2$ , lo que significa aumento de volumen.

El gas inicial va a estar contenido dentro de un cilindro, como indica esta figura:

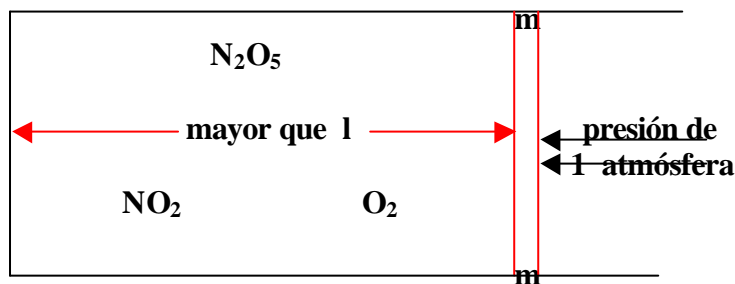


Cuando el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  comienza a disociarse, su presión comenzará a disminuir; será inferior a 1 atmósfera, que era su presión inicial antes de disociarse. Los gases  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$ , que inicialmente tenían una presión igual a cero, comienzan a existir y a tener su presión. En todo momento, la suma de las presiones parciales, de los 3 gases, tiene que ser igual a la presión atmosférica, cumpliéndose la relación:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atmósfera}$$

Una posición intermedia, del émbolo m-m, puede ser la siguiente:





Continúa disociándose el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$ , hasta que la disociación llega a ser total. Cuando el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$  ha desaparecido, por haberse disociado totalmente, en el cilindro solo existen los gases  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$ , y la suma de sus presiones parciales tiene que cumplir la relación:

$$P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atmósfera}$$

Veamos, para este **primer caso**, cuales son **para cada gas** las ecuaciones diferenciales de la entalpía y de la energía libre; comencemos por la ecuación diferencial de la energía interna:

$$dE = dQ + dt$$

que, como  $dt = ? P \cdot dV$ , la ecuación diferencial de la energía interna, **para cada gas**, es:

$$dE = dQ ? P \cdot dV$$

Desarrollemos seguidamente las ecuaciones diferenciales de la entalpía y de la energía libre:

$$dH = dE + d(P \cdot V) = dE + P \cdot dV + V \cdot dP$$

$$dG = dH ? d(T \cdot S) = dH ? T \cdot dS ? S \cdot dT$$

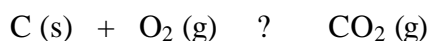
Téngase en cuenta que  $dT = 0$ , porque la temperatura es constante e igual a 298 K;  $dP$  no es igual a cero, porque  $P$  no es la presión atmosférica, ya que  $P$  es la presión parcial del gas del que se quiere hallar la fórmula de la variación infinitesimal de su entalpía y la fórmula de la variación infinitesimal de su energía libre (por ejemplo, la presión del gas  $\text{NO}_2$ );  $dV$  es positivo, porque como el volumen aumenta los incrementos  $dV$  son positivos; teniendo en cuenta estos conceptos y sustituyendo en la ecuación diferencial de la entalpía  $dE$  por su valor, se tiene:

$$dH = dQ ? P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP = dQ + V \cdot dP$$

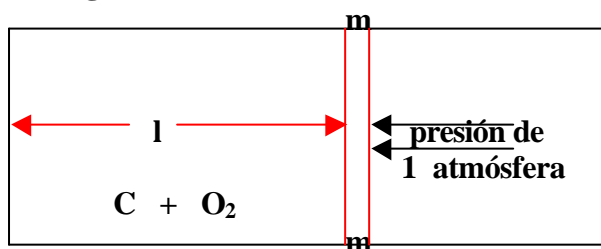
$$dG = dH ? T \cdot dS = dQ + V \cdot dP ? T \cdot dS = V \cdot dP$$

porque  $dQ = T \cdot dS$ , quedando demostradas las fórmulas de  $dH$  y de  $dG$  para el **primer caso**.

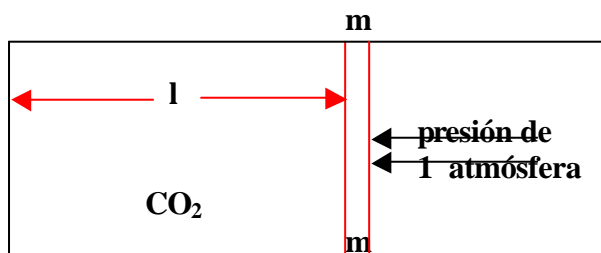
**Analícemos el segundo caso, cuando existe invariabilidad de volumen.** Supongamos la reacción molar, realizada reversiblemente, o sea lentamente, siguiente:



Si el carbono y el oxígeno, antes de reaccionar, están contenidos en el cilindro representado por esta figura:



después de reaccionar, la situación del émbolo  $m$  es la que indica esta otra figura:



Quiere decirse que el émbolo no ha cambiado de posición ya que, al despreciarse el volumen del C sólido, el volumen que ocupa 1 mol del  $O_2$ , en la posición inicial, es igual al volumen ocupado por 1 mol del  $CO_2$  en la posición final; recuérdese que  $P$  no es la presión atmosférica;  $P$  es la presión parcial del gas  $O_2$  o la presión parcial del gas  $CO_2$ , que es lo mismo que decir que  $dP$  no es igual a cero.

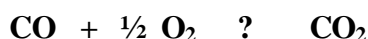
Como no existe trabajo, porque el émbolo no se desplaza,  $dE = dQ$ ; también, por esta misma razón,  $dV = 0$ ; dado que la temperatura es constante,  $dT = 0$ . Teniendo en cuenta estos datos, planteemos las ecuaciones diferenciales de la entalpía y de la energía libre:

$$dH = dE + P \cdot dV + V \cdot dP = dQ + V \cdot dP$$

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT = dQ + V \cdot dP - T \cdot dS = V \cdot dP$$

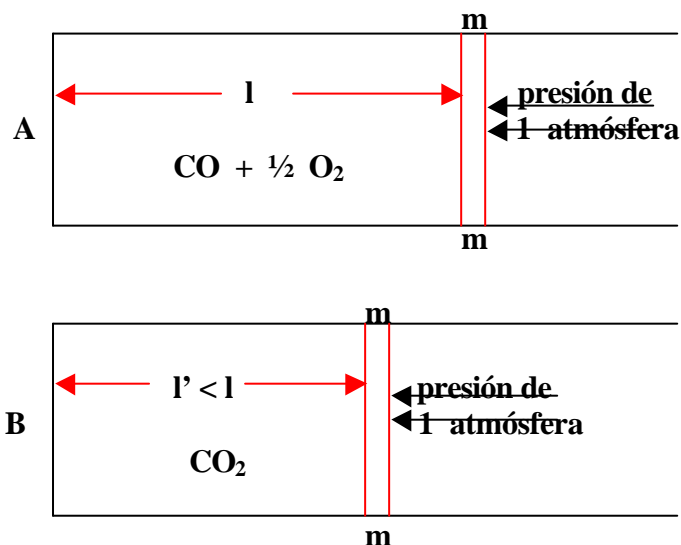
porque  $dQ = T \cdot dS$ , quedando demostradas las fórmulas de  $dH$  y de  $dG$  para el segundo caso.

**Pasemos al tercer caso**, cuando existe disminución del volumen. **La reacción, que se realizará reversiblemente y que también va a ser molar, es:**



Se advierte que los resultados son los mismos si la reacción es molar que si no es molar; se están analizando reacciones molares porque así se trabaja en condiciones estándares y, además, porque las explicaciones resultan más claras.

Introduzcamos los gases en un cilindro; la figura A expresa la situación inicial y la figura B la situación final:



Al efectuarse la reacción, el émbolo  $m$  se desplaza de derecha a izquierda ya que, en la situación A, dentro del cilindro hay  $1,5$  moles, y en la situación B solo hay  $1$  mol dentro del cilindro. En una situación intermedia, entre las 2 que representan las figuras A y B, con los 3 gases dentro del cilindro, siempre tiene que verificarse esta relación entre las presiones parciales:

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atmósfera}$$

**Dado que dentro del cilindro existe disminución de volumen,  $dV$  es negativo, y la expresión de la energía interna:**

$$dE = dQ + dt = dQ - P \cdot dV$$

**nos aclara que el trabajo, como lo recibe el gas, es positivo para el gas;** es positivo el trabajo para cualquiera de los gases contenidos en el cilindro.

Bien, sabemos que  $dT = 0$  y que  $dP$  no es igual a cero, porque  $P$  es la presión de uno de los 3 gases; expongamos las ecuaciones diferenciales de la entalpía y de la energía libre, sustituyendo en la ecuación diferencial de la entalpía  $dE$  por su valor:

$$dH = dQ - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP = dQ + V \cdot dP$$

$$dG = dQ + V \cdot dP - T \cdot dS = V \cdot dP$$

**porque  $dQ = T \cdot dS$ , quedando demostradas las fórmulas de  $dH$  y de  $dG$  para el tercer caso; se insiste en que estas fórmulas no son válidas para el conjunto de los gases; solamente son válidas para cada uno cualquiera de los gases del sistema.**

Para deducir una relación entre las energías libres y las constantes de los equilibrios, que es lo que se está "buscando", **emplearemos la fórmula de la energía libre,  $dG = V \cdot dP$  ; el estudio se está realizando con reacciones entre gases y entre gases también se cumple, para cada gas, la igualdad:**

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

despejemos  $V$  en esta última igualdad y pongamos su valor en la igualdad de  $dG$ :

$$dG = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \cdot dP = n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dP}{P}$$

Bien, pues apliquemos esta última fórmula de  $dG$  a una reacción cualquiera, entre gases cualesquiera que tiendan hacia un equilibrio, como por ejemplo esta reacción:



reacción en la que los gases están designados por las letras  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$ ;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son los números de moléculas con que, cada gas, interviene en la reacción. **Es muy importante el concepto de que los gases tiendan hacia un equilibrio porque, precisamente, lo que se está “buscando” es una relación entre las energías libres y las constantes de los equilibrios.**

Aplicando la fórmula de  $dG$  a 1 mol de uno cualquiera de los gases de la reacción (1), por ejemplo a 1 mol del gas  $A$ , se tiene:

$$dG_A = R \cdot T \cdot \frac{dP_A}{P_A}$$

y esta ecuación se puede integrar (recuérdese que está aplicada a 1 mol y que la temperatura, se ha repetido muchas veces, es constante) entre la situación estándar, de energía libre  $G_f^0$  y de 1 atmósfera de presión, y una situación actual cualquiera, con una energía libre actual,  $G_A$ , y una presión actual,  $P_A$ ; planteemos la integral:

$$\int_{G_f^0}^{G_A} dG_A = R \cdot T \cdot \int_1^{P_A} \frac{dP_A}{P_A}$$

y llamando  $G_{fA}^0$  a la energía libre estándar de formación del gas  $A$ , resolvamos la integral:

$$G_A - G_{fA}^0 = R \cdot T \cdot \ln P_A$$

Apliquemos esta última expresión a los 4 gases de la reacción (1):

$$G_A = G_{fA}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_A$$

$$G_B = G_{fB}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_B$$

$$G_C = G_{fC}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_C$$

$$G_D = G_{fD}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_D$$

Estas 4 igualdades son molares; si se multiplica, cada una de ellas, por los moles con que, cada gas, interviene en la reacción (1), las igualdades se ajustarán a esta reacción; seguirán siendo molares, aunque aplicadas a uno ó más moles según cuales sean los valores de a, b, c, y d; hagámoslo:

$$a \cdot G_A = a \cdot G_{fA}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_A^a \quad (2)$$

$$b \cdot G_B = b \cdot G_{fB}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_B^b \quad (2)$$

$$c \cdot G_C = c \cdot G_{fC}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_C^c \quad (2)$$

$$d \cdot G_D = d \cdot G_{fD}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_D^d \quad (2)$$

Obsérvese que el factor, por el que se ha multiplicado cada igualdad, en el último sumando de cada igualdad, ha sido colocado como exponente, dentro del logaritmo neperiano; interesa que así sea porque en las fórmulas de las constantes de los equilibrios los coeficientes de las moléculas son exponentes de las presiones, **y lo que se está “buscando” es una relación entre las energías libres y las constantes de los equilibrios.**

En la reacción (1) A y B son los reaccionantes, y C y D son los productos; al convertirse los reaccionantes en los productos, la energía libre del sistema varía; si se realiza una reacción equimolar, es decir que, exactamente, reaccionen a moles de A con b moles de B para producir c moles de C y d moles de D, la variación que experimenta la energía libre, al realizarse la reacción, es igual a la energía libre de los productos menos la energía libre de los reaccionantes; de acuerdo con este concepto, si la variación de la energía libre, al efectuarse la reacción, se denomina  $\Delta G_r$ , con una r por ser r la letra inicial de la palabra reacción, su valor será:

$$\Delta G_r = c \cdot G_C + d \cdot G_D - a \cdot G_A - b \cdot G_B$$

y al sustituir en esta expresión los valores de las igualdades (2) sacando, al mismo tiempo,  $R \cdot T$  factor común, se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta G_r = & c \cdot G_{fC}^0 + d \cdot G_{fD}^0 - a \cdot G_{fA}^0 - b \cdot G_{fB}^0 + \\ & + R \cdot T \cdot (\ln P_C^c + \ln P_D^d - \ln P_A^a - \ln P_B^b) \end{aligned} \quad (3)$$

En la igualdad (3), los 4 primeros términos del segundo miembro son conocidos, ya que son las energías libres estándares de formación de los 4 gases multiplicadas, cada una de ellas, por el número de moles con que, cada gas, interviene en la reacción y, como el conjunto de estos 4 términos es igual a la variación de las energías libres

estándares de formación al producirse la reacción, al conjunto de los 4 términos se le puede denominar así:

$$\Delta G_{fr}^0$$

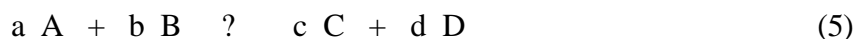
con una  $r$  a modo de subíndice por ser letra  $r$  la letra inicial de la palabra reacción; por otro lado, el término que está dentro de los paréntesis en la misma igualdad (3), se puede simplificar de la siguiente manera:

$$\ln \frac{P_D^d \cdot P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Incluyendo estos 2 “detalles” en la igualdad (3), queda así:

$$\Delta G_r = \Delta G_{fr}^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_D^d \cdot P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (4)$$

La fórmula (4) es de gran importancia, y de ella se va a deducir una notable propiedad; supóngase que los gases son mezclados en unas cantidades tales que, desde el principio, estén en equilibrio, es decir que al mezclar los gases la reacción sea esta:



no desplazándose el sistema ni hacia la derecha ni hacia la izquierda; entonces no habrá reacción, y si no hay reacción no hay variación de la energía libre, luego la variación de la energía libre será igual a cero, y la igualdad (4) se convierte en esta otra igualdad:

$$0 = \Delta G_{fr}^0 + R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (6)$$

siendo  $K_p$  la constante de equilibrio de la reacción (5) a partir de las presiones parciales; en efecto, si los gases están en equilibrio, las presiones de la fracción de la fórmula (4) a la que se aplica el logaritmo neperiano, son las presiones parciales existentes en el equilibrio.

Al despejar, en la fórmula (6), el término  $\ln K_p$  se tiene:

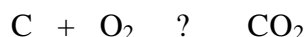
$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_{fr}^0}{R \cdot T} \quad (7)$$

de donde:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_{fr}^0}{R \cdot T}} \quad (7)$$

Las fórmulas (7) sirven para calcular las constantes de los equilibrios cuando se conocen las energías libres estándares de formación de los componentes de la reacción.

**Interesa hacer una aclaración importante;** en el caso de reacciones como esta:



en la que se forma un compuesto a partir de elementos que existen libres en la Naturaleza, como son el C y el O<sub>2</sub>, y que por existir libres en la Naturaleza, y ya estar formados, el valor de sus energías libres estándares de formación es igual a cero, el término  $\Delta G_{fr}^0$  será la energía libre estándar de formación de, en nuestro caso, el gas CO<sub>2</sub>, a la que también se la designó con la nomenclatura simplificada  $G_f^0$ ; quiere decirse que las fórmulas (7) se convierten en estas otras fórmulas:

$$\ln K_p = \frac{-G_f^0}{R \cdot T} \quad ; \quad K_p = e^{-\frac{G_f^0}{R \cdot T}}$$

que son las fórmulas a aplicar cuando los reaccionantes están libres en la Naturaleza.

Recuérdese que la ecuación (4) se dedujo para los moles exactos que intervienen en la reacción, pero la ecuación es válida cualquiera que sea el número de moles,  $n$ , que reaccionan, ya que se puede multiplicar por  $n$ ; en efecto, supóngase que, por ejemplo,  $a$  es igual a 1 y que  $b$  es igual a 2; en lugar de hacer reaccionar 1 mol de A con 2 moles de B. podemos hacer reaccionar 10 moles de A con 20 moles de B siendo, en este caso,  $n = 10$ ; por tanto, si se multiplica la ecuación (4) por  $n$  se generaliza, extendiendo su aplicación a cualquier cantidad de moles; al multiplicar la ecuación (4) por  $n$  queda así:

$$n \cdot \Delta Gr = n \cdot \Delta G_{fr}^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

En esta última ecuación, el término  $n \cdot \Delta Gr$  es la variación que experimenta la energía libre al efectuarse la reacción, cuando la reacción molar se realiza  $n$  veces; dado que, planteado el enunciado de cualquier problema, diciendo que reaccionan “tantos moles de un gas con tantos moles de otro gas”, lo que varía la energía libre, con motivo de la reacción, tiene que expresarse por la nomenclatura  $\Delta Gr$ , es más acertado adoptar la nomenclatura  $\Delta Gr$ , en lugar de  $n \cdot \Delta Gr$ , para expresar la variación que experimenta la energía libre con la reacción, sea cual sea el número de veces que se produzca la reacción molar; en la misma ecuación anterior, el término  $n \cdot \Delta G_{fr}^0$  es igual a la variación de la energía libre estándar de formación, al realizarse una reacción molar, multiplicada por el número de moles, que es como decir multiplicada por el número de veces que se realiza la reacción molar y, si se designa por  $\Delta G_{fn}^0$  con los subíndices  $fn$ , que quieren decir energía libre estándar de formación cuando la reacción molar se realiza  $n$  veces, la ecuación anterior queda, con las dos nuevas nomenclaturas que se acaban de exponer, de esta otra manera:

$$\Delta Gr = \Delta G_{fn}^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (8)$$

Multiplicando la ecuación (6) también por  $n$  y adoptando las nomenclaturas de la igualdad (8), queda así:

$$n \cdot \Delta G_{fr}^0 = \Delta G_{fn}^0 = \Delta n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (9)$$

Supóngase que están los 4 gases, de la reacción (1), reaccionando en un momento actual determinado, y que sus presiones parciales son, en este momento actual,  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  y  $P_D$ ; en este momento actual, la fracción:

$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

se va a denominar  $K_{pa}$ , añadiendo una a al subíndice por ser a la letra inicial de la palabra **actual**; si en la ecuación (8) se pone  $K_{pa}$  en lugar de la fracción, y  $\Delta n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_p$  en lugar de la  $\Delta G_{fn}^0$ , sustitución correcta según la fórmula (9), se consigue la siguiente expresión:

$$\Delta Gr = \Delta n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_p + n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_{pa}$$

o lo que es lo mismo:

$$\Delta Gr = \Delta n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_p}{K_{pa}} \quad (10)$$

y esta es la fórmula que relaciona a las constantes de los equilibrios con las variaciones de las energías libres de las reacciones; téngase en cuenta que, en cuanto se inicia una reacción, el término  $K_{pa}$  varía, porque las presiones parciales de los componentes de la reacción están variando;  $K_{pa}$  está variando constantemente hasta que la reacción alcanza el estado del equilibrio y, en ese momento,  $K_{pa}$  se iguala a  $K_p$ .

### CONSTANTES DE LOS EQUILIBRIOS EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES

La fórmula (10), del capítulo anterior, también puede ser aplicada a los casos en los que se conozcan las concentraciones de los gases, en lugar de las presiones; se aclara porqué; como la concentración es igual a los moles que hay en 1 litro, o sea que su valor se obtiene dividiendo los moles por su volumen medido en litros, si en la ley general de los gases ideales hacemos esto:

$$\frac{n}{V} = \text{concentración} = \frac{P}{R \cdot T}$$

y si designamos por  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  y  $C_D$  (olvidemos ahora que C es la nomenclatura de las capacidades caloríficas) a las concentraciones de los 4 gases de la reacción del capítulo anterior, se establecen las siguientes 4 igualdades:

$$\begin{aligned} P_A &= R \cdot T \cdot C_A \\ P_B &= R \cdot T \cdot C_B \\ P_C &= R \cdot T \cdot C_C \end{aligned}$$



$$P_D = R \cdot T \cdot C_D$$

que relacionan a las presiones parciales con las concentraciones en un momento actual determinado; estas mismas relaciones, entre presiones y concentraciones, pero en el equilibrio, se van a designar añadiendo una  $e$  al subíndice, o sea así:

$$\begin{aligned} P_{eA} &= R \cdot T \cdot C_{eA} \\ P_{eB} &= R \cdot T \cdot C_{eB} \\ P_{eC} &= R \cdot T \cdot C_{eC} \\ P_{eD} &= R \cdot T \cdot C_{eD} \end{aligned}$$

De acuerdo con las anteriores expresiones, veamos en qué se convierte el cociente

$$\frac{K_p}{K_{pa}}:$$

$$\frac{K_p}{K_{pa}} = \frac{\frac{P_{eD}^d \cdot P_{eC}^c}{P_{eA}^a \cdot P_{eB}^b}}{\frac{P_D^d \cdot P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b}} = \frac{\frac{R^d \cdot T^d \cdot C_{eD}^d \cdot R^c \cdot T^c \cdot C_{eC}^c}{R^a \cdot T^a \cdot C_{eA}^a \cdot R^b \cdot T^b \cdot C_{eB}^b}}{\frac{R^d \cdot T^d \cdot C_D^d \cdot R^c \cdot T^c \cdot C_C^c}{R^a \cdot T^a \cdot C_A^a \cdot R^b \cdot T^b \cdot C_B^b}}$$

Compruébese que “se van” las  $R$  y las  $T$  del numerador con las  $R$  y las  $T$  del denominador, quedando la igualdad que sigue:

$$\frac{K_p}{K_{pa}} = \frac{K_c}{K_{ca}}$$

siendo  $K_c$  la constante de equilibrio a partir de las concentraciones, y  $K_{ca}$  la expresión que se obtiene al “poner”, en la fórmula de  $K_c$ , en lugar de las concentraciones en el equilibrio las concentraciones actuales.

Por consiguiente, con las constantes de los equilibrios a partir de las concentraciones, la fórmula (10) del capítulo anterior se convierte en esta otra fórmula:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}} \quad (1)$$

Las fórmulas que se han deducido, en teoría, solamente son válidas para los gases perfectos, ya que están basadas en la relación  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ; sin embargo, las experiencias han demostrado que pueden ser aplicadas a los gases reales diluidos, y también a las soluciones acuosas diluidas. Además, cuando la reacción, en las soluciones acuosas diluidas, se realiza sin desprendimiento ni absorción de calor, al ser  $dQ = 0$ , se verificará que  $dH = dG$ ; en este último caso, como coinciden las variaciones de la energía libre con las variaciones de la entalpía, la fórmula (1) puede exponerse así:

$$\Delta H_r = \Delta H_r^\circ + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}}$$

es decir, con entalpías en lugar de con energías libres.

Nota.- Recuérdese que gases reales diluidos son los gases reales que están a una presión igual, ó inferior, a la atmosférica.

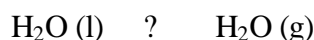
## NOMENCLATURAS

Algunos alumnos encuentran dificultades para interpretar, en ciertos casos, las nomenclaturas que acompañan a los símbolos de las medidas energéticas; por ello, se considera conveniente resumirlas en este capítulo.

El subíndice  $f$  implica, cuando aparece él solo, que la reacción es molar; por ejemplo, con la nomenclatura  $G_f$  se expresa a la variación que experimenta la energía libre cuando se produce una reacción molar, en condiciones no estándares; sin embargo, en las reacciones molares, además del subíndice  $f$ , se debe de emplear el subíndice  $r$ , excepto cuando los reaccionantes sean elementos simples existentes libres en la Naturaleza; es decir, para la reacción:



cuyos reaccionantes son elementos simples existentes libres en la Naturaleza, la variación de la entalpía molar, no estándar, se designará por la nomenclatura  $H_f$ ; pero para estas otras 2 reacciones:



la variación de la entalpía molar, no estándar, se expresará por la nomenclatura  $H_{fr}$ ; si las condiciones fueran las estándares la nomenclatura sería  $H_{fr}^0$ .

La nomenclatura  $?S_r$ , con la letra  $r$  en posición normal, es decir que no es subíndice ni exponente, expresa la variación que experimenta la entropía cuando se produce una reacción no molar; recuérdese la fórmula:

$$?G_r = ? n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}}$$

El símbolo variación,  $?$ , colocado delante de nomenclaturas como  $G$  ó  $G_{fr}$  no es necesario, pero si se coloca no se comete una incorrección; por otro lado, si para la reacción (1) se utiliza la nomenclatura  $G_{fr}$ , en lugar de  $G_f$ , tampoco se comete **una incorrección**.

## RELACIONES ENTRE LAS MEDIDAS ENERGÉTICAS Y LAS PILAS GALVÁNICAS

Supóngase una reacción química entre soluciones diluidas en la que, al efectuarse la reacción, solamente varía el trabajo, permaneciendo constantes la presión, el volumen, la cantidad de calor y la temperatura; las ecuaciones diferenciales de las 4 medidas energéticas, en estas condiciones, serán:

$$\begin{aligned}
 dE &= dQ + dt = dt \\
 dH &= dE + d(P \cdot V) = dt \\
 dS &= \frac{dQ}{T} = 0 \\
 dG &= dH - d(T \cdot S) = dt
 \end{aligned}$$

Por tanto, si en la supuesta reacción química solamente varía el trabajo, se tiene:

$$dE = dH = dG = dt \quad (1)$$

Consideremos ahora a unas pilas galvánicas trabajando a la presión atmosférica y a la temperatura de 298 K ; si la temperatura se mantiene constante, no hay desprendimiento ni absorción de calor durante la reacción química y, además, la presión es constante y también es constante el volumen del líquido, en estas pilas galvánicas se dan los supuestos exigidos para que se les pueda aplicar la relación (1) ; incluso experimentalmente se ha comprobado que, aunque durante la reacción exista alguna pequeña variación del calor, también se les puede aplicar la relación (1).

El trabajo que produce la pila galvánica se manifiesta mediante una energía eléctrica, energía que es producida por la pila y que se consume exteriormente; por tanto, es una energía que la pierde la pila y, como la pierde la pila, el término  $dt$  de la igualdad (1) será negativo, por lo que  $dt$  debe de ir precedido de un signo menos para que, efectivamente, sea negativo.

La energía eléctrica producida por una pila galvánica, medida en julios, es igual a la fuerza electromotriz de la pila,  $F_m$ , medida en voltios, multiplicada (la fuerza electromotriz) por el número de culombios que circulan al funcionar la pila; si se designa por  $n_e$  al número de moles de electrones que circulan al funcionar la pila, y por  $f$  al faraday (recuérdese que 1 faraday = 96.496 culombios  $\cdot$  mol $^{-1}$ ), el número de culombios que circulan al trabajar la pila será  $n_e \cdot f$ , y la energía que produce la pila tendrá este valor:

$$F_m \cdot n_e \cdot f \text{ julios}$$

Al integrar la relación (1), los incrementos infinitesimales se convierten en incrementos finitos y la relación (1), con incrementos finitos aplicada a las pilas galvánicas, origina la siguiente expresión:

$$\Delta E = \Delta H = \Delta G = - \Delta t = - F_m \cdot n_e \cdot f \quad (2)$$

Ya se dijo que los experimentos han demostrado que, para las soluciones acuosas diluidas, se cumplen estas 2 relaciones:

$$\Delta G_r = \Delta G_{fn}^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_{ca} \quad (3)$$

$$\Delta G_r = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}}$$

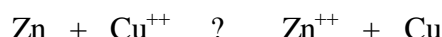
en las que la  $\Delta G_r$  es la variación que experimenta la energía libre del sistema al efectuarse la reacción; como la  $\Delta G$ , de la relación (2), es la variación que experimenta la energía libre al realizarse la reacción química de la pila galvánica,  $\Delta G_r$  y  $\Delta G$  son la misma cosa; por tanto, se verifica la igualdad que sigue:

$$\Delta G_r = \Delta G = -F_m \cdot n_e \cdot f$$

y al sustituir este valor de la  $\Delta G_r$  en la fórmula (3), se consigue una importante igualdad; esta:

$$-F_m \cdot n_e \cdot f = \Delta G_{fn}^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_{ca} \quad (4)$$

Supóngase una reacción química, de una pila galvánica, como la siguiente:



Si las concentraciones de los iones son  $[\text{Zn}^{++}] = 0.7 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$  y  $[\text{Cu}^{++}] = 1.3 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ , el valor de  $K_{ca}$  será:

$$K_{ca} = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]} = \frac{0.7}{1.3}$$

pero si las concentraciones de los 2 iones fueran 1 molares, el valor de  $K_{ca}$  será igual a 1, quedando la fórmula (4), al ser el logaritmo neperiano de 1 igual a cero, así:

$$-F_m \cdot n_e \cdot f = \Delta G_{fn}^0$$

**Por otro lado, si** las concentraciones son iguales a 1, la presión es la atmosférica y la temperatura es de 298 K, la fuerza electromotriz de la pila es la denominada estándar, que se designa por  $F_m^0$ , con un cero a modo de exponente; **quiere decirse que la igualdad anterior debe de expresarse de esta otra forma:**

$$\Delta G_{fn}^0 = -F_m^0 \cdot n_e \cdot f$$

De acuerdo con esta última expresión, la relación (4) se convierte en la igualdad:

$$-F_m \cdot n_e \cdot f = -F_m^0 \cdot n_e \cdot f + n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_{ca} \quad (5)$$

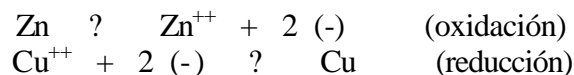
Al dividir la ecuación (5) por el término  $n_e \cdot f$ , se obtiene la siguiente fórmula:

$$-F_m = -F_m^0 + \frac{n \cdot R \cdot T}{n_e \cdot f} \cdot \ln K_{ca}$$

o lo que es lo mismo:

$$F_m = F_m^0 - \frac{R \cdot T}{\frac{n_e}{n} \cdot f} \cdot \ln K_{ca} \quad (6)$$

En la fórmula (6), para deducir el valor del cociente  $\frac{n_e}{n}$ , recordemos que  $n_e$  es el número de moles de electrones que circulan hasta que la celda galvánica se “agota”, y que  $n$  es el número de moles de iones que circulan hasta que la celda galvánica se “agota”; en el caso de la pila galvánica Zn-Cu, cuya reacción se acaba de exponer y cuyas reacciones de oxidación y de reducción son:



como el número de electrones que circulan es igual al doble del número de iones,  $\frac{n_e}{n}$  es igual a 2;  $\frac{n_e}{n}$  es el cociente que divide al número de electrones por el número de iones, o sea que es igual a la valencia de las reacciones, de oxidación y de reducción, de la pila galvánica; al estudiar las pilas galvánicas, se comprueba que el valor de  $\frac{n_e}{n}$  es igual al número de electrones que intervienen en las reacciones de oxidación y de reducción, cuando estas reacciones han sido igualadas; si la fracción  $\frac{n_e}{n}$  se designa por una  $v$  (letra inicial de la palabra valencia), la ecuación (6) queda de esta manera:

$$F_m = F_m^0 - \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_{ca} \quad (7)$$

Supóngase que la celda galvánica es preparada con unas concentraciones tales que sean las concentraciones correspondientes al equilibrio; en ese caso  $K_{ca} = K_c$  y, además, como las concentraciones son las correspondientes al equilibrio, no hay reacción, no hay corriente eléctrica, y la fuerza electromotriz de la pila será igual a cero; aplicando a estas condiciones la igualdad (7), se tiene:

$$0 = F_m^0 - \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_c$$

de donde:

$$F_m^0 = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_c \quad (8)$$

Con la fórmula (8) se puede calcular la fuerza electromotriz estándar si se conoce la constante de equilibrio, y viceversa.

Al sustituir el valor de la  $F_m^0$ , según la fórmula (8), en la igualdad (7), se obtiene la expresión que sigue:

$$F_m = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_c - \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_{ca} = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}}$$

y con esta última fórmula se pueden calcular las fuerzas electromotrices conociendo las constantes de los equilibrios y las concentraciones iniciales.

En los estudios de Electroquímica se aclara que la fuerza electromotriz es la diferencia de potencial, entre los electrodos de una pila, cuando la pila está “parada”; si la pila está trabajando, la diferencia de potencial entre sus electrodos se denomina simplemente potencial, y su nomenclatura es  $e$ . Quiere decirse que todas las fórmulas que se han expuesto deben de aplicarse, únicamente, a pilas que no estén trabajando; para aplicar las fórmulas anteriores a pilas en funcionamiento hay que sustituir  $F_m$  por  $e$ , y también  $F_m^0$  por  $e^0$ .

## MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 50.-** Se forma una pila galvánica con 2 cubetas de 1 litro. Una de las cubetas contiene una solución del ión  $Zn^{++}$  0'5 M, y la otra cubeta contiene una solución del ión  $Cu^{++}$  0'2 M. Los electrodos son de cinc y de cobre, respectivamente. Se forma otra pila galvánica con 2 cubetas de 8 litros cada una, y con las mismas concentraciones iónicas y electrodos. Comparar las variaciones que experimentan las energías libres de las 2 pilas cuando, al funcionar, alcanzan el equilibrio. La temperatura es fija.

Las fuerzas electromotrices de las 2 pilas se obtienen de la igualdad:

$$F_m = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln \frac{K_C}{K_{Ca}} \quad (1)$$

y todos los términos, de la igualdad (1), tienen el mismo valor para cada una de las 2 pilas; si la fuerza electromotriz en las 2 pilas es la misma, al aplicarles la expresión:

$$\underline{?Gr = ? F_m \cdot n_e \cdot f}$$

se deduce que las dos variaciones de la  $G$  son distintas debido a los distintos valores que tiene el término  $n_e$ ; recuérdese que  $n_e$  es el número de electrones que circulan al funcionar la pila, hasta que la pila se “agota”; como la pila de cubas de 8 litros contiene 8 veces más de iones que la pila de cubas de 1 litro, el valor de  $n_e$  de la pila de cubas de 8 litros será 8 veces mayor que el valor de  $n_e$  de la pila de cubas de 1 litro; por consiguiente, se pueden plantear estas igualdades:

$$?Gr = ? F_m \cdot n_e \cdot f \quad (1 \text{ litro})$$

$$?Gr = ? F_m \cdot 8 \cdot n_e \cdot f \quad (8 \text{ litros})$$

siendo  $n_e$  el número de moles de electrones que circulan en la pila de cubas de 1 litro; la comparación que pide el enunciado del problema es que la  $?Gr$  de la pila de cubas de 8 litros es igual a la  $?Gr$  de la pila de cubas de 1 litro multiplicada por 8.

**Ejemplo 51.-** La energía libre estándar de formación del gas  $SO_2$ , a partir de S y de  $O_2$ , es  $-71'8 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y su entalpía estándar de formación es  $-70'9 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calcular la constante de equilibrio de la reacción:



a 700 K, suponiendo que las capacidades caloríficas de los 3 componentes de la reacción no varían entre las temperaturas del problema (esto, como se sabe, no es cierto), y que son todas iguales a  $8 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; supóngase, también, que el azufre a 700 K sea un gas (esto casi es cierto).

Entre las constantes de los equilibrios y las energías libres estándares de formación, existe la siguiente relación molar:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_f^0}{R \cdot T} \quad (1)$$

y como la relación (1) se cumple a cualquier temperatura, a 700 K queda de esta forma:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_f}{R \cdot T} \quad (2)$$

siendo estas últimas  $K_p$  y  $T$  distintas de las de la fórmula (1) y siendo la  $\Delta G_f$  la energía libre de formación del gas  $\text{SO}_2$ , a partir de  $\text{S}$  y de  $\text{O}_2$ , pero a 700 K; tanto en el caso de la fórmula (1) como en el caso de la fórmula (2) las temperaturas son constantes y, cuando la temperatura es constante, la variación de la energía libre tiene la expresión:

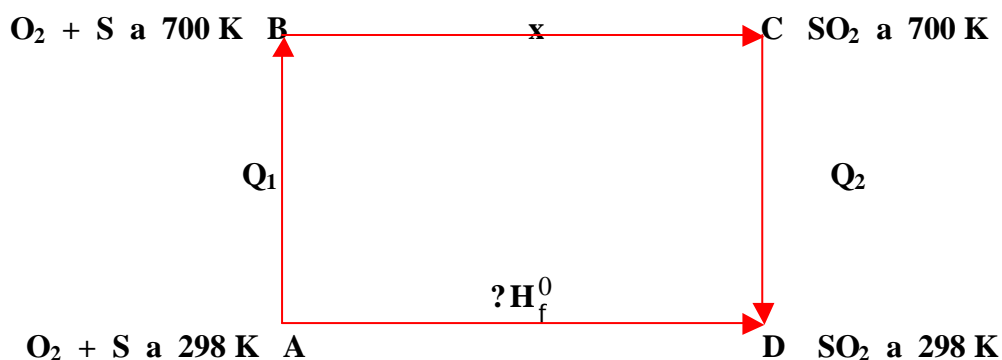
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Quiere decirse que las fórmulas (1) y (2) también pueden expresarse así:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H_f^0 + T \cdot \Delta S_f^0}{R \cdot T} \quad (1)$$

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H_f + T \cdot \Delta S_f}{R \cdot T} \quad (2)$$

Para calcular el logaritmo neperiano de  $K_p$  de la fórmula (2), es necesario conocer la  $\Delta H_f$  y la  $\Delta S_f$ ; conocida la  $\Delta H_f^0$  para deducir la  $\Delta H_f$  aplicaremos la regla de la independencia del camino recorrido a este esquema:



En el esquema, al pasar de la situación A a la situación D, se produce una variación de la entalpía igual a la entalpía estándar de formación del gas  $\text{SO}_2$ , que es conocida. Como la variación que experimenta la entalpía es independiente del camino recorrido, al recorrer el camino A-B-C-D se obtiene el mismo valor de la variación de la entalpía que si se recorre el camino A-D; analicemos el camino A-B-C-D.

El paso de A a B sabemos que tiene este valor:

$$Q_1 = 16 \cdot (700 - 298) = 6'432 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El paso de B a C es, precisamente, lo que se necesita para resolver el problema y por eso se ha designado con una  $x$ .

El paso de C a D sabemos que se consigue así:

$$Q_2 = 8 \cdot (298 - 700) = - 3'216 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Al aplicar la regla de la independencia del camino recorrido se tiene:

$$- 70'9 = 6'432 + x - 3'216$$

de donde:

$$x = - 74'116 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pasemos a la entropía. Obsérvese que se puede conocer la entropía estándar de formación, ya que de la fórmula:

$$G_f^0 = H_f^0 - T \cdot S_f^0$$

se conocen todos sus términos excepto la entropía estándar de formación; sustituyamos valores en esta última fórmula:

$$- 71'8 = - 70'9 - 298 \cdot S_f^0$$

de donde:

$$S_f^0 = 3'02 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

y para averiguar lo que varía la entropía de formación, al pasar la temperatura de la reacción del valor 298 K al valor 700 K, integraremos la fórmula deducida en el capítulo "medidas energéticas de un compuesto y de una reacción", o sea la fórmula:

$$dS = \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T}$$

con lo que la entropía de formación de la reacción a 700 K será:

$$S_f = S_f^0 + \Delta C_p \cdot \int_{298}^{700} \frac{dT}{T} = - 3'81 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$$

que no es exacta, como ya se dijo, porque la  $\Delta C_p$  (que en nuestro caso es igual a  $- 8$ ) varía al variar la temperatura.



Bien, pues ya conocemos todos los términos de la ecuación (2) con lo que, poniendo los conceptos caloríficos en calorías, se tiene:

$$\ln K_p = \frac{-(-74.116) + 700 \cdot (-3'81)}{1'987 \cdot 700} = 51'37$$

de donde:

$$K_p = e^{51'37}$$

valor de la constante de equilibrio muy alto (aunque no sea exacto este valor, por las razones ya indicadas sobre las capacidades caloríficas, de todas formas resulta elevado), y se va a explicar por qué es muy alto; la constante de equilibrio, de este equilibrio:



es:

$$K_p = \frac{P_{SO_2}}{P_S \cdot P_{O_2}} = e^{51'37}$$

y, ¿qué quiere decir esto?; pues quiere decir que en el equilibrio, prácticamente, todas las moléculas que en él existen son de  $SO_2$ , concepto que sucede siempre que el término “calor” de un equilibrio como el expuesto alcanza un valor importante porque, recuérdese, los equilibrios tienden a desplazarse en el sentido de la mínima energía, y el sentido de la mínima energía es este ? .

**Ejemplo 52.-** Dada la reacción:



y las energías libres estándares de formación siguientes:

$$\begin{aligned} \text{del CO a partir de C y O}_2 &= ? 30 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{del O}_2 &= 0 \\ \text{del CO}_2 \text{ a partir de C y O}_2 &= ? 90 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

calcular la variación que experimenta la energía libre al reaccionar el gas  $CO$  con el gas  $O_2$  para formar 100 gramos del gas  $CO_2$ , a la presión atmosférica y a la temperatura de 298 K. Calcular, también, la constante de equilibrio de la reacción (1) y determinar que influye más en ella, si la variación de la entalpía o la variación de la entropía. La entropía estándar de formación del gas  $CO_2$ , a partir de los gases  $CO$  y  $O_2$ , es igual a ? 26'5 calorías  $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

A la reacción (1), vamos a aplicarle los siguientes conceptos (véase la reacción (1) mientras se leen las frases que siguen): la  $G_{fr}^0$  del  $CO_2$ , a partir de  $CO$  y de  $O_2$ , es igual a la  $G_f^0$  del  $CO_2$ , a partir de  $C$  y de  $O_2$ , menos la  $G_f^0$  del  $CO$ , a partir de  $C$  y de  $O_2$ , y menos la mitad de la  $G_f^0$  del  $O_2$ , o sea:

$$G_{fr}^0 = ? 90 ? (? 30) ? \frac{1}{2} \cdot 0 = ? 60 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

pero el problema dice que son 100 gramos los que se forman, y el resultado obtenido es el correspondiente a 1 mol; como el peso molecular del gas  $\text{CO}_2$  es 44, 100 gramos de  $\text{CO}_2$  contienen 2'27 moles, luego la solución de la primera parte del problema es:

$$G_{\text{fr}} \text{ de } 100 \text{ gramos de } \text{CO}_2 = ? \quad 60 \cdot 2'27 = ? \quad 136'2 \text{ Kcal.}$$

Para calcular la constante de equilibrio no se necesita el dato de los 100 gramos de  $\text{CO}_2$ , porque la constante de equilibrio es la misma sean cuales sean los gramos de  $\text{CO}_2$  que se formen; la constante de equilibrio se calcula aplicando la fórmula molar que sigue:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_{\text{fr}}^0}{R \cdot T} = \frac{-(-60.000)}{1'987 \cdot 298} = 101'3$$

en la que se ha “puesto” la variación de la energía libre en calorías porque así lo “exigen” las unidades del factor R; el valor de  $K_p$  es:

$$K_p = e^{101'3}$$

Aplique el alumno logaritmos vulgares, a esta última igualdad, para deducir el valor de la constante en función de potencias de 10 ; resulta:

$$K_p = 3'62 \cdot 10^{43}$$

valor de  $K_p$  muy elevado por lo que podemos repetir, para el gas  $\text{CO}_2$ , lo mismo que se dijo en el problema anterior para el gas  $\text{SO}_2$ . **Es más correcto expresar el valor de las constantes de los equilibrios como potencias de 10, en lugar de cómo potencias del número e.**

Para resolver la última parte del ejercicio, teniendo en cuenta que la temperatura es constante, apliquemos esta ecuación:

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

que, para los estándares de formación de la reacción del problema, puede ponerse así:

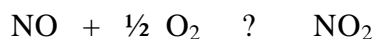
$$G_{\text{fr}}^0 = H_{\text{fr}}^0 - T \cdot S_{\text{fr}}^0$$

y al sustituir, en esta última igualdad, las cifras conocidas resulta que la entalpía estándar de formación del gas  $\text{CO}_2$  (recuérdese, a partir de CO y de  $\text{O}_2$ ) es igual a:

$$? \quad 67.897 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

por lo que no es necesario hacer cálculo alguno para afirmar que quien más influye en la constante del equilibrio es la entalpía.

**Ejemplo 53.- Problema a resolver por el alumno.** Dada la reacción:



calcular la entalpía estándar de formación y la energía libre estándar de formación del gas  $\text{NO}_2$ , a partir de los gases  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$ , y calcular también la constante de equilibrio de la reacción, conociendo las siguientes entalpías y energías libres estándares de formación de los gases  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  a partir de los gases  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ :

$$H_f^0 \text{ del NO} = 21'6 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H_f^0 \text{ del NO}_2 = 8'1 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_f^0 \text{ del NO} = 20'7 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_f^0 \text{ del NO}_2 = 12'4 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Téngase en cuenta que las medidas energéticas estándares de formación del oxígeno son iguales a cero.

Solución a la primera parte del problema:

$$H_{\text{fr}}^0 \text{ del gas NO}_2 \text{ a partir de NO y O}_2 = ? \quad 13'5 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{\text{fr}}^0 \text{ del gas NO}_2 \text{ a partir de NO y O}_2 = ? \quad 8'3 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para deducir la constante del equilibrio nos podemos ayudar de la igualdad:

$$\ln K_p = 2'3 \cdot \lg K_p$$

siendo la solución a la pregunta del problema:  $K_p = 1'22 \cdot 10^6$ .

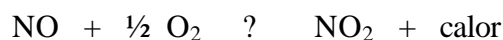
**Ejemplo 54.- Problema a resolver por el alumno.** Con los datos del ejemplo 53, calcular la constante de equilibrio de la reacción a la temperatura de 600 K, suponiendo que las capacidades caloríficas de los 3 gases no varían al variar la temperatura (concepto que sabemos que no es cierto), y que sus valores a presión constante son: 8 (la del gas  $\text{NO}_2$ ), 7 (la del gas  $\text{O}_2$ ) y 7 (la del gas  $\text{NO}$ ).

Ayuda para la entropía; téngase en cuenta la igualdad:

$$S_{\text{fr}} \text{ (a 600 K)} = S_{\text{fr}}^0 + ? C_p \cdot \int_{298}^{600} \frac{dT}{T}$$

Solución al problema:  $K_p = 9'93$ .

Este valor de  $K_p$  es inferior al que se obtuvo para la temperatura de 298 K porque la reacción es exotérmica, o sea de esta forma:



y, según el principio de L'Chatelier, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza en este sentido ? ; quiere decirse que al aumentar la temperatura disminuye la cantidad del gas  $\text{NO}_2$ .

**Ejemplo 55.-** Dada la reacción:



supongamos que, a 298 K, la presión del vapor de agua del hidróxido cálcico hidratado es de 20 mm. de columna de mercurio, y la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera es de 90 mm ; calcular la variación que experimenta la energía libre del sistema, cuando reaccionan 900 gramos del hidróxido cálcico hidratado.

No existe reacción alguna. En efecto, en la atmósfera el vapor de agua tiene la presión de 90 mm., y continuará con esta presión aunque recibiera moléculas de agua del hidrato dado su enorme ámbito; no obstante, la atmósfera no recibe moléculas del hidrato, porque si la presión del vapor de agua del hidrato es de 20 mm., muy inferior a la presión del vapor de agua de la atmósfera, no hay posibilidad de que las moléculas del hidrato tiendan a vaporizarse; en realidad, existe desde el principio, sin producirse reacción, este equilibrio:



y aunque algunas moléculas del vapor de agua del hidrato pasaran a la atmósfera, el mismo número de moléculas del vapor de agua de la atmósfera pasarían al hidrato. Por consiguiente, si no hay reacción no hay variación de la energía libre, luego:

$$\Delta G = 0$$

**Ejemplo 56.-** Resolver el mismo ejercicio anterior, cuando la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera es de 20 mm., y cuando es de 10 mm. Supóngase que, al producirse la reacción, no hay ni desprendimiento ni absorción de calor.

Si la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera es de 20 mm., idéntica a la del hidrato, desde el primer momento se establecería este equilibrio:



y aunque haya intercambio de moléculas del vapor de agua, entre el hidrato y la atmósfera, es igual el número de moléculas que pasan en un sentido que el número de moléculas que pasan en el sentido contrario; quiere decirse que no hay reacción y, si no hay reacción no hay variación de la energía libre, luego:

$$\Delta G = 0$$

Pero vamos con el segundo caso, cuando la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera es de 10 mm. En este caso, entre el vapor de agua del hidrato y el vapor de agua de la atmósfera, se establece una relación que concluye con el equilibrio:



porque cuando la presión del vapor de agua de la atmósfera es de 10 mm. pasan moléculas del hidrato a la atmósfera, ya que la presión del vapor de agua del hidrato es de 20 mm.; inicialmente, el valor actual de la constante de equilibrio es:

$$K_{pa} = \frac{20}{10} = 2$$

seguidamente el hidrato va perdiendo moléculas de su vapor de agua, y la presión de su vapor de agua disminuirá; la presión parcial del vapor de agua de la atmósfera no aumenta, dado su enorme ámbito; quiere decirse que el proceso concluye cuando la presión del vapor de agua del hidrato se iguala a 10 mm., estableciéndose un equilibrio entre las 2 presiones cuya constante es:

$$K_p = \frac{10}{10} = 1$$

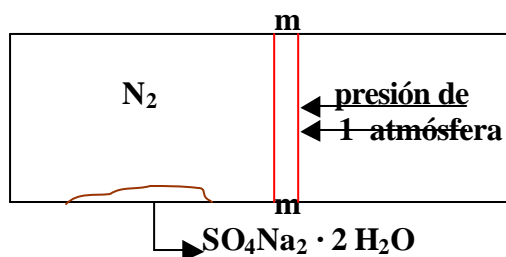
Con estos datos podemos aplicar la fórmula:

$$?Gr = ? n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_p}{K_{pa}}$$

Recuérdese que son 900 gramos de hidrato los que inicialmente hay, pero la realidad es como si sólo reaccionaran la mitad de estos gramos, porque la presión de su vapor de agua baja de 20 mm. a 10 mm., y esto es lo mismo que decir como si la mitad de las moléculas del hidrato siguieran hidratadas; el peso molecular del hidróxido cálcico hidratado es 92, luego el número de moles que hay en 900 gramos es 9'873 y si, en la última fórmula,  $n$  es el número de moles que reaccionan se deduce que  $n$  es igual a 4'9365; sustituimos cifras en esta última fórmula:

$$?Gr = ? 4'9365 \cdot 1'987 \cdot 298 \cdot \ln 0'5 = 2.044 \text{ calorías}$$

**Ejemplo 57.-** A la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de 298 K, la presión del vapor de agua del hidrato  $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  es de 25 mm de columna de mercurio. Se introduce 1 mol del hidrato en un cilindro como indica este esquema:



que contiene sólo al gas  $\text{N}_2$  ocupando un volumen de 1 litro; si la reacción de deshidratación es:



calcular la variación que experimenta la energía libre del sistema al alcanzarse el equilibrio; supóngase que la  $S_{fr}^0$  de la reacción (1) es igual a  $5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ .

Al principio, en el volumen ocupado por el nitrógeno, no hay nada de vapor de agua; enseguida el hidrato comenzará a desprender moléculas de vapor de agua hasta que la presión de ellas, en el cilindro, iguale a la presión del vapor de agua del hidrato, o sea hasta llegar a una presión de 25 mm; entonces se verificará la siguiente relación entre presiones parciales:

$$P_{N_2} + P_{H_2O} = 1 \text{ atmósfera} = 760 \text{ mm.}$$

y el émbolo m-m se tendrá que haber desplazado hacia la derecha, ocupando los gases un nuevo volumen que vamos a calcular.

Si en el equilibrio la presión parcial del vapor de agua es de 25 mm, la presión parcial del nitrógeno será  $760 - 25 = 735$  mm. Como la temperatura se mantiene constante, ya que es de 298 K, el nuevo volumen ocupado por el nitrógeno se deducirá de la fórmula  $P \cdot V = P_1 \cdot V_1$ , resultando un volumen de 1'034 litros.

Este volumen de 1'034 litros también estará ocupado por el vapor de agua a la presión de 25 mm.; veamos cuantos moles de vapor de agua hay en este volumen suponiéndolo gas perfecto; para ello se aplicará la igualdad:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

(P tiene que estar, como se sabe, en atmósferas) en la que, al despejar  $n$ , se tiene:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\frac{25}{760} \cdot 1'034}{0'08206 \cdot 298} = 1'4 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Expongamos, ahora, la expresión de la energía libre estándar de formación de la reacción que, como la temperatura es constante, será:

$$G_{fr}^0 = H_{fr}^0 - T \cdot S_{fr}^0$$

de la que se conocen todos sus valores excepto el de la  $G$ ; calculemos la  $G$ :

$$G_{fr}^0 = 10.000 - 298 \cdot 5 = 8.510 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

Como la expresión (2) es molar, lo que se ha calculado es la variación que experimenta la energía libre de la reacción (1), al formarse 2 moles de  $H_2O$  en las condiciones estándares; si los moles que realmente se forman son  $1'4 \cdot 10^{-3}$ , planteemos la siguiente regla de tres:

si al formarse 2 moles de  $H_2O$  la  $\Delta G$  es de 8.510 calorías  
al formarse  $1'4 \cdot 10^{-3}$  moles de  $H_2O$  la  $\Delta G$  es de x calorías

de donde:

$$x = 5'957 \text{ calorías}$$

Obsérvese que se ha supuesto que, al descomponerse el hidrato, su presión de vapor no varía; al descomponerse el hidrato su presión de vapor debe de disminuir pero, como la cantidad de hidrato descompuesto es muy pequeña, al compararla con el mol del hidrato inicial, puede admitirse que su presión de vapor final sea, prácticamente, de 25 mm.

**Ejemplo 58.-** El cloruro de plata es una sal poco soluble en el agua y se ioniza totalmente, a 298 K y a la presión atmosférica, según esta reacción:



que cuando la solución está saturada, con sal sólida en el fondo del recipiente que contiene a la solución, es realmente una reacción en equilibrio.

Si el producto de solubilidad de la sal, a 298 K, es  $K_{ps} = 10^{-10}$ , calcular el producto de solubilidad de la sal a 363 K, también a la presión atmosférica, sabiendo que la entalpía estándar de formación de la sal es igual a su entalpía de formación a 363 K (este último concepto lo debe de demostrar el alumno, teniendo en cuenta que la capacidad calorífica de la solución es igual a la del agua, que es 18).

El producto de solubilidad del cloruro de plata tiene la expresión:

$$K_{ps} = [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = 10^{-10}$$

y al producirse la ionización del ClAg no hay cambio de volumen y, además, la presión es constante, luego:

$$dH = dE + d(P \cdot V) = dE = dQ + dt = dQ$$

por lo que las entalpías de formación de los iones, a partir de la sal, son:

$$H_{fr} = H_{fr}^0 = 4 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para resolver el ejercicio necesitamos encontrar una relación entre el  $K_{ps}$  y la  $H$ . La sal es poco soluble y, por esta razón, su solución es diluida; a las soluciones diluidas se les pueden aplicar las relaciones de los gases perfectos; una relación de los gases perfectos que contenga una medida energética y las constantes de los equilibrios, es:

$$G_{fr}^0 = ? \quad R \cdot T \cdot \ln K_{ps}$$

relación que es molar; y esta relación para incluir a la  $H$  tiene que transformarse en esta otra (téngase en cuenta que  $T$  es constante):

$$G_{fr}^0 = H_{fr}^0 + ? \quad T \cdot S_{fr}^0 = ? \quad R \cdot T \cdot \ln K_{ps}$$

de donde:

$$\ln K_{ps} = \frac{H_{fr}^0}{-R \cdot T} - \frac{T \cdot S_{fr}^0}{-R \cdot T} = \frac{S_{fr}^0}{R} - \frac{H_{fr}^0}{R \cdot T} \quad (1)$$

La fórmula (1) relaciona a la constante  $K_{ps}$  con la  $H$ , pero también interviene en ella la  $S$ . Apliquemos la fórmula (1) a las 2 temperaturas que cita el enunciado del problema, 298 K y 363 K:

$$\ln K_{ps} = \frac{S_{fr}^0}{R} - \frac{H_{fr}^0}{R \cdot 298} \quad (2)$$

$$\ln K_{ps} \text{ a } 363 \text{ K} = \frac{S_{fr}}{R} - \frac{H_{fr}}{R \cdot 363} \quad (2)$$

Vamos a restar las fórmulas (2) que, teniendo en cuenta que la diferencia de logaritmos es igual al logaritmo del cociente, queda lo que sigue:

$$\ln \frac{K_{ps}}{K_{ps} \text{ a } 363 \text{ K}} = \frac{1}{R} \cdot (S_{fr}^0 - S_{fr}) - \frac{H_{fr}^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{363} \right)$$

resultando una fórmula que es muy importante y que se va a aplicar otras veces, en ejemplos posteriores, con constantes de equilibrios en lugar de con productos de solubilidad; como esta fórmula carece de nombre la “bautizaremos” así: **fórmula del ejemplo 58**.

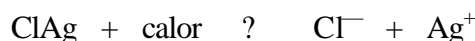
De la fórmula citada desconocemos la diferencia de las entropías; el enunciado del ejercicio dice que la capacidad calorífica de la solución es 18, sin indicar que varíe con la temperatura; quiere decirse que podemos integrar la ecuación diferencial de las entropías entre las temperaturas 298 K y 363 K ; hagámoslo:

$$\int_{S_{fr}^0}^{S_{fr}} dS = S_{fr} - S_{fr}^0 = \int_{298}^{363} \frac{C \cdot dT}{T} = 18 \cdot \int_{298}^{363} \frac{dT}{T} = 18 \cdot \ln \frac{363}{298} = 3'5514$$

siendo las unidades de la cifra obtenida calorías  $\cdot \text{mol}^{-1}$ , con lo que ya contamos con todos los valores necesarios para resolver el problema mediante la fórmula que hemos denominado fórmula del ejemplo 58; sustituyendo valores en esta fórmula, teniendo la precaución de “poner” la  $H$  en calorías, por estar en calorías el término  $R$ , la solución al problema es:

$$K_{ps} \text{ a } 363 \text{ K} = 2 \cdot 10^{-9}$$

El producto de solubilidad es mayor a 363 K, que son 90° C, que a 25° C; esto es lógico, porque como la reacción es endotérmica, ya que tiene la expresión que sigue:



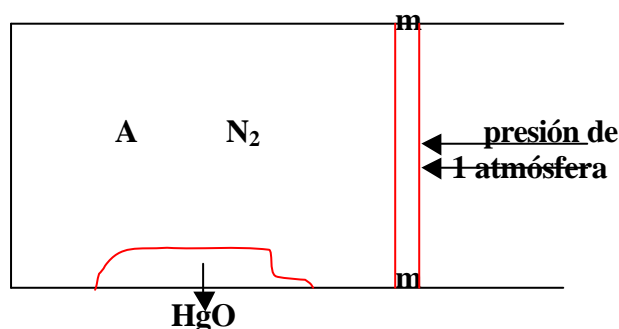


al aumentar la temperatura, que es lo mismo que aumentar el término “calor”, de acuerdo con el principio de L'Chatelier, la reacción se desplaza en este sentido  $\rightarrow$ , aumentándose la ionización.

**Ejemplo 59.-** En un cilindro tenemos, a 298 K, óxido mercurio sólido que se descompone así:



En el cilindro hay también un gas inerte, por ejemplo  $\text{N}_2$ ; la presión total es de 1 atmósfera; en esquema el cilindro es este:



Calentando el sistema a  $400^\circ \text{C}$ , la presión del gas  $\text{O}_2$  producido por el  $\text{HgO}$  es de  $0,1$  atmósferas. Calcular la temperatura a la cual el  $\text{HgO}$  se descompondría libremente en el aire, suponiendo que la presión parcial del oxígeno en el aire es de  $0,21$  atmósferas. Supóngase también que la  $H_f$  y la  $S_{fr}$  son prácticamente constantes a las temperaturas del ejercicio.

Al aumentar la temperatura, el émbolo  $m m$  se desplaza hacia la derecha, para que la presión dentro del recinto A siga siendo igual a la atmosférica; cuando se alcanzan los  $400^\circ \text{C}$  de temperatura, la presión del gas  $\text{O}_2$  formado, al descomponerse el  $\text{HgO}$ , es de  $0,1$  atmósferas pero, por cada molécula de  $\text{O}_2$  formada se forman, al mismo tiempo, 2 átomos gaseosos de  $\text{Hg}$  por lo que, el gas  $\text{Hg}$  contará con una presión doble que la del oxígeno. Quiere decirse que, a  $400^\circ \text{C}$ , el equilibrio se establece cuando en el recinto A del cilindro existen estas presiones parciales:

$$P_{\text{Hg}} = 0,2 \text{ atmósferas} \quad ; \quad P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ atmósferas}$$

Como el  $\text{HgO}$  es sólido, la constante de equilibrio de la reacción (1) es:

$$K_p = P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Hg}}^2 = 0,1 \cdot 0,2^2 = 4 \cdot 10^{-3}$$

El enunciado del problema pide la temperatura a la cual el sólido se descompondría libremente en el aire; para que esto ocurra, la presión del gas  $\text{O}_2$  producido por el sólido, al descomponerse, tiene que ser igual a la presión parcial del  $\text{O}_2$  en el aire, que se sabe que es de  $0,21$  atmósferas. Dado que la presión de los átomos **gaseosos del Hg, formados en la descomposición del HgO, es igual al doble de la presión de las moléculas del gas  $\text{O}_2$** , cuando el sólido se descomponga libremente en el aire los gases que origina tendrán estas presiones parciales:

$$P_{\text{Hg}} = 0'42 \text{ atmósferas} \quad ; \quad P_{\text{O}_2} = 0'21 \text{ atmósferas}$$

y la constante de equilibrio, en esta situación, será:

$$K_p \text{ a } t^\circ \text{ C} = P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Hg}}^2 = 0'21 \cdot 0'42^2 = 3'7 \cdot 10^{-2}$$

**Aquí continúe el alumno;** aplique la fórmula del ejemplo 58 y deberá llegar a esta solución:

$$T = 704 \text{ K}$$

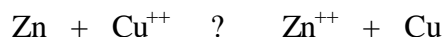
**Ejemplo 60.- Problema a resolver por el alumno.** El ácido acético, a la temperatura de 298 K y a la presión de 1 atmósfera, se ioniza débilmente en el agua según esta reacción:



siendo su constante de equilibrio,  $K_c = 1'85 \cdot 10^{-5}$ ; suponiendo que la capacidad calorífica del agua y de la solución es la misma, 18, calcular la constante de equilibrio del ácido a la temperatura de 320 K. Las dos entropías son iguales a las dos temperaturas del ejercicio. Concluir el problema aplicando la fórmula del ejemplo 58.

Solución:  $K_c = 2'33 \cdot 10^{-5}$ .

**Ejemplo 61.-** Tenemos, a la temperatura de 298 K, 1 litro de una solución de los iones  $\text{Zn}^{++}$  y  $\text{Cu}^{++}$ ; en el fondo del recipiente que contiene a la solución hay polvos de cinc en cantidad suficiente para que se pueda producir esta reacción:



Las concentraciones iniciales de los iones son:  $[\text{Cu}^{++}] = 0'8 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$  y  $[\text{Zn}^{++}] = 0'01 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ . La variación que se origina en la energía libre, cuando se ha alcanzado el equilibrio, es  $\Delta G = ?$  0'5 Kcal. Calcular la constante del equilibrio.

La fórmula de la variación de la energía libre que interesa emplear es:

$$\Delta G = ? \quad n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}} \quad (1)$$

en la que  $n$  es el número de moles de iones que reaccionan que, más adelante, veremos a ver cuales son;  $K_c$  es lo que pide el problema, y el valor de  $K_{ca}$  es:

$$K_{ca} = \frac{[\text{Zn}^{++}]_{\text{actual}}}{[\text{Cu}^{++}]_{\text{actual}}} = \frac{0'01}{0'8} = 0'0125$$

Supóngase que, desde que se inicia la reacción hasta que se llega al equilibrio,  $x$  moles del ión  $\text{Cu}^{++}$  reaccionan con el Zn produciendo  $x$  moles del ión  $\text{Zn}^{++}$ ; si, al principio, el número de moles que había de los iones  $\text{Cu}^{++}$  eran 0'8 moles, en el

equilibrio los moles que habrá serán  $0,8 - x$ ; en el caso del Zn, si al principio había  $0,01$  moles de iones, como se han formado  $x$  moles nuevos, en el equilibrio contaremos con  $0,01 + x$  moles. Por tanto, en el equilibrio, la constante del equilibrio tendrá la siguiente expresión:

$$K_c = \frac{[Zn^{++}]}{[Cu^{++}]} = \frac{0,01 + x}{0,8 - x}$$

Por último, de  $n$  se dijo que es el número de moles de iones que reaccionan, luego  $n = x$ , porque  $x$  es el número de moles de iones que han reaccionado. Con los datos que se han analizado, ya pueden sustituirse valores en la fórmula (1); hagámoslo:

$$-500 = -x \cdot 1,987 \cdot 298 \cdot \left( \ln \frac{0,01 + x}{0,8 - x} - \ln 0,0125 \right)$$

en la ecuación se “ha puesto” la variación de la energía libre en calorías, porque así lo “exige” el valor de la constante  $R$ ; la ecuación que ha resultado es complicada; ordenándola haciendo operaciones queda así:

$$\frac{0,8444}{x} - 4,382 = \ln \frac{0,01 + x}{0,8 - x} \quad (2)$$

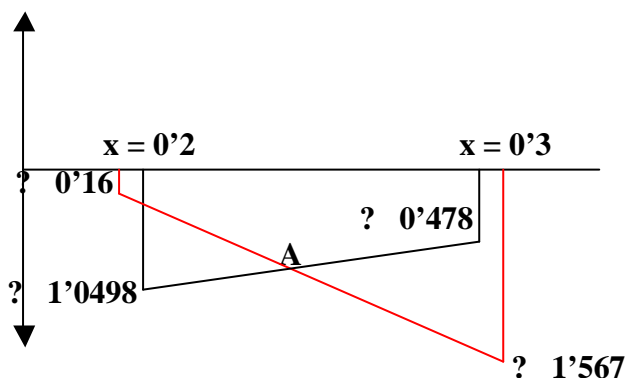
La ecuación (2) sólo puede resolverse tanteando valores de  $x$ ; como la concentración inicial del ión  $Cu^{++}$  es igual a  $0,8$  moles  $\cdot$  litro $^{-1}$ , el mayor valor que puede tener  $x$  es  $0,8$  (para que no resulte negativo el término  $0,8 - x$ ), luego los valores de  $x$  que deben de tantearse serán estos:  $0,1, 0,2, 0,3, \dots$ ; haciendo operaciones, comparemos los valores del miembro de la izquierda, de la ecuación (2), con los valores del miembro de la derecha, o sea, para  $x = 0,2$  se tiene:

$$\begin{aligned} \text{miembro de la izquierda} &= 4,16 \\ \text{miembro de la derecha} &= 1,0498 \end{aligned}$$

y para  $x = 0,3$  se tiene:

$$\begin{aligned} \text{miembro de la izquierda} &= 2,815 \\ \text{miembro de la derecha} &= 0,478 \end{aligned}$$

pero ahora vamos a hacer una cosa; vamos a representar las cifras obtenidas en un gráfico en el que, en el eje de las abscisas se expongan los valores de  $x$ , y en el eje de las ordenadas se indiquen los valores de los 2 miembros de la ecuación, aunque separados (en el gráfico) unos de otros para “poder verlos” mejor; el gráfico es:



Obsérvese que cuando el miembro de la izquierda, de la ecuación (2), sea igual al miembro de la derecha, la ecuación (2) se cumple y la ecuación está resuelta; lo que se ha hecho en el gráfico es unir mediante una línea el valor del miembro de la izquierda para  $x = 0.2$  con el valor del miembro de la izquierda para  $x = 0.3$ , y también unir mediante otra línea los correspondientes valores de los 2 miembros de las derechas, el de  $x = 0.2$  y el de  $x = 0.3$ . Las 2 líneas se unen en un punto tal como el A, y en ese punto se igualan los 2 miembros de la ecuación (2), luego el valor de  $\underline{x}$  que se está buscando será la abscisa de ese punto A.

Como se ha utilizado un proceso no usual de resolver una ecuación mediante el método de tanteos, aclaremos que lo realizado se explica haciendo en la ecuación (2) lo que sigue:

$$y = \frac{0.8444}{x} - 4.382 \quad ; \quad y = \ln \frac{0.01 + x}{0.8 - x}$$

y representando en unos ejes de coordenadas estas 2 funciones de  $y$  con lo que se obtendrían 2 curvas ; donde se encuentren esas 2 curvas, como las 2 “yes” se igualan, está la solución a la ecuación (2).

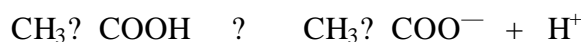
Bueno, pues sabemos que  $\underline{x}$  está comprendido entre 0.2 y 0.3; tanteando valores comprendidos entre estas 2 cifras, siguiendo el proceso explicado de igualar, a partir de la ecuación (2), el miembro de la izquierda con el miembro de la derecha, se llega a la solución de  $x = 0.24$  ; se puede ajustar aún más esta cifra y conseguir una cifra con 3 decimales, pero el valor de 0.24 es suficientemente aproximado.

Calculemos la constante del equilibrio, que es lo que pide el ejemplo:

$$K_c = \frac{0.01 + 0.24}{0.8 - 0.24} = 4.46 \cdot 10^{-1}$$

valor que puede parecer pequeño a algún alumno, pero hay que tener en cuenta que este valor depende de las cifras que ha dictado el enunciado del ejemplo.

**Ejemplo 62.-** La constante de equilibrio de la reacción:



es  $K_c = 1,85 \cdot 10^{-5}$  a la temperatura de 298 K; si tenemos 2 litros de solución, con las concentraciones:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [\text{H}^+] &= 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \end{aligned}$$

calcular la variación que se origina en la energía libre al pasar, las concentraciones, desde esta situación inicial y actual a la situación del equilibrio.

El problema es análogo al anterior, pero planteado de la forma más habitual ya que, en la práctica, lo que se suelen conocer son las constantes de los equilibrios y a partir de estas constantes se calculan las variaciones de las "Ges", y no al revés como sucede en el ejemplo 61.

Utilizaremos la misma fórmula del ejercicio anterior:

$$\Delta G_r = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{K_c}{K_{ca}}$$

en la que los valores de  $K_c$  y  $K_{ca}$  son:

$$K_c = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{ca} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-4}}{10^{-4}} = 10^{-3} \quad (1)$$

De los valores de  $K_c$  y  $K_{ca}$  se deduce que para pasar de la situación actual a la situación de equilibrio, tiene que disminuir la expresión (1), o sea que tiene que aumentar la concentración del ácido, luego la reacción que se produce, para alcanzar el equilibrio, ha de tener este sentido:



reaccionando  $x$  moles del ión acetato con  $x$  moles del ión hidrógeno para producir  $x$  moles del ácido; por tanto las concentraciones de los iones disminuirán, pero no en el valor de  $x$  sino en el valor de  $\frac{x}{2}$  porque, según el enunciado, hay 2 litros de solución y, si reaccionan  $x$  moles, a cada litro le corresponden  $\frac{x}{2}$  moles de iones.

De acuerdo con lo expuesto, si a las concentraciones actuales de los moles de los iones se les resta la concentración  $\frac{x}{2}$  y, al mismo tiempo, la concentración  $\frac{x}{2}$  es sumada a la concentración actual de los moles del ácido acético, se consiguen las concentraciones en el equilibrio; con estas concentraciones, la expresión de la constante del equilibrio queda así:

$$K_c = \frac{(10^{-3} - \frac{x}{2}) \cdot (10^{-4} - \frac{x}{2})}{10^{-4} + \frac{x}{2}} = 1'85 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

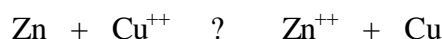
y haciendo operaciones en la expresión (2) (interesa que el alumno efectúe las operaciones, para que adquiera “soltura” con los problemas algebraicos) se consigue una ecuación de segundo grado cuyas raíces son:

$$2'05 \cdot 10^{-3} \quad \text{y} \quad 1'92 \cdot 10^{-4}$$

pero de estos 2 valores de  $x$  sólo es válido  $1'92 \cdot 10^{-4}$  porque con el otro valor, o sea con  $2'05 \cdot 10^{-3}$  los 2 factores del numerador de la expresión (2) serían, los dos, negativos, lo cual hay que desechar por absurdo, porque no pueden reaccionar más iones de los que realmente hay; por tanto el valor de  $x$  será  $1'92 \cdot 10^{-4}$ , y como  $x$  son los moles que reaccionan,  $n$  valdrá  $1'92 \cdot 10^{-4}$  conociéndose ya todas las cifras de la fórmula de la  $\Delta G$ ; sustituyámoslas:

$$\Delta G = - 1'92 \cdot 10^{-4} \cdot 1'987 \cdot 298 \cdot \ln \frac{185 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} = 4'5 \text{ calorías}$$

**Ejemplo 63.-** En la pila galvánica Daniell estándar se produce esta reacción:



cuyo potencial es  $E^0 = 1'1$  voltios; calcular la variación que se origina en la energía libre al alcanzarse el equilibrio, sabiendo que la capacidad de cada cuba es de 1 litro.

La fórmula que relaciona a la energía libre y al potencial estándar es la que sigue:

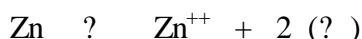
$$G_{fn}^0 = - e^0 \cdot n_e \cdot f \quad (1)$$

en la que  $n_e$  es el número de moles de electrones que circulan al trabajar la pila.

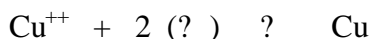
La pila estándar cuenta con estas concentraciones iónicas:

$$[\text{Cu}^{++}] = [\text{Zn}^{++}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{litro}^{-1}$$

siendo el Zn el elemento que se oxida, según esta reacción:



y los electrones que “deja” el Zn los “coge” el Cu, que se reduce en su electrodo según esta otra reacción:



Quiere decirse que la concentración del ión  $\text{Zn}^{++}$  aumenta durante el funcionamiento de la pila; la concentración del ión  $\text{Cu}^{++}$  disminuirá; ¿cuándo se detiene la reacción?,

cuando se haya alcanzado el estado de equilibrio; si se averiguan las concentraciones en el equilibrio, conoceremos los moles que han circulado y, por consiguiente, el valor de  $n_e$ . Los moles que han circulado se conocen calculando la constante del equilibrio  $K_c$ , y el valor de  $K_c$  puede ser calculado mediante la fórmula:

$$e^0 = \frac{R \cdot T}{v \cdot f} \cdot \ln K_c \quad (2)$$

en la que  $v$  es igual a 2 porque 2 es la valencia de las reacciones de oxidación y de reducción; los demás términos de la fórmula (2) son conocidos; sustituyamos cifras en la fórmula (2) indicando sus unidades, para aclarar el valor que ha de tener la constante R:

$$1'1 \text{ voltios} = \frac{8'313 \text{ julios} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96496 \text{ culombios} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln K_c$$

de donde:

$$\ln K_c = 85'69 = 2'3 \cdot \lg K_c$$

obteniéndose para el logaritmo vulgar de  $K_c$  el valor de 37'25, luego:

$$K_c = 10^{37'25} = 10^{0'25} \cdot 10^{37} = 1'78 \cdot 10^{37} = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$

pudiéndose afirmar que, en el equilibrio, la concentración de los iones  $\text{Cu}^{++}$  es muy pequeña y se puede despreciar; por consiguiente, como las cubas son de 1 litro, en el equilibrio habrá reaccionado 1 mol de iones, y como  $n_e$  es el número de moles de electrones que circulan al trabajar la pila,  $n_e$  será igual a 2.

Sustituyamos cifras en la fórmula (1) para contestar a la pregunta del problema:

$$\begin{aligned} G_{fn}^0 &= ? \quad 1'1 \cdot 2 \cdot 96.496 = ? \quad 212.291'2 \text{ julios} = \\ &= ? \quad 50.790 \text{ calorías} = ? \quad 50'79 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = G_{fr}^0 \end{aligned}$$

porque la reacción es molar, ya que las cubas tienen una capacidad de 1 litro; en efecto, como reacciona, aproximadamente, 1 mol de iones  $\text{Cu}^{++}$  produciendo 1 mol de iones  $\text{Zn}^{++}$ , en este ejemplo la  $G_{fn}^0$  es igual a la  $G_{fr}^0$ .

**Ejemplo 64.-** Hallar la constante de equilibrio de la reacción del ejemplo anterior, conociendo la energía libre estándar de formación, que es  $? \quad 50.790 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

El problema es muy fácil, ya que conocemos todos los datos de esta fórmula:

$$\ln K_c = \frac{-G_{fr}^0}{R \cdot T} = \frac{-(-50790)}{1'987 \cdot 298} = 2'3 \cdot \lg K_c$$

o lo que es lo mismo:

$$\lg K_c = 37'29$$

de donde:

$$K_c = 1'95 \cdot 10^{37}$$

valor lógicamente muy parecido al que se obtuvo en el ejemplo anterior; trabajando con más cifras decimales, los 2 valores hubieran sido exactamente iguales.

**Ejemplo 65.-** Sabiendo que el calor de vaporización del agua es  $9.720 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calcular la temperatura de ebullición de una solución acuosa que contenga  $0'1111$  moles de un soluto por litro de la solución. Supóngase que el tamaño de las moléculas del agua es igual al tamaño de las moléculas del soluto. También supóngase que la  $H_{fr}$  y la  $S_{fr}$  de los moles del vapor de agua a  $100^\circ \text{C}$ , que es la temperatura de ebullición del agua pura, son iguales a la  $H_{fr}$  y a la  $S_{fr}$  de los moles del vapor del agua de la solución, a su temperatura de ebullición. La temperatura de ebullición de la solución tiene que ser calculada a partir de las constantes de los equilibrios, de este equilibrio:



tanto para el agua pura como para la solución y, también, a partir de las relaciones de las constantes de los equilibrios con las energías libres de formación.

El equilibrio (1) se produce en el agua pura a  $100^\circ \text{C}$ , pero si el agua está formando una solución la temperatura a la que se verifica el equilibrio (1) es superior a  $100^\circ \text{C}$ .

Planteemos la constante de equilibrio, del equilibrio (1), para el agua pura:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O (g)}]}{[\text{H}_2\text{O (l)}]}$$

y para la solución:

$$K_c \text{ solución} = \frac{[\text{H}_2\text{O (g)}]}{[\text{H}_2\text{O (l)}]}$$

A continuación, hallemos el valor de los denominadores de las 2 constantes de equilibrio, que se pueden hallar porque en 1 litro de agua pura hay 1.000 gramos de agua y dividiendo, los 1.000 gramos de agua, por su peso molecular, que es 18, se deducen los moles que hay en 1 litro, o sea la concentración, que es:

$$[\text{H}_2\text{O (l)}] = 55'5555 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y en el caso de la solución, como se supone que el lugar que ocupa una molécula de agua, en el agua pura, está ocupado por una molécula de soluto en la solución (el enunciado del problema dice que las moléculas del agua son de igual tamaño que las moléculas del soluto), se tiene:

$$[\text{H}_2\text{O (l)}] = 55'5555 \quad ? \quad 0'1111 = 55'4444 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Por lo que se refiere a los numeradores de las 2 constantes de equilibrio, al estudiar las Pilas Galvánicas y los Equilibrios se explica que las concentraciones de los gases, cuando los gases burbujan a través de un líquido y forman un equilibrio con componentes del líquido, pueden ser sustituidas por la actividad de esos gases, y



también se explica que la actividad de los gases es prácticamente igual a su presión en atmósferas, siempre que la presión sea igual, o inferior, a la atmosférica; dado que los vapores de agua, cuando burbujan a través del agua, están a la presión de 1 atmósfera su actividad será igual a 1, y este es, por tanto, el valor de la concentración de los vapores del agua en los 2 casos, agua pura y solución, con lo que las constantes de cada equilibrio quedan así:

$$K_c = \frac{1}{55'5555}$$

$$K_c \text{ solución} = \frac{1}{55'4444}$$

Bien, pues de momento contamos con un valor de la  $H_{fr}$ , que es  $9'72 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y con los valores de las 2 constantes de equilibrio; es necesario conseguir una expresión que las relacione; para relacionarlas, repasemos conceptos estudiados anteriormente; en el capítulo titulado “relaciones entre las medidas energéticas y las constantes de los equilibrios” fueron deducidas integrales como esta:

$$\int_{G_f^0}^{G_f} dG_A = R \cdot T \cdot \int_1^{P_A} \frac{dP_A}{P_A} \quad (2)$$

En estas integrales se eligieron a las condiciones estándares, como condiciones iniciales, porque en las condiciones estándares están calculadas todas las constantes de los equilibrios; piénsese que, entonces, se estaba tratando de conseguir una expresión que relacionara a las energías libres con las constantes de los equilibrios y, si las constantes de los equilibrios están calculadas en las condiciones estándares lo razonable era tomar, a las condiciones estándares, como condiciones iniciales.

Sin embargo, igual que se tomaron como condiciones iniciales a las condiciones estándares, se podían haber tomado otras condiciones iniciales, como por ejemplo estas: 1 atmósfera de presión y  $100^\circ \text{C}$  de temperatura. Con estas nuevas condiciones iniciales, la expresión (2) es:

$$\int_{G_f'}^{G_f} dG_A = R \cdot T \cdot \int_1^{P_A} \frac{dP_A}{P_A}$$

designando por  $G_f'$  a la energía libre de formación (en nuestro caso del vapor de agua) en las condiciones de 1 atmósfera de presión y  $100^\circ \text{C}$  de temperatura; todos los análisis que se realizaron en el capítulo “relaciones entre las medidas energéticas y las constantes de los equilibrios”, a partir de fórmulas como la (2), pueden ser repetidos con estas nuevas condiciones iniciales y se llegará a una expresión como la que sigue:

$$\Delta G_{fn}' = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_c$$

en la que la  $\Delta G_{fn}'$  es la variación que experimenta la energía libre, al producirse la reacción molar  $n$  veces, en las condiciones de 1 atmósfera y  $100^\circ \text{C}$ , y  $K_c$  es la constante del equilibrio en estas mismas condiciones.

Quiere decirse que las constantes de los equilibrios, a cualquier temperatura, están relacionadas con las variaciones de las energías libres, al realizarse la reacción molar  $\underline{n}$  veces y a esa misma temperatura, por la expresión:

$$\Delta G_{fn} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_c$$

que es la fórmula que hay que utilizar con los sistemas cuyos equilibrios no pueden producirse a 25° C, como son las fusiones o las vaporizaciones; si esta última expresión la referimos a 1 mol, se convierte en esta otra expresión:

$$\Delta G_{fr} = -R \cdot T \cdot \ln K_c$$

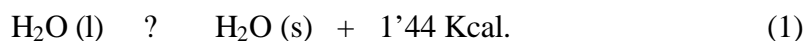
y como para cualquier valor de la temperatura, con la condición de que sea constante, el valor de la  $\Delta G_{fr}$  es:

$$\Delta G_{fr} = \Delta H_{fr} - T \cdot \Delta S_{fr} = -R \cdot T \cdot \ln K_c$$

al despejar en esta última igualdad el  $\ln K_c$ , y aplicar su fórmula a las 2 temperaturas, la del agua pura y la que pide el enunciado del problema, nos encontraremos con la “famosa” fórmula del ejemplo 58 ; a partir de aquí tiene que seguir resolviendo el problema el alumno; sólo una ayuda: los grados tienen que ser grados Kelvin.

Solución:  $T = 373.05 \text{ K}$ .

**Ejemplo 66.- Problema a resolver por el alumno.** Sabiendo que el calor de fusión del hielo es  $1.440 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calcular la temperatura de congelación de una solución acuosa que contenga  $0.1111$  moles de un soluto por litro de la solución. Supóngase que el tamaño de las moléculas del agua es igual al tamaño de las moléculas del soluto. También supóngase que la  $\Delta H_{fr}$  y la  $\Delta S_{fr}$  de los moles del agua a 0° C, que es la temperatura de congelación del agua pura, son iguales a la  $\Delta H_{fr}$  y a la  $\Delta S_{fr}$  de los moles del agua de la solución a su temperatura de congelación. La temperatura de congelación tiene que ser calculada a partir de las constantes de los equilibrios, de este equilibrio:



tanto para el agua pura como para el agua de la solución y, también, a partir de las relaciones de las constantes de los equilibrios con las energías libres de formación.

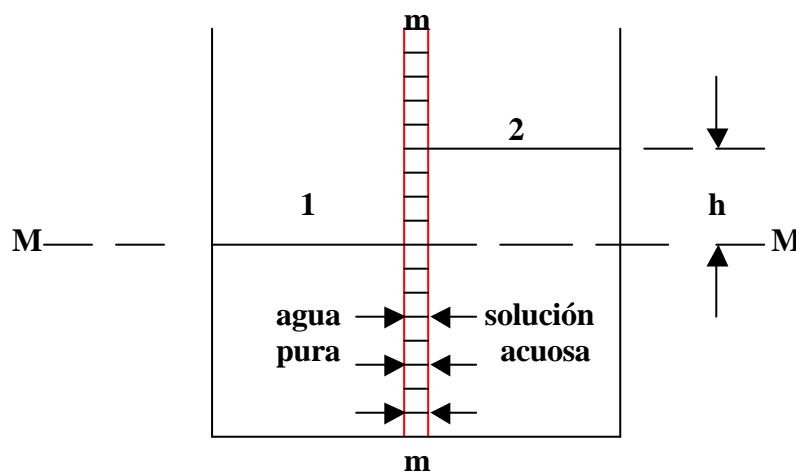
Ayuda: como el hielo es un sólido, las constantes de equilibrio de la expresión (1) son de la forma:

$$K_c = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O (l)}]}$$

y, por lo demás, todo es análogo al problema anterior.

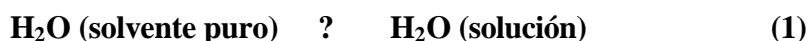
Solución:  $T = 272.8 \text{ K}$ .

**Ejemplo 67.-** A un depósito cilíndrico, una membrana lo divide en 2 partes. En una de las partes hay agua pura y en la otra parte hay una solución acuosa. La membrana está formada por un material poroso a través de cuyos poros pueden pasar las moléculas del agua, pero no pueden pasar las moléculas del soluto. En esquema, el depósito es:



m-m es la membrana, que suele llamarse semi-permeable; hallar una expresión que relacione a las energías libres de las moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  (en la solución y en el agua pura) con las concentraciones del agua, también en la solución y en el agua pura.

Las moléculas del agua están constantemente pasando del agua pura a la solución y, también, están pasando de la solución al agua pura; cuando el número de moléculas de agua que pasan del recinto 1 al recinto 2, es igual al número de moléculas de agua que pasan del recinto 2 al recinto 1, se ha establecido un equilibrio; en el equilibrio, la presión de la columna de líquido de altura  $h$  (véase el esquema) se denomina presión osmótica, y el equilibrio se expresa mediante la reacción:



cuya constante de equilibrio es la siguiente:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O (solución)}]}{[\text{H}_2\text{O (solvente puro)}]}$$

Si se denomina por  $G_f^0(a)$  a la energía libre estándar de formación de las moléculas de agua del solvente puro, y por  $G_f^0(s)$  a la energía libre estándar de formación de las moléculas del agua de la solución, la variación que experimenta la energía libre estándar al pasar, las moléculas del agua, del agua pura a la solución, designándola por  $?G_{ff}^0$ , es:

$$?G_{ff}^0 = G_f^0(s) - G_f^0(a)$$

Por otro lado recuérdese que, en todo equilibrio, como por ejemplo este:



si a la  $G_f^0$  de C y de D, a partir de A y de B, la designamos por  $\Delta G_{fr}^0$ , su valor es:

$$\Delta G_{fr}^0 = G_f^0 \text{ de C} + G_f^0 \text{ de D} - G_f^0 \text{ de A} - G_f^0 \text{ de B}$$

y esta variación que experimenta la energía libre está relacionada con la constante del equilibrio de la reacción (2), mediante la fórmula molar:

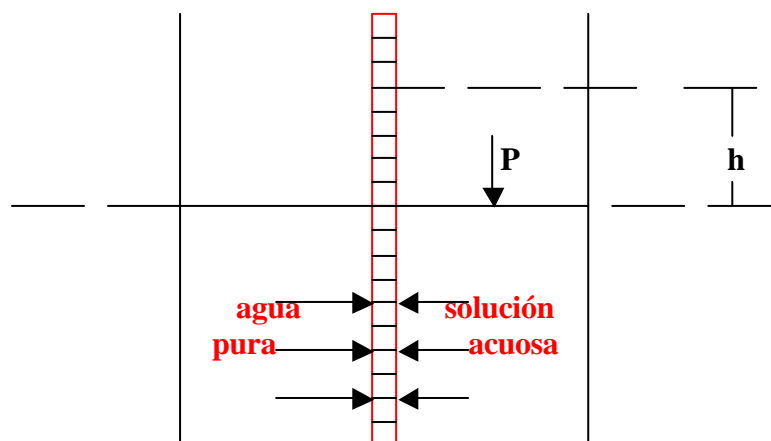
$$\Delta G_{fr}^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_c = - R \cdot T \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (3)$$

Aplicando la expresión (3) al equilibrio (1) se tiene:

$$\Delta G_{fr}^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_c = - R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}(\text{solución})]}{[\text{H}_2\text{O}(\text{solvente puro})]}$$

y esta es la expresión que pide el ejercicio; sin embargo, la expresión no es correcta, porque las moléculas del agua que están en el recinto 2 del esquema están sometidas a una presión superior a las moléculas del agua que están en el recinto 1; en efecto, las moléculas del recinto 1 que se encuentran por debajo de la línea horizontal M-M del esquema están sometidas a la presión atmosférica, pero las moléculas del recinto 2 que se encuentran también por debajo de la línea horizontal M-M, además de a la presión atmosférica, están sometidas a la presión de la columna de líquido de altura  $h$  y, como se sabe, un aumento de la presión implica un aumento de la energía libre. Este concepto será analizado en el ejemplo siguiente.

**Ejemplo 68.-** Consideremos el depósito de ejemplo 67 estando el agua y la solución al mismo nivel, o sea como indica este otro esquema:



Permaneciendo inalterados los volúmenes, del agua pura y de la solución, como indica este último esquema, calcular el valor de la presión  $P$  con la que se igualarían las 2 energías libres: la del agua pura y la del agua de la solución.

La igualación de energías libres equivale a situación de equilibrio; para que exista equilibrio, la presión  $P$  tiene que ser igual a la presión osmótica.

Siendo el volumen constante, porque los líquidos son prácticamente incompresibles, y siendo la temperatura constante, con lo que  $dV = dt = 0$  y  $dT = 0$ , repetamos

brevemente las ecuaciones diferenciales de las medidas energéticas (exceptuando la de la entropía, porque no hace falta):

$$dE = dQ$$

$$dH = dQ + d(P \cdot V) = dQ + V \cdot dP$$

$$dG = dQ + V \cdot dP - T \cdot dS = V \cdot dP$$

con lo que la variación infinitesimal de la energía libre, que es la que nos interesa, es:

$$dG = V \cdot dP$$

y el aumento que experimenta la  $G$  de la solución, al ser comprimida, se obtiene integrando esta ecuación diferencial entre 1 atmósfera y  $1 + p$ , siendo  $p$  la presión osmótica; el volumen sabemos que es constante; integremos:

$$\Delta G = V \cdot \int_1^{1+p} dP = V \cdot (1 + p - 1) = V \cdot p$$

En el problema anterior se dedujo que la  $G_f^0$  del agua de la solución, está relacionada con la  $G_f^0$  del agua del solvente puro, por la fórmula:

$$G_f^0(a) = G_f^0(s) + R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (1)$$

La fórmula (1) se obtuvo considerando constante a la presión; cuando la solución, debido a la presión osmótica, aumenta su presión en  $p$  atmósferas, la  $G_f$  del agua de la solución se incrementará en el término  $V \cdot p$  y, por tanto, la expresión (1) se convertirá en esta otra expresión:

$$G_f^0(a) = G_f^0(s) + V \cdot p + R \cdot T \cdot \ln K \quad (2)$$

La expresión (2) se ha conseguido de la igualdad (1), pero introduciendo el aumento de energía libre que se origina por la presión osmótica; la presión osmótica hace que aumente la presión en la solución y, debido a ello, el número de moles de agua que pasan, de la solución al solvente, es idéntico al número de moles de agua que pasan del solvente a la solución; quiere decirse que se ha establecido un equilibrio, y el establecimiento de un equilibrio implica siempre que la energía libre de los reaccionantes sea igual a la energía libre de los productos; en nuestro caso, la situación de equilibrio implica que la  $G_f^0(s)$  sea igual a la  $G_f^0(a)$ , con lo que la fórmula (2) queda reducida a esta otra fórmula:

$$0 = V \cdot p + R \cdot T \cdot \ln K_c$$

de donde:

$$p = - \frac{R \cdot T \cdot \ln K_c}{V} \quad (3)$$

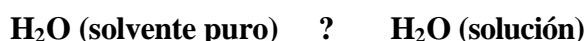
y este es el valor de la presión osmótica que pide el ejercicio; la presión osmótica también tiene otra fórmula más simple; la deducimos a continuación.

Se sabe que 1 mol de agua ocupa un volumen de  $18 \text{ cm}^3$ ; si la solución es diluida, también 1 mol de la solución ocupará un volumen que, prácticamente, es de  $18 \text{ cm}^3$ .

Supongamos que, en esos  $18 \text{ cm}^3$  de la solución hay  $m_1$  moléculas de agua y  $m_2$  moléculas del soluto; como  $m_2$  es muy pequeño comparado con  $m_1$ , se puede decir que, aproximadamente, se cumple esta expresión:

$$m_1 + m_2 = 6'023 \cdot 10^{23} = 1 \text{ mol}$$

Por otro lado, el equilibrio entre el solvente puro y la solución es:



y su  $K_c$  vale:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O (solución)}]}{[\text{H}_2\text{O (solvente puro)}]}$$

Aplicando esta fórmula de  $K_c$  a una solución de  $18 \text{ cm}^3$  se tiene:

$$K_c = \frac{\frac{m_1}{6'023 \cdot 10^{23}}}{\frac{1}{0'018}} = \frac{m_1}{6'023 \cdot 10^{23}}$$

porque  $\frac{m_1}{6'023 \cdot 10^{23}}$  son los moles de agua que tienen las  $m_1$  moléculas de agua de la solución, y 0'018 son los litros que tienen su volumen; también, en el solvente puro, 1 mol ocupa el volumen de 0'018 litros.

Por otro lado, los moles que tienen las  $m_2$  moléculas del soluto son  $\frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}}$  y la suma de los moles del solvente y de los moles del soluto es la unidad, ya que se ha partido de un sólo mol; los sumemos:

$$\frac{m_1}{6'023 \cdot 10^{23}} + \frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}} = 1$$

Por tanto,  $K_c$  puede expresarse así:

$$K_c = 1 - \frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}}$$

y como  $m_2$  es muy pequeño, comparado con  $6'023 \cdot 10^{23}$ , al aplicar logaritmos neperianos a esta última igualdad se tiene:

$$\ln K_c = \ln \left( 1 - \frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}} \right) \approx - \frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}}$$

(recuérdese que el logaritmo neperiano de  $1 - \frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}}$  es aproximadamente igual a  $-\frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}}$ ); al sustituir este valor del  $\ln K_c$  en la fórmula (3), se tiene:

$$p \sim \frac{R \cdot T}{V} \cdot \left( - \frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}} \right) = \frac{m_2}{V \cdot 6'023 \cdot 10^{23}} \cdot R \cdot T$$

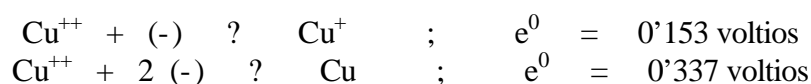
obsérvese que en esta última igualdad  $\frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}}$  son los moles de soluto que hay en el volumen  $V$ , que se ha supuesto de  $18 \text{ cm}^3$ , o sea de  $0'018$  litros, para que el estudio resultara más fácil, pero que pudiera haber sido de la magnitud que se hubiera querido; como el cociente de los moles  $\frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}}$  dividido por el volumen que ocupan,  $V$ , en litros, es igual a la concentración del soluto, la última igualdad se convierte en esta otra fórmula:

$$p = [\text{soluto}] \cdot R \cdot T$$

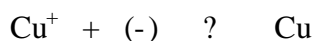
que es una fórmula simple de la presión osmótica, y su unidad es la atmósfera porque, tomando para  $R$  el valor  $0'08206$ , es decir con las unidades  $\text{atmósfera} \cdot \text{litro} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , se tiene:

$$\begin{aligned} p &= [\text{soluto}] \text{ mol} \cdot \text{litro}^{-1} \cdot R \text{ atmósfera} \cdot \text{litro} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T \text{ K} = \\ &= [\text{soluto}] \cdot R \cdot T \text{ atmósferas} \end{aligned}$$

**Ejemplo 69.-** Se parte de estos potenciales estándares de reducción:



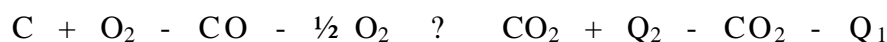
Calcular el potencial estándar de reducción de la reacción:



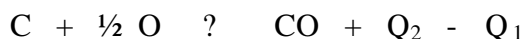
Hay un concepto, como es el calor, que por formar parte de las reacciones puede intervenir en las operaciones que con las reacciones se hagan, por ejemplo, si las 2 reacciones que siguen:



se restan, el calor interviene como un término más en la operación, resultando esta expresión:

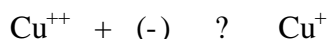


o lo que es lo mismo:

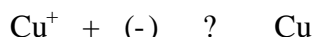


pudiéndose deducir, a partir de las 2 reacciones (1) de formación del gas  $\text{CO}_2$ , la cantidad de calor que se desprende al producirse el gas  $\text{CO}$  partiendo de  $\text{C}$  y de  $\text{O}_2$ .

Esto que se puede hacer con el calor, no se puede hacer con los potenciales estándares, y no se puede hacer porque los potenciales estándares no forman parte de la reacción; la reacción:



tiene un potencial estándar igual a 0'153 voltios, pero esta cifra de 0'153 voltios no tiene relación alguna con la reacción; por ello, el potencial estándar de la reacción que pide el problema:



no puede calcularse operando con las 2 reacciones cuyos potenciales estándares cita el enunciado.

Para resolver el ejemplo vamos a pasar, los potenciales estándares, a términos energéticos; los potenciales estándares se convierten en términos energéticos mediante la expresión molar que sigue:

$$G_{\text{fr}}^0 = - n_e \cdot f \cdot e^0 \quad (2)$$

Aplicando la fórmula molar (2) a la primera reacción (1) se deduce que la energía libre estándar de formación del ión  $\text{Cu}^+$ , a partir del ión  $\text{Cu}^{++}$ , vale:

$$G_{\text{fr}}^0 = - 1 \cdot 96.496 \cdot 0'153 = - 14.763'9 \text{ julios} \cdot \text{mol}^{-1}$$

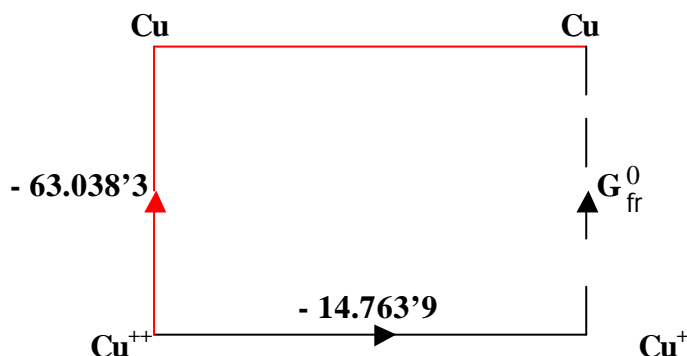
Al aplicar la misma fórmula molar (2) a la segunda reacción (1) se deduce que la energía libre estándar de formación del metal  $\text{Cu}$ , a partir del ión  $\text{Cu}^{++}$ , vale:

$$G_{\text{fr}}^0 = - 2 \cdot 96.496 \cdot 0'337 = - 63.038'3 \text{ julios} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En este último caso  $n_e = 2$ , porque son 2 los moles de electrones que circulan al realizarse la reacción molar.

Representemos los datos obtenidos en este esquema:





en el que se han indicado el valor de la  $G_{fr}^0$  del Cu a partir del ion  $Cu^{++}$  y el valor de la  $G_{fr}^0$  del ión  $Cu^+$  a partir del ión  $Cu^{++}$ ; lo que se necesita conocer es la  $G_{fr}^0$  indicada en el esquema con trazos discontinuos; esta  $G$  se consigue formando, primero, el ión  $Cu^{++}$  a partir del ión  $Cu^+$  y, después, el átomo Cu a partir del ión  $Cu^{++}$ ; en resumidas cuentas, lo que se ha explicado es igualar el “camino”  $Cu^+-Cu$  al camino  $Cu^+-Cu^{++}-Cu$ , quiere decirse que estamos aplicando la regla de la independencia del camino recorrido; hagámoslo:

$$G_{fr}^0 (Cu^+ \rightarrow Cu) = + 14.763'9 - 63.038'9 = - 48.274'4 \text{ julios} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bien, pues terminemos el problema haciendo uso de la fórmula molar (2) para la reacción que pide el enunciado del problema, ya que sabemos cual es su energía libre estándar de formación:

$$- 48.274'4 = - 1 \cdot 96.496 \cdot e^0$$

de donde:

$$e^0 = 0'5 \text{ voltios}$$

## APÉNDICES

### FUNCIONES DE ESTADO

El calor y el trabajo son unas manifestaciones de la energía que pueden considerarse fundamentales, ya que cuando a un cuerpo se le da (o se le quita) calor, o cuando a un cuerpo se le da (o se le quita) trabajo, se modifican las demás medidas energéticas del cuerpo. Piénsese que una sustancia, en un momento determinado, cuenta con unos valores fijos de la presión, del volumen, de la entalpía, de la temperatura,..., y puede decirse que, por ejemplo, una materia tiene “tal” volumen, o “tal” temperatura; sin embargo, no es correcto decir que una materia tenga “tal” calor o que tenga “tal” trabajo; el calor y el trabajo se transmiten, y modifican los conceptos energéticos de los cuerpos que los reciben y de los cuerpos que los pierden. Un ejemplo claro es el caso de una materia que recibe calor y que su temperatura aumenta, pasando por ejemplo de  $20^\circ \text{C}$  a  $40^\circ \text{C}$ ; pues bien, la temperatura, por el hecho de poder ser expresada en cifras concretas se dice de ella que es una función de estado; también son funciones de estado

la presión y la entalpía, porque la presión y la entalpía de cada sustancia se pueden expresar mediante cifras concretas; sin embargo, el calor y el trabajo no son funciones de estado, ya que es absurdo decir que un cuerpo tenga “tantos” julios; lo correcto es decir que un cuerpo recibe (o da) “tantos” julios. No obstante, y como se decía antes, el calor y el trabajo son las manifestaciones energéticas más fundamentales.

## **LA REGLA DE LA INDEPENDENCIA DEL CAMINO RECORRIDO SÓLO DEBE DE SER UTILIZADA POR LOS PRINCIPIANTES**

Una vez que el alumno ha estudiado y asimilado los conceptos analizados, y ha adquirido suficientes conocimientos, vamos a demostrar que la regla de la independencia del camino recorrido no es tan importante y, además, tiene un “campo” de aplicación más amplio que el explicado hasta ahora.

Se demostró, en los capítulos donde se analizan los conceptos de esta regla, que las transmisiones del calor son independientes del camino recorrido, pero que no lo son las transmisiones del trabajo. En el capítulo “independencia del camino recorrido de las medidas energéticas” se decía que, solamente determinadas medidas energéticas son independientes del camino recorrido: aquellas cuyas variaciones eran iguales a las variaciones del calor. Se decía esto para que el alumno no cometiera el error de utilizar indebidamente la regla y ahora, con los conocimientos que se poseen, debe de olvidarse esta regla porque obsérvese que, ejemplos como el 51, pueden resolverse sin necesidad de utilizar la regla de la independencia del camino recorrido, porque se pueden resolver aplicando la fórmula:

$$\Delta H_f \text{ (a } 700 \text{ K)} = \Delta H_f^0 + \Delta C_p \text{ de la reacción} \cdot (700 - 298)$$

Pero ahora viene lo más importante; si se conoce la  $S$  a 298 K y se quiere averiguar la  $S$  a 500 K, se averigua mediante una fórmula que puede comprobarse que sigue la regla de la independencia del camino recorrido; esta es la fórmula:

$$S_{fr} = S_{fr}^0 + \Delta C_p \text{ (reacción)} \cdot \int_{298}^{500} \frac{dT}{T} \quad (1)$$

que sigue la regla de la independencia del camino recorrido porque para pasar la  $S$  de un “mol” de los reaccionantes desde la temperatura de 298 K hasta la temperatura de 500 K hay que aplicar la fórmula:

$$C_p \text{ (reaccionantes)} \cdot \int_{298}^{500} \frac{dT}{T} \quad (2)$$

y para pasar de  $S$  de un “mol” de los productos desde la temperatura de 500 K hasta la temperatura de 298 K hay que aplicar la fórmula:

$$C_p (\text{productos}) \cdot \int_{500}^{298} \frac{dT}{T} \quad (3)$$

y como se verifica esta igualdad:

$$\int_{500}^{298} \frac{dT}{T} = - \int_{298}^{500} \frac{dT}{T}$$

al sumar las expresiones (2) y (3) se tiene:

$$\begin{aligned} C_p (\text{reaccionantes}) \cdot \int_{298}^{500} \frac{dT}{T} - C_p (\text{productos}) \cdot \int_{298}^{500} \frac{dT}{T} &= \\ &= - \Delta C_p (\text{reacción}) \cdot \int_{298}^{500} \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

La regla de la independencia del camino recorrido, aplicada a la  $S$ , nos hubiera dado esta fórmula:

$$S_{fr}^0 = S_{fr} - \Delta C_p (\text{reacción}) \cdot \int_{298}^{500} \frac{dT}{T}$$

que es precisamente la fórmula (1). Por consiguiente, en este caso concreto, la entropía sí sigue la regla de la independencia del camino recorrido, demostrándose que lo que se afirmaba en el capítulo “independencia del camino recorrido de las medidas energéticas” era solo un método de precaución para los alumnos que inician sus estudios en Termodinámica. Con los conocimientos adquiridos, y para estudios superiores, interesa prescindir de la regla de la independencia del camino recorrido y aplicar solamente fórmulas.

## ENERGÍAS LIBRES DE FUSIONES Y DE VAPORIZACIONES

La variación que experimenta la energía libre de una sustancia, cuando se funde o cuando se vaporiza, se deduce mediante fórmulas como esta:

$$\Delta G_{fn} = \Delta n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (1)$$

que se analizaron en los ejemplos 65 y 66.

Sin embargo, en el ejemplo 9 se expuso la fórmula que sigue:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H - T \cdot \frac{\Delta H}{T} = 0 \quad (2)$$

que contradice a la fórmula (1).

Lógicamente, cuando un cuerpo se funde, o se vaporiza, su energía libre varía, y esta variación de la energía libre se calcula mediante la fórmula (1). Consecuencia: la fórmula (2) es incorrecta y hay que olvidarla.

Solo es admisible la fórmula (2) cuando exista un equilibrio entre el sólido y el líquido sin que haya transformación (que es lo mismo que decir que estén en equilibrio el sólido y el líquido), o sea que el sólido no esté fundiéndose; del mismo modo, si hay un equilibrio entre un líquido y su vapor sin que haya transformación, también es cierta la fórmula (2). No le “demo más vueltas”, en los equilibrios las variaciones de las  $G$  son iguales a cero.

## VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE UNA REACCIÓN AL VARIAR LA TEMPERATURA

Se van a realizar unos análisis análogos a los efectuados en el capítulo “medidas energéticas de un compuesto y de una reacción”, pero con la energía libre en lugar de con la entalpía. Partiremos de la reacción que sigue:



Lo que varía la energía libre al producirse la reacción es:

$$\Delta G_r = G_C + G_D - G_A - G_B \quad (2)$$

designando por  $G_A$ ,  $G_B$ ,  $G_C$  y  $G_D$  a las energías libres de cada uno de los compuestos de la reacción.

En el caso de que la reacción (1) se realice a la temperatura de 298 K, analicemos la expresión (2) cuando se aumenta la temperatura; al aumentar la temperatura, la energía libre de cada uno de los 4 compuestos de la reacción varía; se sabe que la variación finita de la energía libre tiene la siguiente expresión:

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

que aplicada al compuesto A adquiere esta forma:

$$\Delta G_A = \Delta H_A - S_A \cdot \Delta T - T \cdot \Delta S_A$$

Quiere decirse que, al aumentar la temperatura, la energía libre del compuesto A tiene el valor  $G_A + \Delta G_A$ ; lo mismo ocurre con los otros 3 compuestos de la reacción, luego la expresión (2) al aumentar la temperatura en un valor  $\Delta T$  se convierte en esta otra expresión:

$$\Delta G_r \text{ a } (298 + \Delta T) \text{ K} =$$

$$\Delta G_C + \Delta H_C - S_C \cdot \Delta T - T \cdot \Delta S_C + G_D + \Delta H_D - S_D \cdot \Delta T - T \cdot \Delta S_D - G_A - \Delta H_A + S_A \cdot \Delta T + T \cdot \Delta S_A - G_B - \Delta H_B + S_B \cdot \Delta T + T \cdot \Delta S_B =$$

$$= \Delta G_{\text{r}} \text{ a } 298 \text{ K} + (\Delta H_{\text{C}} + \Delta H_{\text{D}} - \Delta H_{\text{A}} - \Delta H_{\text{B}}) - T \cdot (\Delta S_{\text{C}} + \Delta S_{\text{D}} - \Delta S_{\text{A}} - \Delta S_{\text{B}})$$

Seguidamente analicemos cada uno de los términos de esta última fórmula. Si la presión es constante, el primer paréntesis vale:

$$\Delta H_{\text{C}} + \Delta H_{\text{D}} - \Delta H_{\text{A}} - \Delta H_{\text{B}} = \Delta T \cdot (C_{\text{C}} + C_{\text{D}} - C_{\text{A}} - C_{\text{B}}) \quad (3)$$

siendo  $C_{\text{A}}$ ,  $C_{\text{B}}$ ,  $C_{\text{C}}$  y  $C_{\text{D}}$  las capacidades caloríficas de cada uno de los 4 compuestos de la reacción (1), y a la que se le ha estado designando con la nomenclatura  $\Delta C_{\text{p}}$ ; quiere decirse que la igualdad (3) queda simplificada a:

$$\Delta T \cdot \Delta C_{\text{p}}$$

Al segundo paréntesis lo vamos a denominar  $\Delta S_{\text{r}}$ , es decir variación que experimenta la entropía al producirse la reacción a 298 K.

El tercer paréntesis, y de acuerdo con la expresión (9) del capítulo “medidas energéticas de un compuesto y de una reacción”, tiene el valor que sigue:

$$\Delta C_{\text{p}} \cdot \ln \frac{T + \Delta T}{T}$$

Teniendo en cuenta lo anterior, la variación que experimenta la energía libre al producirse la reacción a la temperatura de  $(298 + \Delta T)$  K será:

$$\Delta G_{\text{r}} \text{ a } (298 + \Delta T) \text{ K} = \Delta G_{\text{r}} \text{ a } 298 \text{ K} + \Delta T \cdot \Delta C_{\text{p}} - \Delta T \cdot \Delta S_{\text{r}} - T \cdot \Delta C_{\text{p}} \cdot \ln \frac{T + \Delta T}{T}$$

En el caso de que el incremento de la temperatura sea infinitesimal, la fórmula anterior queda así:

$$\Delta G_{\text{r}} \text{ a } (298 + dT) \text{ K} = \Delta G_{\text{r}} \text{ a } 298 \text{ K} + dG_{\text{r}} = \Delta G_{\text{r}} \text{ a } 298 \text{ K} + \Delta C_{\text{p}} \cdot dT - \Delta S_{\text{r}} \cdot dT - T \cdot \Delta C_{\text{p}} \cdot \ln \frac{T + dT}{T}$$

o lo que es lo mismo:

$$dG_{\text{r}} = \Delta C_{\text{p}} \cdot dT - \Delta S_{\text{r}} \cdot dT - T \cdot \Delta C_{\text{p}} \cdot \ln \frac{T + dT}{T} \quad (4)$$

pero como existe esta igualdad:

$$\ln \frac{T + dT}{T} = \ln \left( 1 + \frac{dT}{T} \right) \approx \frac{dT}{T}$$

la fórmula (4) es:

$$dG_{\text{r}} = \Delta C_{\text{p}} \cdot dT - \Delta S_{\text{r}} \cdot dT - T \cdot \Delta C_{\text{p}} \cdot \frac{dT}{T}$$

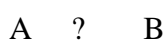
o lo que es lo mismo:

$$dG_r = - \Delta S_r \cdot dT$$

igualdad que, aunque sea válida para incrementos infinitesimales, no se puede integrar porque la  $\Delta S_r$  no es constante, ya que varía cuando varía la temperatura.

## **DEDUCIR UNA FORMA DE CALCULAR LAS TEMPERATURAS DE LAS FUSIONES O DE LAS VAPORIZACIONES DE LAS SUSTANCIAS, CONOCIENDO LAS VARIACIONES QUE EXPERIMENTAN LAS ENERGÍAS LIBRES AL PRODUCIRSE ESAS FUSIONES Ó ESAS VAPORIZACIONES**

Dada una reacción cualquiera como por ejemplo la que sigue:



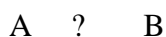
la variación que experimenta la energía libre al producirse 1 mol de B, a partir de 1 mol de A, se sabe que es igual a la energía libre de formación de 1 mol de B menos la energía libre de formación de 1 mol de A; es decir:

$$\Delta G_r = G_B - G_A \quad (1)$$

designando por  $\Delta G_r$  a la variación que experimenta la energía libre al producirse la reacción, y siendo  $G_B$  la energía libre de formación de 1 mol de B, y siendo  $G_A$  la energía libre de formación de 1 mol de A. También se sabe que la expresión (1) es igual a:

$$\Delta G_r = G_B - G_A = - R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (2)$$

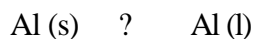
en la que  $K_c$  es la constante de este equilibrio:



Bien, pues la igualdad (2), **que es molar, como puede aplicarse a cualquier temperatura**, es la que va a utilizarse para calcular lo que pide el enunciado del apéndice; **la igualdad (2) es de una importancia extraordinaria ya que, mediante ella, es posible deducir las temperaturas de las fusiones y las temperaturas de las vaporizaciones si se conocen las variaciones de las energías libres; es tal su importancia que algunos científicos la consideran como la fórmula más representativa de la Termodinámica Química.**

Aún cuando la fórmula (2) sea molar, lógicamente es válida para cualquier número  $n$  de moles; basta con multiplicarla por  $n$ .

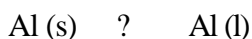
Consideremos seguidamente una sustancia sólida cualquiera, por ejemplo el aluminio. Calentemos la sustancia hasta alcanzar su punto de fusión; se realizará la siguiente reacción:



a la temperatura a la que funde el aluminio, la variación que experimenta la energía libre al producirse 1 mol de Al (l) a partir de 1 mol de Al (s), se denomina  $\Delta G_r$  y su valor es:

$$\Delta G_r = - R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (3)$$

siendo  $K_c$  la constante de este equilibrio:



y su valor será:

$$K_c = [\text{Al (l)}]$$

porque las concentraciones de los sólidos no se incluyen en las constantes de los equilibrios.

La concentración  $[\text{Al (l)}]$  es muy fácil de calcular, ya que si pesamos 1 litro de aluminio en estado líquido, dividiendo este peso por el peso molecular del aluminio se consiguen los moles que hay el 1 litro; **bien, pues estos moles son iguales a la concentración  $[\text{Al (l)}]$** , porque la concentración del aluminio líquido es la misma si se parte de 1 litro de aluminio fundido que si se parte de 1 mol de aluminio fundido. Quiere decirse que si se calcula la  $\Delta G_r$  de la fórmula (3), al despejar T se tiene:

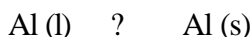
$$T = - \frac{\Delta G_r}{R \cdot \ln K_c} = - \frac{\Delta G_r}{R \cdot \ln [\text{Al (l)}]} \quad (4)$$

pudiéndose deducir la temperatura a la que funde el aluminio, que es lo que se trataba de calcular.

Puede ser que en los enunciados de algunos problemas los planteamientos varíen; por ejemplo, el problema podría pedir la energía libre de formación de 3 moles de aluminio fundidos, conociendo la temperatura a la que funde el aluminio y conociendo la energía libre de formación del aluminio en estado sólido aunque a su temperatura de fusión ; para resolver el problema multiplicaríamos por 3 la fórmula (2) ; se obtiene lo que sigue:

$$3 \cdot G_{\text{fundido}} = 3 \cdot G_{\text{sólido}} - 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_c$$

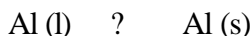
Vamos a enfriar, ahora, aluminio fundido hasta alcanzar su temperatura de solidificación; la reacción es:



La variación que experimenta la energía libre al producirse 1 mol de Al (s) a partir de 1 mol de Al (l), será:

$$\Delta G_r = - R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (5)$$

pero  $K_c$ , en este caso, es la constante de equilibrio de este otro equilibrio:



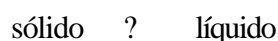
por lo que su valor será:

$$K_c = \frac{1}{[Al(l)]}$$

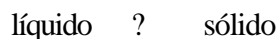
y al sustituir esta constante de equilibrio en la igualdad (5) resulta para T el valor:

$$T = \frac{\Delta G_r}{R \cdot \ln [Al(l)]}$$

que es una igualdad idéntica a la igualdad (4); el hecho de que una igualdad tenga el signo menos y la otra igualdad tenga el signo más se debe a que las variaciones de las energías libres son iguales y de signo contrario; la variación que experimenta la energía libre al producirse esta reacción:



es igual a la variación que experimenta la energía libre al producirse esta otra reacción:

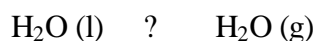


pero de signo contrario.

Obsérvese que se ha prescindido totalmente de la palabra **estándar**, porque siempre se han estado considerando temperaturas no estándares.

**Bueno pues el concepto analizado tiene una enorme amplitud de aplicaciones; como ejemplo, lo vamos a aplicar para calcular los puntos de ebullición y los puntos de congelación de las soluciones acuosas.**

**Empezaremos por las temperaturas a las que entran en ebullición las soluciones acuosas;** cuando una solución acuosa se calienta hasta su temperatura de ebullición, se produce la reacción que sigue:



y la variación que experimenta la energía libre, al formarse 1 mol de  $H_2O(g)$  a partir de 1 mol de  $H_2O(l)$ , será:

$$\Delta G_r = G_{\text{gas}} - G_{\text{líquido}} \quad (6)$$

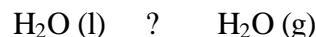
designando por  $G_{\text{gas}}$  a la energía libre de formación de 1 mol de agua-vapor, y por  $G_{\text{líquida}}$  a la energía libre de formación de 1 mol de agua-líquida; las dos energías libres estarán calculadas a la temperatura de ebullición de la solución, que es lo que se trata de averiguar.

Pero la  $\Delta G_r$  de la fórmula (6) también tiene el valor que sigue:

$$\Delta G_r = - R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (7)$$

siendo  $K_c$  la constante de este equilibrio:





Suponiendo conocida la  $\Delta G_r$ , para calcular la  $T$  calculemos antes la  $K_c$ ; este es su valor:

$$K_c = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O(l)}]}$$

porque la concentración  $[\text{H}_2\text{O (g)}]$  es igual a la unidad, como se recuerda en el ejemplo 66.

Por último despejemos  $T$  de la fórmula (7):

$$T = \frac{-\Delta G_r}{R \cdot \ln \frac{1}{[\text{H}_2\text{O(l)}]}} = \frac{-\Delta G_r}{R \cdot (\ln 1 - \ln [\text{H}_2\text{O(l)}])} = \frac{\Delta G_r}{R \cdot \ln [\text{H}_2\text{O(l)}]}$$

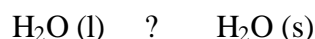
Se sabe que la concentración del agua pura es  $55'5555 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$ ; la concentración del agua en la solución tendrá un valor inferior a  $55'5555$ , y su cálculo depende de lo que exponga el enunciado del problema. Por ejemplo, si el enunciado dice que en 1 mol de la solución hay  $m_1$  moléculas del solvente (que es el agua) y  $m_2$  moléculas del soluto, puede plantearse esta igualdad:

$$\frac{m_1}{6'023 \cdot 10^{23}} + \frac{m_2}{6'023 \cdot 10^{23}} = 1$$

y si de esta última igualdad puede deducirse el valor de  $m_1$ , al dividir los moles por el volumen que ocupan en litros (téngase en cuenta que estamos considerando 1 mol de la solución, que son  $18 \text{ cm}^3$  de la solución), se consigue la concentración del agua en la solución, es decir:

$$[\text{H}_2\text{O}] \text{ en la solución} = \frac{\frac{m_1}{6'023 \cdot 10^{23}}}{\frac{18}{1.000}}$$

Pasemos, seguidamente, al cálculo de la temperatura de congelación de una solución; al enfriar la solución (seguimos considerando  $18 \text{ cm}^3$  para facilitar las operaciones) hasta su temperatura de congelación, se produce la siguiente reacción:



Denominemos por  $\Delta G_r$  a la variación que experimenta la energía libre con la reacción, al producirse 1 mol de  $\text{H}_2\text{O (s)}$  a partir de 1 mol de  $\text{H}_2\text{O (l)}$ ; su valor será:

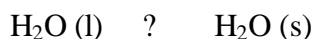
$$\Delta G_r = G_s - G_l$$

designando por  $G_s$  a la energía libre de formación de 1 mol de agua-sólida, y por  $G_l$  a la energía libre de formación de 1 mol de agua-líquida; las dos energías libres, por supuesto, son las correspondientes a la temperatura de congelación de la solución.

Sabemos que la  $\Delta G_r$  también tiene esta expresión molar:

$$\Delta G_r = - R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (8)$$

siendo  $K_c$  la constante del equilibrio siguiente:



cuyo valor es:

$$K_c = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}(l)]}$$

porque concentraciones como la  $[\text{H}_2\text{O} (s)]$  no se incluyen en las fórmulas de las constantes de los equilibrios, por tratarse de un sólido.

Ya sólo queda despejar  $T$  en la fórmula (8) ; hagámoslo:

$$T = \frac{-\Delta G_r}{R \cdot (\ln 1 - \ln[\text{H}_2\text{O}(l)])} = \frac{\Delta G_r}{R \cdot \ln[\text{H}_2\text{O}(l)]}$$

Nota.- En estas últimas fórmulas la constante  $R$  tiene que exponerse en calorías, porque las unidades de la  $\Delta G_r$  son las calorías.

## ÁTOMOS, ENLACES QUÍMICOS y SÓLIDOS

### ESTRUCTURAS ATÓMICAS

Todas las materias están formadas por moléculas y por átomos pero, ¿por qué si no “pueden verse”?; en efecto, las moléculas y los átomos “no pueden verse”, pero las materias tienen que estar formadas por estos minúsculos componentes porque es la única forma de explicar las transformaciones químicas; por ejemplo la electrólisis no sería posible sin la formación de iones; otros experimentos, como los efectuados mediante los tubos de descarga y mediante los espectrómetros de masas (estos aparatos se analizan en los apéndices), solamente se explican admitiendo que los átomos estén formados por un núcleo, de carga eléctrica positiva, y unos electrones, de cargas eléctricas negativas, que se mueven alrededor del núcleo.

Para medir la masa de los protones y de los neutrones se utiliza una medida que se llama **uma**; el vocablo **uma** está formado por las letras iniciales de las palabras **unidad masa atómica**; los valores, en unidades **umas**, del protón y del neutrón son los que siguen:

$$1 \text{ protón} = 1'007 \text{ umas}$$

$$1 \text{ neutrón} = 1'008 \text{ umas}$$

Por lo que respecta al electrón, se ha calculado experimentalmente su carga eléctrica, resultando ser igual a:

$$- 1'6 \cdot 10^{-19} \text{ culombios}$$

y la carga eléctrica del protón es igual y opuesta a esta última.

En unidades **umas** esta es la masa del electrón:

$$1 \text{ electrón} = 0'00055 \text{ umas}$$

Mediante el espectrómetro de masas se ha descubierto que un mismo elemento **suele tener núcleos de masas distintas**; el número de protones siempre es el mismo, pero no el número de neutrones. Por ejemplo, se ha comprobado que el cloro cuenta con núcleos de masa atómica igual a 35 umas y con núcleos de masa atómica igual a 37 umas; además, también se ha comprobado que de cada 1.000 átomos de cloro existen 754 átomos con masa atómica igual a 35 umas, y 246 átomos con masa atómica igual a 37 umas; quiere decirse que la masa atómica del núcleo del cloro, calculada a partir de los datos anteriores, es:

$$\frac{754 \cdot 35 + 246 \cdot 37}{1.000} = 35'49 \text{ umas}$$

aunque realmente es igual a 35'46 umas, porque las cifras 35 y 37 son aproximadas; las masas atómicas de los 2 núcleos de los átomos del cloro son, exactamente, estas: 34'97 umas y 36'97 umas; las masas del protón y del neutrón, como se ha dicho, son ligeramente superiores a 1 uma, produciéndose un hecho contradictorio (curiosidades de las ciencias químicas que, ojo, cuentan con muchas curiosidades) y es que las masas de los núcleos del cloro **deberían superar a las cifras 35 y 37 y, sin embargo, son inferiores a estas cifras.**

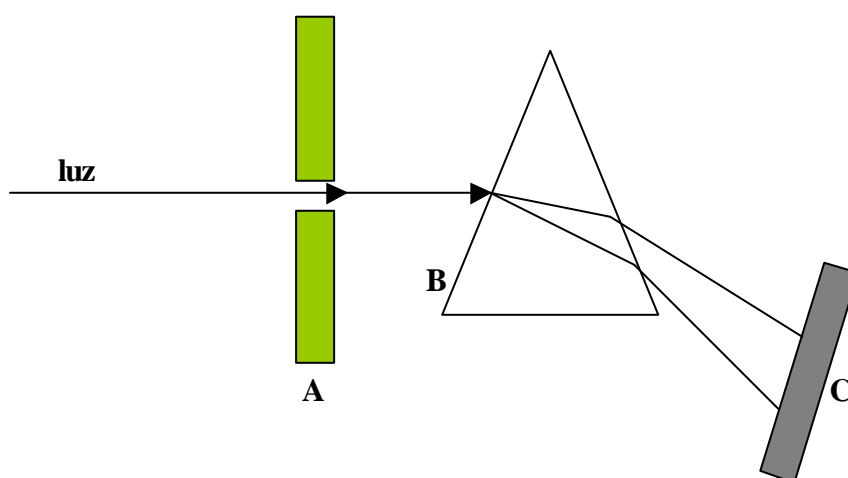
Bien, pues a los átomos de un mismo elemento que tienen núcleos de distinta masa que **el núcleo que más abunda del elemento**, se les conoce por el nombre de **isótopos del átomo**; la palabra isótopo procede del griego y quiere decir **la misma forma ó igual forma**. Todos los elementos tienen isótopos; por lo menos uno; algunos elementos tienen hasta 20 isótopos.

Al número de protones que tiene el átomo de un elemento se le llama **número atómico**; también el número atómico, por supuesto, es igual al número de electrones. Para el caso del elemento cloro, acabado de citar, su número atómico es 17 y esto quiere decir que el átomo de masa atómica igual a 35 tendrá un núcleo formado por 17 protones y por 18 neutrones. Al número atómico se le suele designar por la letra **Z** mayúscula; los valores de **Z** en la tabla periódica son: 1 el del primer elemento y 103 el del último elemento.

Al número de protones y de neutrones que tiene el núcleo de un elemento se le llama **masa atómica**, y se suele designar por la letra **A** mayúscula; por consiguiente, el número de neutrones será siempre igual a la diferencia **A - Z**.

Por lo que respecta a los electrones es evidente que, si estuvieran quietos, el núcleo los atraería, caerían sobre él y se neutralizarían ; quiere decirse que los electrones están en movimiento. Sin embargo, y de acuerdo con los conceptos de los campos eléctricos estudiados en Electricidad, cuando una carga eléctrica se mueve en un campo eléctrico que la atrae (y el núcleo atrae al electrón), **la carga eléctrica emite radiaciones**; si el electrón emitiera radiaciones perdería energía y, debido a ello, disminuiría su velocidad ; **si la velocidad del electrón estuviera disminuyendo continuamente**, llegaría un momento en que sería tan pequeña su velocidad que no podría “vencer” a la atracción del núcleo, con lo que caería sobre el núcleo y se neutralizaría; **como esto no ocurre hay que pensar que el electrón, al moverse, no emite radiaciones**. Veamos qué es lo que sucede.

Hagamos pasar un haz de luz blanca por un dispositivo que, en esquema, sea el que sigue:



en el que A es una placa con una rendija, B es un prisma de vidrio en el que se produce la refracción de los rayos de la luz, y C es una pantalla en la que se recogen los rayos refractados; en el caso de que la luz sea blanca, como se ha dicho, en la pantalla C se recogen todos los colores del arco iris unos tras otros, seguidos y continuos: rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, añil y violeta; lo que se recoge con la luz blanca en la pantalla C se llama **espectro continuo**; la luz menos desviada es la roja, que es la de menor energía, **y la más refractada es la luz violeta, que es la luz de mayor energía**.

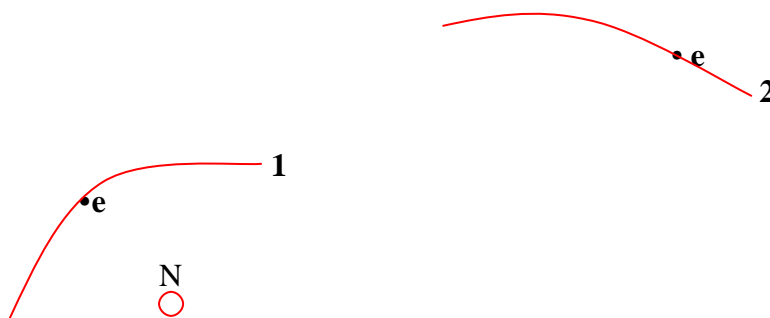
Bien, pues si el experimento se realiza con la luz emitida por una sustancia calentada a la temperatura necesaria **para que la sustancia se vuelva incandescente**, lo que se recoge en la pantalla C son unas líneas de distintos colores; **las líneas son, además, de pequeño espesor**, y cada una de ellas procede de una luz de determinada energía; **las líneas menos desviadas proceden de luces de menor energía**, y las más desviadas proceden de luces de mayor energía. **El espectro que resulta se llama discontinuo ó espectro de rayas**. Lo importante de este experimento es que cada elemento tiene un espectro de rayas propio, o sea que los espectros de rayas varían de unos elementos a otros elementos; no obstante, hay cierta relación entre los espectros de rayas de unos y otros elementos.

La causa de **los espectros de rayas** se aclaró cuando el físico danés **Bohr expuso su teoría sobre “los cuantos”**; Bohr dijo que la energía de cada electrón (suma de las

**energías cinética y potencial del electrón)** está **cuantificada**; la palabra **cuantificada** se utilizó, y se utiliza, para expresar que los electrones no poseen unos valores arbitrarios de energía, sino determinados valores concretos ; quiere decirse que las diferencias entre las energías de los distintos electrones de un mismo átomo varían, pero las variaciones no se producen de una forma continua, sino que las variaciones se producen de una forma escalonada y de acuerdo **con unas cifras concretas que se denominan cuantos**. Por ejemplo, si un electrón está moviéndose en un determinado nivel del átomo, y pasa a otro nivel distinto, su energía varía pero no de una forma gradual y continua, **sino de una forma brusca e instantánea**.

Los electrones que están más cerca del núcleo se dice que están en el **mínimo nivel de energía** pero, al mismo tiempo, estos electrones son los que requieren mayor cantidad de energía para “arrancarlos” del núcleo (para “arrancarlos” del átomo); en efecto, por su cercanía al núcleo están fuertemente atraídos por el núcleo. Los electrones que están más alejados del núcleo se dice que están en los **máximos niveles de energía** pero, al mismo tiempo, estos electrones son los que más fácilmente se pueden separar del átomo porque, por su lejanía del núcleo, son los menos atraídos por el núcleo.

Supóngase este esquema del átomo:



en el que **N** es el núcleo y **e** son 2 electrones moviéndose en 2 niveles energéticos distintos, denominados **1** y **2**; para que el electrón del nivel **1** pase al nivel **2** hay que aportarle una determinada cantidad de energía (hay que “añadir” energía al átomo); en el caso contrario, o sea cuando el electrón del nivel **2** pasa al nivel **1**, el electrón desprende una determinada cantidad de energía, y la desprende **irradiándola**; pues bien, estas cantidades de energía, tanto la añadida como la desprendida, son cantidades concretas o, lo que es lo mismo, **son cantidades cuantificadas; fijense en que decir cuantificadas es igual que decir que se pueden contar**.

Recordemos que se dijo que **el electrón, al moverse, no emite radiaciones**. Volvamos al esquema anterior; el electrón que se mueve en el nivel **1**, al moverse no emite radiaciones pero, si recibe una determinada cantidad de energía puede llegar a situarse en el nivel **2**, **que no es el suyo**; como en el nivel **2** el electrón tiene más energía que en el nivel **1**, cuando el electrón vuelve a su nivel habitual (que es el **1**) el exceso de energía que tiene ese electrón la irradia **y entonces sí, entonces sí emite el electrón radiaciones**. Resumiendo, los electrones emiten radiaciones cuando cambian de nivel, pero no emiten radiaciones cuando se mueven en su nivel habitual.

La formación del **espectro de rayas** tiene una explicación hipotética y sencilla que es la siguiente: al calentar los átomos, **sus electrones**, y debido a la aportación de energía

que implica el calentamiento, pueden alcanzar un nivel de energía superior al que tienen cuando el átomo está a la temperatura ambiente; posteriormente, si el electrón “cae” del nivel de energía provisional que ha alcanzado con el calentamiento a su nivel de energía habitual, el electrón irradia una determinada cantidad de energía, produciendo una raya en el espectro que se recoge en la pantalla C del esquema utilizado para explicar el espectro continuo. Dado que las disposiciones electrónicas de los átomos, de los distintos elementos, son distintas, distintos serán también los espectros de rayas de cada elemento.

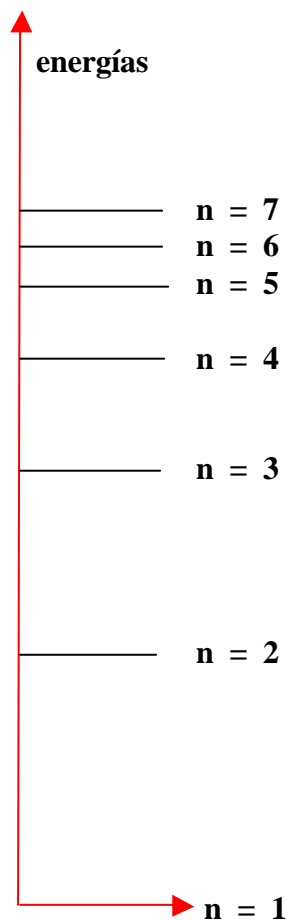
El hecho de que los espectros de rayas consten de varias rayas se explica porque, al calentar el átomo, **no solamente alcanzan niveles superiores a los suyos habituales los electrones de los niveles de energía más alejados del núcleo, ya que también pueden aumentar su energía otros electrones situados en niveles energéticos más cercanos al núcleo**; quiere decirse que mientras más niveles electrónicos tengan los átomos (**que es lo mismo que decir que mientras más electrones tenga el átomo**), más rayas deberá tener su espectro de rayas. Más claro: como cada cambio de nivel origina una raya, originará más rayas el átomo de 8 niveles que el átomo, por ejemplo, de 3 niveles pero, ojo, esto no quiere decir que el átomo de 8 niveles origine 8 rayas, porque la mayor parte de los electrones permanecen en su nivel habitual al ser calentados los átomos.

La hipótesis de Bohr generó la llamada **mecánica cuántica**, que estudia y analiza el movimiento de los electrones. La mecánica cuántica se basa en 2 principios fundamentales, que son:

**1<sup>er</sup> principio.** Los diversos electrones, de los átomos, solamente pueden situarse en unos niveles de energía determinados. Además, cualquier electrón de un determinado nivel ha de tener una energía cuyo valor esté comprendido entre los valores de las energías correspondientes a sus 2 niveles contiguos.

**2<sup>o</sup> principio.** Cada nivel solo puede contener un número máximo de electrones; puede contener ese nivel menos electrones de los correspondientes a su número máximo, pero nunca más electrones.

Los niveles que cita el primer principio de la **mecánica cuántica**, están numerados empezando por el nivel número 1, que es el nivel más próximo al núcleo, le sigue el nivel número 2, después el 3 y así sucesivamente, como indica este esquema:

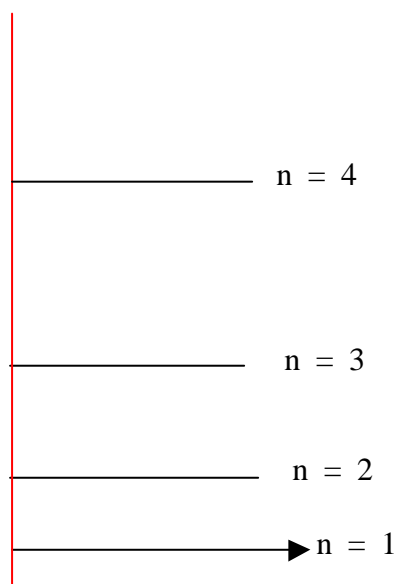


en el que, como puede observarse, las “distancias” entre los niveles disminuyen al aumentar el número del nivel; se ha entrecomillado la palabra **distancia** porque el esquema no expone distancias sino **diferencias de energías**, y lo que expresa el esquema es que la diferencia entre los valores de las energías de los niveles  $n = 1$  y  $n = 2$  es mayor que la diferencia que hay entre los valores de las energías de los niveles  $n = 2$  y  $n = 3$ ...; la letra **n** es la que suele utilizarse para numerar los niveles.

El nivel  $n = 1$  es el más estable y, por tanto, el de menor energía; dado que es el más estable es, al mismo tiempo, el que exige mayor aportación energética para pasar, a uno de sus electrones, al nivel contiguo que es el  $n = 2$ ; más claro: **para que 1 electrón pase del nivel  $n = 1$  al nivel  $n = 2$ , la cantidad de energía que hay que aportarle, a ese electrón, es la máxima cantidad de energía de todas las energías que se necesitan para que los electrones cambien de nivel.**

Le sigue en estabilidad el nivel  $n = 2$ , o sea, la cantidad de energía necesaria para que 1 electrón del nivel  $n = 2$  pase al nivel  $n = 3$  es la segunda, en valores concretos, **de las cantidades de energías que se necesitan para que los electrones cambien de nivel.** Para los cambios de nivel entre los electrones de los niveles  $n = 5$ ,  $n = 6$  y  $n = 7$ , las cantidades de energías que se necesitan son las más pequeñas, siendo estos electrones los más inestables y, al mismo tiempo, los que cuentan con mayor energía.

Los electrones de los niveles  $n = 1$  y  $n = 2$  están muy cerca del núcleo y, conforme aumenta el número del nivel, **las distancias al núcleo**, de los electrones de esos niveles, **aumentan progresivamente** de tal modo que un esquema de las distancias al núcleo, de los distintos niveles electrónicos, pudiera ser el que sigue:



resultando un esquema en el que las separaciones son contrarias a las del esquema anterior.

Se suele decir que para los átomos que cuentan con niveles electrónicos del orden de  $n = 5$  ó  $n = 6$ , si el núcleo tuviera el tamaño de  $1 \text{ cm}^3$  (**concepto absurdo, pero imaginémoslo**), el átomo alcanzaría el tamaño de una casa; esta afirmación es difícil de comprender porque implica que, por ejemplo para el oro, que tiene 18 electrones en el nivel  $n = 5$  y 1 electrón en el nivel  $n = 6$ , sus átomos tendrían un tamaño enorme comparado con el tamaño del núcleo, con la que la mayor parte del átomo estaría “vacío”, y sería fácilmente “aplastable”, cosa que no es cierta.

Nos hagamos, a continuación, una pregunta: si los electrones del nivel  $n = 1$  están cerca del núcleo y tienen la menor energía, ¿por qué no los atrae el núcleo, se neutralizan al “caer” en el núcleo y desaparece el nivel  $n = 1$ ? Esta pregunta no tiene una contestación convincente y concreta; probablemente la respuesta a la pregunta sea porque el nivel  $n = 1$  contiene solamente 2 electrones; si el nivel  $n = 1$  contuviera 3 electrones, uno de ellos sería atraído y neutralizado por el núcleo generando 1 neutrón; la causa de la existencia de los neutrones es posible que sea el efecto de la atracción y posterior neutralización de electrones, próximos al núcleo, hasta quedar los niveles electrónicos con el número de electrones necesarios **para establecer estabilidad entre núcleos y electrones moviéndose alrededor del núcleo**; también esta estabilidad “puede” ser el motivo de que el número máximo de electrones de cada nivel se obtenga a partir de la fórmula:

$$2 \cdot n^2$$

de la que se deduce:

$$\text{para el nivel } n = 1, \text{ número máximo de electrones} = 2$$



para el nivel  $n = 2$ , número máximo de electrones = 8

para el nivel  $n = 3$ , número máximo de electrones = 18

para el nivel  $n = 4$ , número máximo de electrones = 32

para el nivel  $n = 5$ , número máximo de electrones = 50

para el nivel  $n = 6$ , número máximo de electrones = 72

aunque no existen átomos que tengan completos los niveles  $n = 5$  y  $n = 6$  (por supuesto, tampoco existen átomos que tengan completo el nivel  $n = 7$ ); **los números máximos citados son los que indica el segundo principio de la mecánica cuántica**; fíjense en que, al ser los números máximos crecientes, la mayor parte de la carga negativa está alejada del núcleo, y este concepto origina estabilidad en el conjunto del átomo.

A los distintos niveles electrónicos también se les designa con las letras K, L, M, N, O,..., o sea en el mismo orden en el que las letras están en el alfabeto; se designan así:

al nivel  $n = 1$ , con la letra K

al nivel  $n = 2$ , con la letra L

al nivel  $n = 3$ , con la letra M

.....

**El objetivo de lo que se acaba de redactar es ampliar el conocimiento del concepto de los niveles; a los niveles les siguen los sub-niveles, pero los sub-niveles ya han sido estudiados suficientemente.** No obstante falta otro concepto del electrón, que es el del **spín**.

Los electrones, además de estar moviéndose alrededor del núcleo, **están girando alrededor de una línea que pasa por el electrón y que puede considerarse como su eje**; cuando una carga eléctrica gira alrededor de un eje crea un campo magnético, luego el electrón **al crear ese campo magnético se comporta** como un pequeñísimo imán. Se deduce que el electrón se comporta como un pequeñísimo imán para explicar los resultados de determinados experimentos; de estos determinados experimentos, el más simple fue el que realizaron Stern y Gerlach en el año 1921: vaporizaron plata e hicieron pasar un haz de átomos de plata que, como se sabe, son átomos neutros, entre los polos de un imán, y comprobaron que la mitad de los átomos de la plata se desviaban en un sentido y la otra mitad de los átomos en el sentido contrario.

Los átomos de la plata tienen un solo electrón en su capa externa, y el experimento de Stern y Gerlach se explica si se admite que **la mitad** de los átomos, del haz de átomos de la plata, tienen sus electrones de sus capas externas girando en el sentido de las agujas del reloj, y **la otra mitad** de los átomos tienen sus electrones de sus capas externas girando en sentido contrario al de las agujas del reloj; quiere decirse que si el electrón gira, alrededor de su eje, en el sentido de las agujas del reloj se comporta como

un pequeñísimo imán, que es atraído por uno de los polos del imán “grande”; pero si el electrón gira, alrededor de su eje, en el sentido contrario al de las agujas del reloj, su pequeñísimo imán es igual y opuesto al indicado antes, siendo atraído por el otro polo del imán “grande”.

Bien, pues este concepto que se acaba de analizar es lo que se llama el **spín** del electrón. Recuérdese que se dijo que los sub-niveles (**también llamados sub-capas**) **s**, **p**, **d** y **f** **están completos** cuando tienen, respectivamente, 2, 6, 10 y 14 electrones; estos 2, 6, 10 y 14 electrones **se supone** que están en 1, 3, 5 y 7 espacios distintos que se denominan **orbitales**; es decir, el sub-nivel **s** tiene 1 orbital, el sub-nivel **p** tiene 3 orbitales, el sub-nivel **d** tiene 5 orbitales y el sub-nivel **f** tiene 7 orbitales; obsérvese, por tanto, que cada orbital tiene 2 electrones **cuando está completo**; bueno pues **en cada orbital que cuente con 2 electrones**, se supone que uno de sus electrones está girando, alrededor de su eje, en un sentido y el otro electrón está girando, también alrededor de su eje, en el sentido contrario y, siendo así, los pequeñísimos imanes que forman cada electrón se neutralizan uno con el otro; este concepto explica, también, el que los átomos con sub-niveles completos no sean atraídos por los polos de los imanes “grandes”, porque los pequeñísimos imanes que se generan por **el concepto del spín del electrón** se neutralizan, el uno con el otro, en cada orbital.

En el caso del átomo de la plata, como su último nivel tiene un sólo electrón, existe un orbital con 1 electrón que, **por no estar neutralizado por un segundo electrón**, origina un pequeñísimo imán que hace posible las desviaciones descubiertas por Stern y Gerlach. No obstante, y siguiendo con los átomos de la plata, la mitad de sus electrones externos giran en un sentido y la otra mitad giran en el sentido contrario.

**Conclusión:** Cada electrón está completamente definido cuando se conocen, de él, los 4 conceptos que siguen:

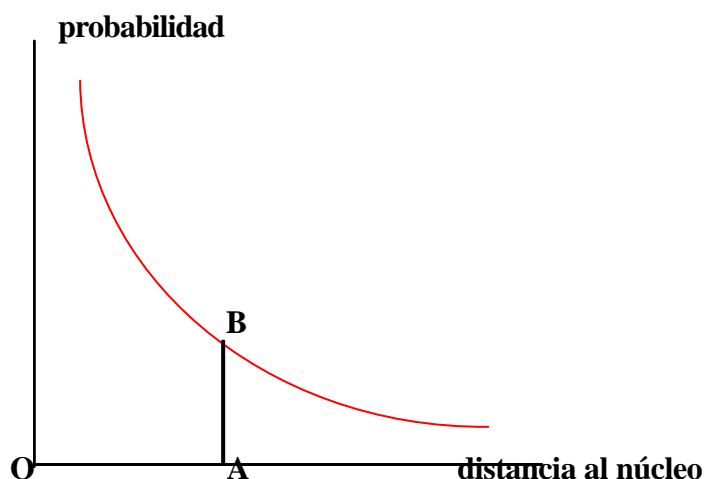
- 1º. Nivel cuántico principal.
- 2º. Sub-nivel en el que está el electrón.
- 3º. Dentro del sub-nivel, orbital en el que está el electrón (este concepto se concreta en el capítulo siguiente).
- 4º. Dentro del orbital el spín del electrón, es decir giro alrededor de su eje en el sentido de las agujas del reloj o giro alrededor de su eje en el sentido contrario al de las agujas del reloj.

## **DISTRIBUCIONES MÁS PROBABLES DE LOS ELECTRONES**

El título de este capítulo suele ser denominado **“distribuciones probabilísticas de los electrones”**, pero hemos preferido sustituir la palabra “probabilística” por las palabras “más probables”, por ser más comprensible.

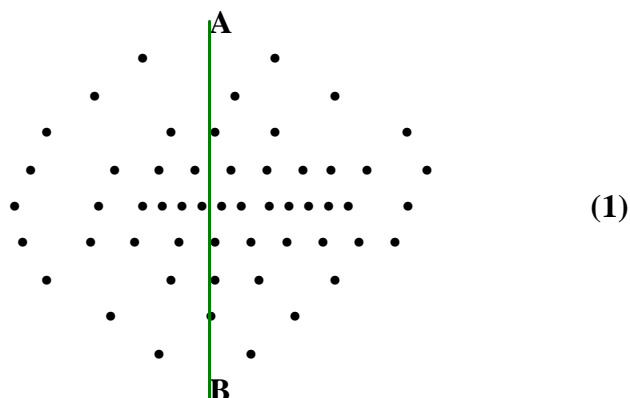
El movimiento de 1 electrón es desconocido, es incierto; hay un principio que se llama **principio de incertidumbre**, que dice que no es posible trazar la trayectoria de 1 electrón de un determinado nivel energético. Como no es posible trazar la trayectoria de 1 electrón, **los estudios y las investigaciones** se han limitado a averiguar la **probabilidad** de que el electrón se encuentre, en un momento dado, en un lugar determinado del átomo; de estos **estudios** y de estas **investigaciones** se han deducido las llamadas **situaciones más probables**.

Aplicando los principios de la **mecánica ondulatoria** se ha llegado a la conclusión de que, la probabilidad de que 1 electrón **1 s** se encuentre a una distancia determinada del núcleo, puede deducirse trazando esquemas como este:



siendo la línea de probabilidades muy parecida a una de las 2 ramas de una hipérbola equilátera; quiere decirse que la situación más probable del electrón sería en el propio núcleo y que, para distancias alejadas del núcleo, como es la distancia O-A, la probabilidad de que el electrón se encuentre allí es pequeña; el valor de esta probabilidad se mide por el segmento A-B. El esquema trazado parece correcto excepto en lo que se refiere a la situación más probable: **el propio núcleo**; si el electrón “cae” al núcleo se neutraliza; **mejor es expresar que la situación más probable es junto al propio núcleo, pero sin llegar a “tocarlo”**.

Además de con la figura expuesta, también suele representarse la probabilidad de que 1 electrón **1 s** se encuentre en un lugar determinado del átomo mediante esquemas como el siguiente (cada punto representa a una situación del electrón):



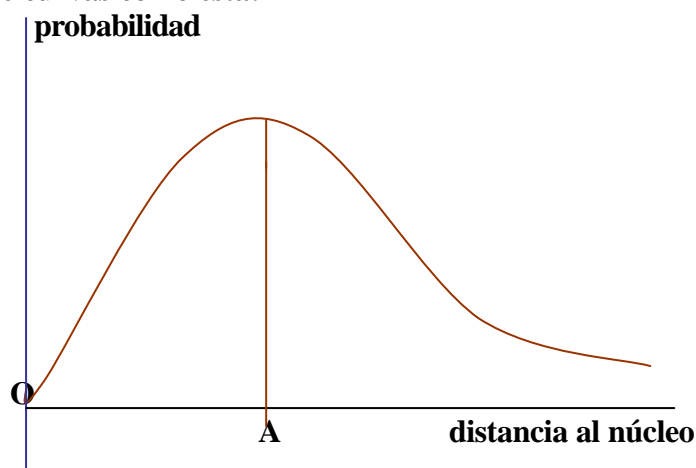
en el que las zonas con más puntos, que son las que están cerca del núcleo (el núcleo está en el centro del eje  $A-B$ ), son las zonas que el electrón suele frecuentar más. **Para interpretar mejor el esquema (1) debe de tenerse en cuenta que solamente contiene a las posiciones del electrón que están en el plano del “papel”, o sea que por encima del “papel” y por debajo del “papel” hay una distribución de situaciones del electrón parecida a la representada en el esquema (1); más claro: si hacemos girar el esquema (1) alrededor del eje  $A-B$  se conseguiría la totalidad de las posiciones del electrón, es decir que la figura “de situaciones” es casi esférica.**

Existe una tercera forma de representar la distribución más probable de 1 electrón  $1s$ , que es una simple esfera. Si se traza una esfera de diámetro igual al que forman los puntos del esquema (1), pero una esfera que incluya a los puntos más alejados, se puede afirmar que es muy alta la probabilidad de que, dentro de esa esfera, se encuentre el electrón  $1s$ .

La hipótesis de Bohr, que decía que cada electrón seguía una **órbita** determinada, ha sido reemplazada modernamente por las distribuciones “probabilísticas” que se acaban de explicar; no obstante, se sigue utilizando la palabra **orbital** (en memoria de Bohr) para designar a un nivel de energía al que corresponde una distribución electrónica más probable.

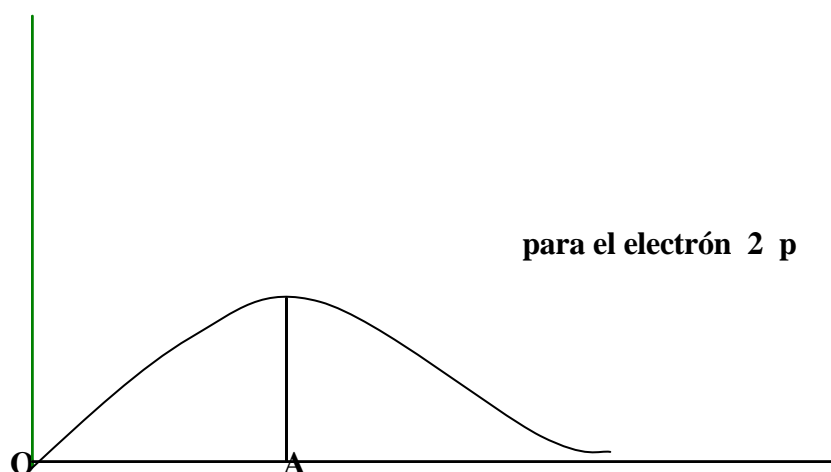
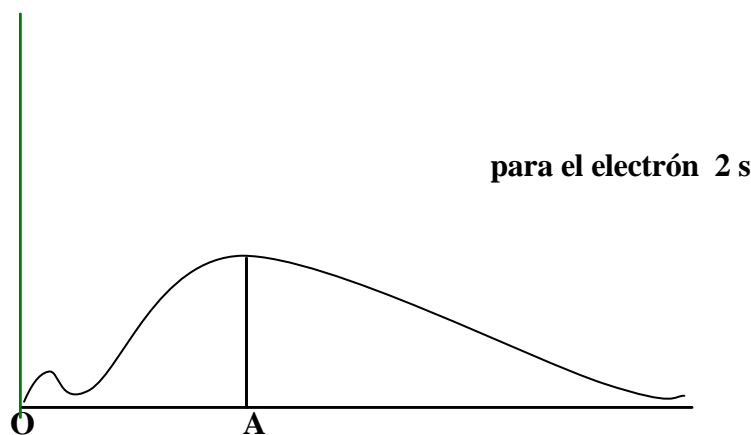
En el capítulo anterior se citaron los orbitales, y se ha llegado a la conclusión de que **lo más probable** es que cada orbital contenga sólo 2 electrones de spíns opuestos; quiere decirse que si, por ejemplo, el sub-nivel  $3p$  contiene 6 electrones, el sub-nivel  $3p$  contiene 3 orbitales, que se denominan simplemente **orbitales  $p$**  y que cada uno de estos 3 orbitales contiene 2 electrones. Las distribuciones más probables de los electrones  $p$  es, por supuesto, más compleja que las distribuciones más probables de los electrones  $s$ ; en el caso de los electrones  $d$ ,  $f$  y  $g$ , las distribuciones más probables son complejísimas. Más adelante explicaremos las distribuciones “probabilísticas” de los electrones  $p$  porque antes, y volviendo al principio del capítulo, vamos a hacer un interesante análisis.

Supongamos que, partiendo del núcleo, trazamos una recta desde el núcleo hasta el exterior del átomo; **la probabilidad de que nos encontremos a 1 electrón  $1s$** , de acuerdo con los estudios y con las investigaciones realizados, se ha deducido que **se puede averiguar mediante curvas como esta:**



en la que “se ve” que “pegado” al núcleo, que es el punto  $O$ , no debe de estar el electrón (más claro: la probabilidad es igual a cero); la distancia de máxima probabilidad, que es  $O-A$ , suele llamarse **radio del nivel electrónico**.

Pues bien, si la curva anterior se traza para 1 electrón  $2s$  y para 1 electrón  $2p$ , de los mismos estudios y de las mismas investigaciones se ha deducido que las curvas **pueden ser** de las formas que siguen:

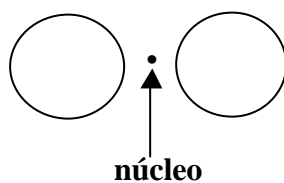


en las que “se ve” que los radios de los niveles electrónicos de los dos tipos de electrones son análogos, que es lo mismo que decir que los electrones  $2s$  y  $2p$  tienen análogas energías (recuérdese que los electrones más alejados de los núcleos son los que cuentan con los mayores valores de sus energías), **o sea que las distancias  $O-A$ , de los radios de los niveles electrónicos**, nos “orientan” acerca del nivel de energía del electrón; la distancia  $O-A$  del electrón  $1s$  es notablemente más pequeña (aunque en las figuras no lo parezca porque son esquemáticas) que las distancias  $O-A$  de los electrones  $2s$  y  $2p$ .

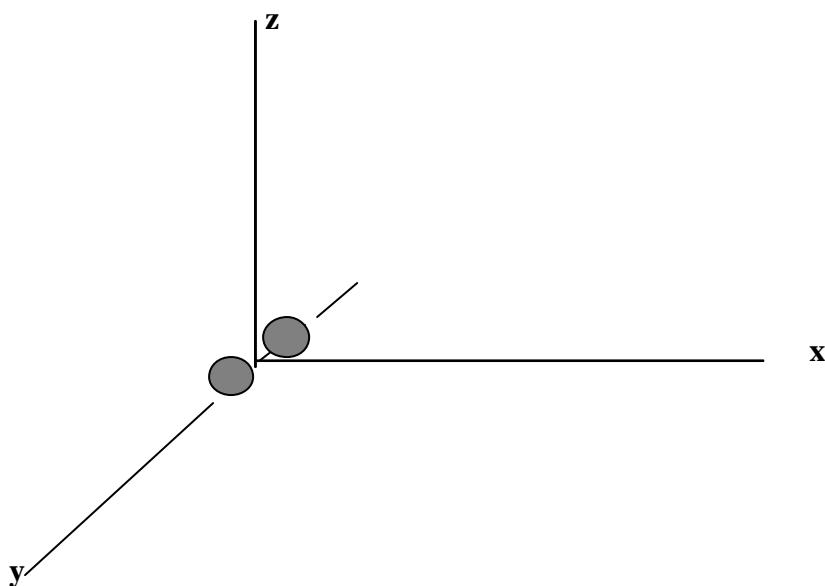
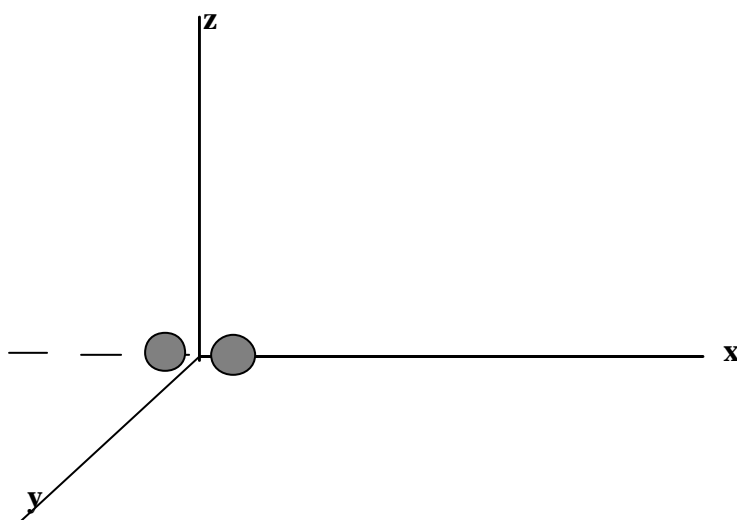
El pequeño máximo que tiene la curva del electrón  $2s$ , explica la probabilidad de que el electrón  $2s$  esté más tiempo cerca del núcleo que el electrón  $2p$ .

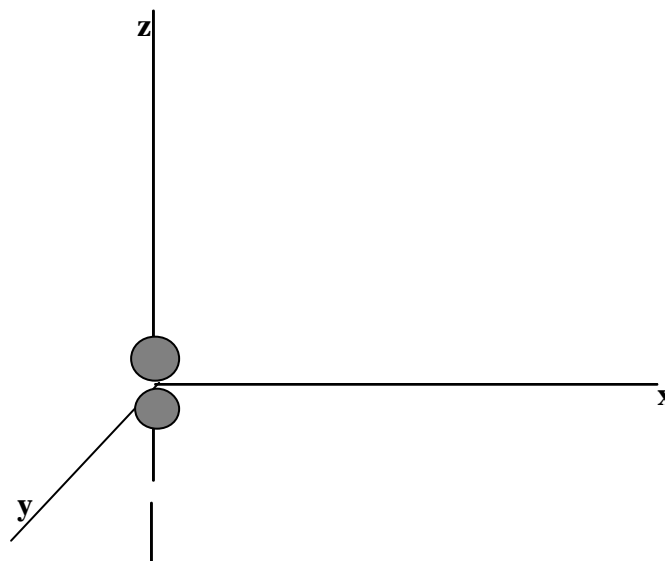
**Concluamos el capítulo exponiendo las distribuciones más probables de los electrones  $p$** , y para ello vamos a utilizar la teoría del método de las esferas, o sea el tercer método de los tres métodos que se utilizaron para el electrón  $s$ ; antes recalquemos que todos los electrones  $s$  ( $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$ ,...) **puede** considerarse que

cuentan con distribuciones “probabilísticas” esféricas; pasemos a los electrones **p**; la distribución “probabilística” de **1 electrón p** se puede considerar que está formada por 2 esferas, o sea que el electrón se encuentre dentro de 2 esferas separadas por el núcleo así:



pero, al tener en cuenta las 3 dimensiones del espacio, existe la posibilidad de que las esferas estén orientadas según el eje de las “equis”, o según el eje de las “íes”, o según el eje de las “cedas”; quiere decirse que existen estas 3 posibilidades:





y efectivamente así se supone que es, siendo esta la razón de que el sub-nivel **p** esté integrado por 3 orbitales **p** (cada orbital con 2 electrones) que, por otro lado, **son perpendiculares entre sí**.

Los sub-niveles **d** cuentan, como se ha dicho, con 5 orbitales, y los sub-niveles **f** con 7 orbitales; puede intuirse que las probables distribuciones espaciales de estos sub-niveles, **y de sus orbitales**, sean extraordinariamente complicadas.

## CONCEPTOS DIVERSOS ACERCA DE LOS ÁTOMOS

Los átomos de los elementos se representan, por supuesto, por sus símbolos. Dado que las propiedades químicas de los átomos suelen depender de los números de electrones de sus capas externas, es frecuente que a los símbolos de los átomos se les añadan estos electrones de sus capas externas, y se hace mediante puntos colocados alrededor de la letra (o letras) del símbolo; se hace así:



pero, ojo, esos puntos no indican que ahí estén situados los electrones, ya que solamente indican el número de ellos; los electrones están moviéndose constantemente alrededor del “símbolo”. Por ejemplo, para el bario, el símbolo **Ba** representa al núcleo y a todos sus electrones menos 2 electrones, y estos 2 electrones, que son los de la capa o nivel más externo del bario, están representados por los 2 puntos indicados en la expresión (1) del bario.

Por otro lado, si medimos el volumen que ocupa un átomo-gramo de un elemento, en estado sólido y a **una temperatura determinada**, y dividimos ese volumen por el número de átomos que tiene el átomo gramo, obtendremos el volumen del átomo a esa **temperatura determinada**; recuérdese que el átomo-gramo de un elemento es igual al mol de ese elemento, y también recuérdese que 1 mol de átomos contiene  $6.023 \cdot 10^{23}$

átomos; es evidente que los cuerpos aumentan de volumen cuando aumenta su temperatura, y el átomo-gramo de un elemento también aumentará de volumen cuando aumenta su temperatura, o sea que el volumen de un átomo varía al variar la temperatura, siendo esta la razón de que antes se indicara a **una temperatura determinada**. Por ejemplo, el peso atómico del sodio es 23, luego 23 gramos de sodio forman un átomo-gramo de sodio, que es 1 mol del elemento sodio; si a **una temperatura determinada** medimos el volumen de 23 gramos de sodio, resultando ser de  $\underline{v}$  cm<sup>3</sup>, al dividir  $\underline{v}$  por  $6'023 \cdot 10^{23}$  se tiene:

$$\frac{v}{6'023 \cdot 10^{23}} = \text{volumen de átomo} = \frac{4}{3} \cdot p \cdot r^3$$

y de esta última expresión se calcula el valor del radio del átomo, **en el supuesto de que su forma geométrica sea esférica (es frecuente que la forma geométrica de los átomos sea esférica, o prácticamente esférica)**.

**Los radios de los átomos** se miden en angströms; 1 angström es igual a  $10^{-8}$  cm. Los radios de los átomos de los distintos elementos varían entre 1 y 2 angströms, existiendo algunos átomos con radio inferior a 1 angström, y también algunos átomos con radio superior a 2 angströms. Al analizar la tabla periódica se producen, con los radios de los átomos de los distintos elementos, dos secuencias: al considerar los elementos de la tabla periódica en sentido vertical, sus radios atómicos van aumentando cuando aumenta el número atómico, como sucede con los radios atómicos de los metales alcalinos que son los que siguen en unidades angströms:

$$\text{Li} = 1'2 \quad \text{Na} = 1'6 \quad \text{K} = 2\dots$$

sin embargo, al considerar los elementos de la tabla periódica en sentido horizontal, no existe una secuencia fija entre las longitudes de los radios atómicos y los números atómicos, ya que al principio de la tabla periódica disminuyen los radios atómicos, después aumentan, después vuelven a disminuir, otras veces se mantienen iguales...; en efecto, para los elementos de una misma línea horizontal de la tabla periódica, aún cuando pudiera pensarse que al crecer el número atómico lo lógico es que el radio atómico también creciera, puede ocurrir (y ocurre) que algunos átomos **se “contraigan” haciéndose más compactos** y disminuyendo su radio atómico como sucede, por ejemplo, si comparamos el radio atómico del potasio (que es de 2 angströms), de número atómico 19, con el radio atómico del hierro (que es de 1'2 angströms), de número atómico 26. La “contracción” se explica (o se trata de explicar) porque el átomo del potasio cuenta con los siguientes electrones:

**2 electrones en el nivel 1**

**8 electrones en el nivel 2**

**8 electrones en el nivel 3**

**1 electrón en el nivel 4**

y el átomo del hierro cuenta con los siguientes electrones:



**2 electrones en el nivel 1**

**8 electrones en el nivel 2**

**14 electrones en el nivel 3**

**2 electrones en el nivel 4**

y se **supone** que los 2 electrones del nivel 4 del átomo del hierro, como están atraídos por 2 cargas positivas (el núcleo tiene 26 cargas positivas que, al restarle 24 cargas negativas de los electrones de los niveles 1, 2 y 3, quedan 2 cargas positivas), están más cerca del núcleo que el electrón del nivel 4 del potasio, porque este electrón está atraído por una sola carga positiva.

Aclaremos, por último, que el cálculo expuesto de los radios atómicos es solamente aproximado. El hecho de **medir un volumen y dividir por el número de átomos de ese volumen** no es totalmente correcto, porque los átomos, en estado sólido, no están siempre “empaquetados” de la misma forma. Por otro lado, existen experimentos mediante los que pueden deducirse valores más exactos de los radios atómicos como, por ejemplo, midiendo los espacios entre los núcleos partiendo de investigaciones espectroscópicas ; o mediante rayos X ; de todas formas, como se acaba de decir, los radios atómicos que han sido calculados **son sólo aproximados**, y su utilidad práctica más importante es para **comparar** los radios de unos átomos con los radios de otros átomos; por ejemplo, para saber que el radio del átomo del potasio es aproximadamente el doble que el radio del átomo del hierro. Además, y esto es muy importante, el radio del átomo varía cuando el átomo se combina con otro átomo; el radio del átomo del cloro, en la molécula  $\text{Cl}_2$ , es distinto del radio del átomo del cloro en la molécula  $\text{ClNa}$ .

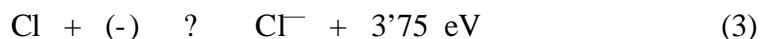
## **POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICA**

Los átomos neutros pueden captar electrones ó liberar electrones, de acuerdo con reacciones como las que siguen:



en las que A es un átomo neutro cualquiera; en los 2 casos se han producido átomos con cargas eléctricas que, como se sabe, se llaman iones.

La mayor o menor facilidad que los distintos átomos tienen para realizar la reacción (1) se mide por la denominada **afinidad electrónica y la reacción se efectúa con desprendimiento de energía**; los átomos “más afines” a captar electrones son aquellos que tienen su capa externa incompleta, por ejemplo los átomos de los halógenos, **que tienen en su capa** externa 7 electrones, cuentan con una elevada **afinidad electrónica** ya que, al captar 1 electrón, queda su capa externa completa con 8 electrones, resultando un ión muy estable; la reacción (1) aplicada al cloro es así:



en la que eV es el electrón-voltio, cuyo concepto aclaramos seguidamente.

**El electrón-voltio es una medida de la energía “muy pequeña” (lógico porque se están considerando átomos),** y es el trabajo que se produce cuando 1 electrón recorre un campo eléctrico cuya diferencia de potencial sea de 1 voltio; mas claro: si multiplicamos 1 culombio por 1 voltio se obtiene la energía de 1 julio; bien, pues cuando multiplicamos 1 electrón por 1 voltio se obtiene la energía de 1 electrón-voltio, cuyo valor en julios y en calorías es:

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= 1 \text{ electrón} \cdot 1 \text{ voltio} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ culombios} \cdot 1 \text{ voltio} = \\ &= 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ julios} = 0.24 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ calorías} = 3.84 \cdot 10^{-20} \text{ calorías} \end{aligned}$$

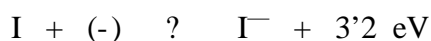
Quiere decirse que las calorías que se desprenden cuando 1 **átomo** de cloro capta 1 electrón, de acuerdo con la reacción (3), son estas:

$$3.75 \cdot 3.84 \cdot 10^{-20} = 1.44 \cdot 10^{-19} \text{ calorías}$$

y cuando 1 mol de átomos del cloro capta 1 “mol” de electrones se desprenden estas otras calorías:

$$6.023 \cdot 10^{23} \cdot 1.44 \cdot 10^{-19} = 8.67 \cdot 10^4 \text{ calorías} = 86.7 \text{ kilocalorías}$$

La reacción (3), para el átomo del yodo, es:

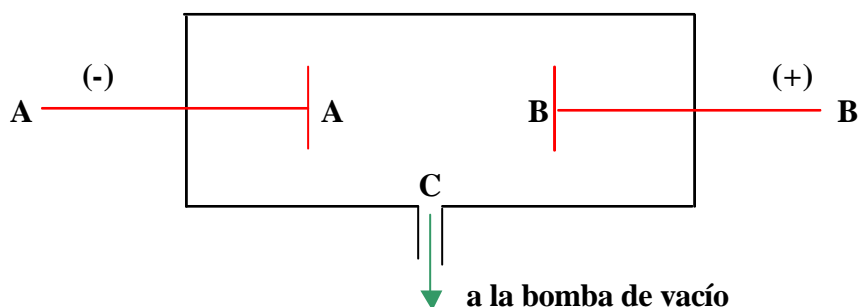


y la energía desprendida es algo inferior a la desprendida en el caso del átomo del cloro, porque el electrón que capta el átomo del yodo, por estar más alejado del núcleo que en el caso del cloro, queda menos unido al átomo; dicho de otra forma: mientras “más pegado” quede el electrón al átomo, mayor es la energía desprendida, mayor es la afinidad electrónica y más estable es el ión originado.

Si mediante la reacción (1) se generan iones negativos, mediante la reacción (2) se generan iones positivos; por consiguiente, al mezclar átomos de gran afinidad electrónica con átomos que “sueltan” fácilmente electrones, se producirán las 2 reacciones, la (1) y la (2).

Analícemos la reacción (2). La mayor o menor facilidad que existe para “arrancarle” un electrón a un átomo se mide por el llamado **potencial de ionización**; en un átomo puede producirse la reacción (2) cuando esté frente a otro átomo que cuente con facilidad (con afinidad electrónica) para producir la reacción (1). Para medir el **potencial de ionización de los átomos** se suelen utilizar unos aparatos conocidos por el nombre de **tubos de descarga** (que ahora analizaremos); y para medir la afinidad electrónica se suelen someter los átomos a un chorro (a una “lluvia”) de electrones, y mientras más electrones retengan los átomos mayor es su afinidad electrónica.

**El tubo de descarga típico** es, en esquema, el representado por la figura que sigue:

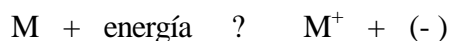


o sea un tubo de vidrio con 2 placas metálicas designadas con las letras A y B ; la placa A está conectada al polo negativo de un generador de corriente eléctrica continua, y la placa B está conectada al polo positivo del mismo generador ; a través de C se hace el vacío en el tubo, para que el tubo contenga el menor número posible de moléculas del aire; también por C se introducen (después de producir el vacío) los átomos del elemento al que se le quiere medir su potencial de ionización; preparado para funcionar el tubo de descarga, obsérvese que la reacción:



implica “romper” el átomo, separándolo en 2 partes: una positiva y otra negativa; cuando la diferencia de potencial entre las placas A y B del esquema anterior es pequeña, la reacción (2) no se produce; si se va aumentando la diferencia de potencial entre las placas A y B, poco a poco, llega un momento en el que la reacción (2) se produce; la diferencia de potencial necesaria para que la reacción (2) se produzca es, precisamente, **el potencial de ionización** y, al producirse la reacción (2), **pasa la corriente eléctrica a través del tubo de descarga**; dicho de otra forma: al alcanzarse el potencial de ionización, si tenemos conectado un amperímetro, por ejemplo en el conductor “que va” a la placa B, se detecta el paso de la corriente eléctrica.

El potencial de ionización puede definirse como la energía que se necesita para “arrancarle” 1 electrón a 1 átomo y se mide en electrones-voltio, igual que la afinidad electrónica, aunque la reacción ahora es así:



y los elementos que tienen un potencial de ionización pequeño son los que más fácilmente se ionizan; por ejemplo, el átomo del sodio tiene un potencial de ionización de 5'1 eV, o sea pequeño, y esto es así porque cuenta con un sólo electrón en su capa externa que, por estar incompleta, es inestable, con lo que ese electrón externo se desprende fácilmente; otro ejemplo es el caso del átomo del neón que tiene un potencial de ionización igual a 21'6 eV, o sea grande, y esto es así porque cuenta con 8 electrones en su capa externa y, como su capa externa es estable, es difícil de “arrancarle” un electrón.

De lo expuesto se deduce que un elemento de potencial de ionización bajo, como es el sodio, al mezclarse con un elemento de afinidad electrónica alta, como es el cloro, se produzca una transferencia de electrones entre los 2 elementos, de acuerdo con las reacciones:



o lo que es lo mismo:



Así como la afinidad electrónica es difícil de medir, y solamente está totalmente determinada para algunos elementos, el **potencial de ionización sí es fácil de medir y está determinado para la mayoría de los elementos**, porque son muy exactos los datos obtenidos mediante los tubos de descarga.

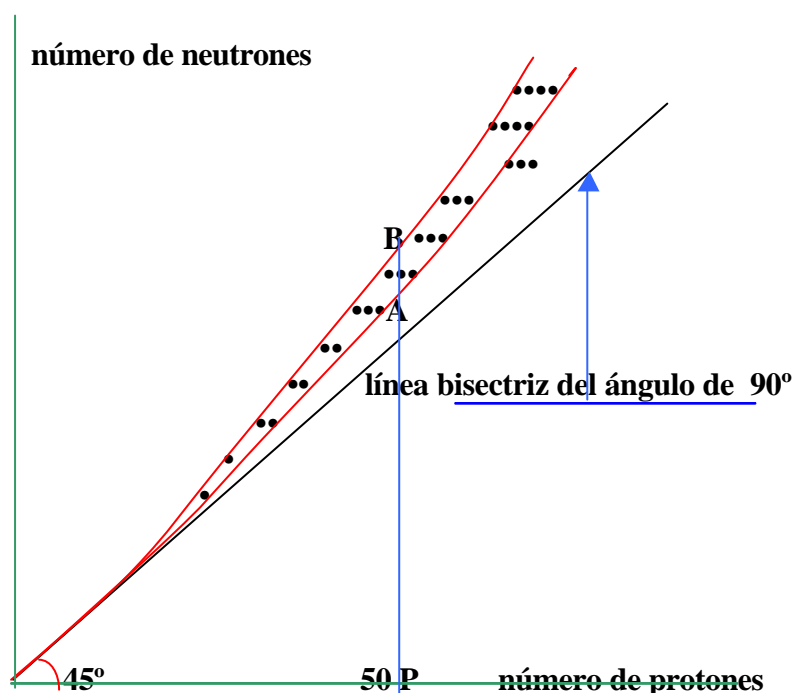
## NÚCLEOS DE LOS ÁTOMOS

Se ha expuesto que los núcleos de los átomos están formados por protones y por neutrones, siendo lógico que podamos hacernos esta pregunta: ¿por qué los protones que están juntos en el núcleo no se repelen?. La pregunta admite la siguiente respuesta: por “culpa” de los neutrones; en efecto, debe de ser así, formando los protones y los neutrones un “paquete” compacto difícil de romper; los neutrones deben de ser el motivo de que los protones no se dispersen debido a la repulsión eléctrica que entre ellos existe, **por 2 hechos comprobados experimentalmente y que son estos:**

1°. No hay núcleos que contengan sólo protones; excepto el núcleo del hidrógeno que, como sólo tiene 1 protón, no puede ser repelido por otro protón.

2°. Al aumentar el número de protones de los núcleos de los distintos elementos, también aumenta el número de neutrones.

De los 2 “hechos” citados se desprende que parece como si cada protón tuviera que ir unido a 1 neutrón, que es el que le ayuda a empaquetarse en el núcleo; si en unos ejes de coordenadas exponemos, en el eje de las abscisas los números de protones de los distintos elementos, y en el eje de las ordenadas los números de neutrones de los **mismos** distintos elementos, se obtiene el gráfico que sigue:



que quiere decir que los números (**de protones y de neutrones**) que se deducen, de las abscisas y de las ordenadas, están en la zona punteada limitada por las 2 curvas del gráfico; por ejemplo, para el átomo que tiene 50 protones en su núcleo, el número de neutrones varía entre P-B y P-A, siendo P-A mayor de 50; recuérdese que un mismo elemento puede tener distintos números de neutrones (son los llamados isótopos). Pues bien, la zona de puntos del gráfico se conoce con el nombre de **franja (ó faja) de estabilidad**, porque todos los núcleos cuyos números de protones y de neutrones se encuentren situados en **esa franja son estables**; por supuesto, cuando en un núcleo el número de neutrones sea superior (ó inferior) al que le corresponde, de acuerdo con la **franja de estabilidad, se trata de un núcleo inestable**.

Obsérvese que, exceptuando los átomos de números atómicos pequeños, el número de neutrones supera siempre al número de protones; **parece como si al aumentar el número de protones tenga que aumentar aún más el número de neutrones** para que, de esa forma, los protones no se repelan entre sí; por ejemplo, si el núcleo tiene 2 protones, con 2 neutrones son suficientes para que no se repelan esos 2 protones, pero si el núcleo tiene 50 protones son necesarios 65, e incluso 70, neutrones para impedir que algún protón sea repelido por los demás protones.

Interesa aclarar que se desconoce **la forma de actuar** de los neutrones para mantener unidos en el núcleo a los protones; no obstante, se suelen admitir 2 teorías que intentan de explicar **las formas de actuación** de los neutrones; son estas:

1<sup>a</sup>. **Teoría de Bohr**, que dice que los protones y los neutrones están mezclados en el núcleo al azar, o sea desordenadamente y formando un paquete compacto; esta teoría implicaría que las densidades de todos los núcleos, de los distintos elementos, tuvieran un valor análogo y, en efecto, así es, porque la mayor parte de los núcleos tienen una densidad de alrededor de  $10^{14}$  gramos  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>.

2<sup>a</sup>. **Teoría atribuida a Mayer**, que dice que los protones y los neutrones están distribuidos en niveles concéntricos dentro del núcleo; en niveles análogos a los niveles

electrónicos. Esta teoría se basa en la estabilidad de ciertos núcleos; los núcleos más estables son los que necesitan más cantidad de energía para “romperlos”. Pues bien, se ha comprobado que los núcleos más estables son los que tienen un número de protones, **y un número de neutrones**, igual a una de las siguientes cifras: 2, 8, 20, 50, 82 y 126; estas cifras se suelen conocer por el nombre de **cifras mágicas ó números mágicos** y son, recuérdese, las mismas que corresponden a niveles completos de electrones.

**Dos defectos de la teoría atribuida a Mayer: no existe elemento alguno que tenga 126 protones en su núcleo; el otro defecto es que algunos de los núcleos que cumplieran con los números mágicos quedarían por debajo de la franja de estabilidad.** Son correctos los núcleos que cumplan con los números mágicos que siguen:

helio      2 protones y 2 neutrones

oxígeno    8 protones y 8 neutrones

pero a partir de aquí los núcleos quedarían por debajo de la franja de estabilidad si admitimos que esos núcleos cumplen con la teoría de los números mágicos, aunque es casi cierto lo que sigue:

calcio      20 protones y 20 neutrones

porque alrededor del 97 % de los átomos del calcio tienen 20 neutrones.

Acabemos el análisis de los núcleos diciendo que es admisible el considerarlos como pequeñas esferas de radio aproximadamente igual a  $10^{-13}$  cm ; **el radio del átomo se estima que es 100.000 veces mayor que el radio de su núcleo.**

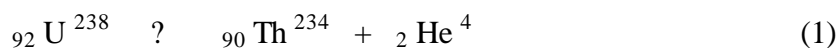
## RADIOACTIVIDAD Ó RADIATIVIDAD

Cuando un núcleo está formado por unas cantidades de protones y de neutrones tales que estén fuera de la **franja de estabilidad**, el núcleo es inestable y tiende a estabilizarse realizándose, en el núcleo, un **proceso radiactivo; el proceso radiactivo** consiste en que el núcleo emite partículas (protones, neutrones o ambos) hasta que sus números de protones y de neutrones se situen dentro de la **franja de estabilidad**.

Un núcleo puede ser radiactivo porque así ha sido creado por la Naturaleza, pero también un núcleo puede hacerse radiactivo “bombardeándolo” con protones, con neutrones o con otras partículas. La radiactividad implica reacciones, y para expresar esas reacciones vamos a adoptar unas nomenclaturas como esta:



en la que U es el símbolo del uranio, 92 es el número de protones del núcleo del uranio (número atómico Z) y 238 es el número de protones más el número de neutrones (masa atómica A). El elemento citado, que se denomina uranio-238, es un elemento natural cuyos números de protones y de neutrones se salen fuera de la **franja de estabilidad**; se desintegra de acuerdo con la reacción que sigue:

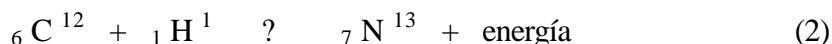


y el torio formado, debido a que sus cantidades de protones y de neutrones se salen fuera de la **faja de estabilidad**, experimenta otra reacción de desintegración; las reacciones de las desintegraciones concluyen cuando se llega a producir un elemento cuyos números de protones y de neutrones entran dentro de la **faja de estabilidad**.

Las reacciones como la (1) se realizan con una determinada velocidad, que se llama **velocidad de la desintegración radiactiva**.

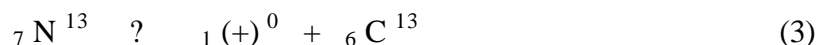
**La velocidad de la desintegración radiactiva** se mide por el denominado **periodo de semi-desintegración**, que es el tiempo que tarda en desintegrarse la mitad de la totalidad de los núcleos; por ejemplo, el periodo de semi-desintegración del uranio-238 es de  $4.5 \cdot 10^9$  años y estos años son, aproximadamente, los que tiene la corteza terrestre; quiere decirse que actualmente debe de existir la mitad del uranio-238 que existía cuando se generó la corteza terrestre. **El periodo de semi-desintegración** del torio-234 es de 24 días; de acuerdo con esta cifra, de la totalidad del torio-234 que hay hoy en la Naturaleza, por ejemplo, por citar una cifra imaginaria y sencilla, 10 toneladas, dentro de 24 días sólo quedarían 5 toneladas, y cuando pasen otros 24 días la existencia del torio-234 que hay hoy se habría reducido a 2.5 toneladas, y así hasta desaparecer pero, como con la reacción (1) se está produciendo constantemente el torio-234, su cantidad se mantiene invariable en la Naturaleza, ya que se produce aproximadamente la misma cantidad que desaparece.

Analicemos el otro tipo de núcleo radiactivo: **cuando un núcleo estable es "bombardeado"**; este tipo de radiactividad se suele llamar **radiactividad inducida**. **Un ejemplo clásico de radiactividad inducida es la que se origina al "bombardear" núcleos**  ${}_6\text{C}^{12}$  con protones acelerados por un ciclotrón; se produce la reacción nuclear que sigue:



combinándose el protón con el núcleo, para formar un nuevo núcleo.

Fíjense en la reacción (2); el núcleo  ${}_7\text{N}^{13}$  cuenta con 7 protones y con 6 neutrones, luego se encuentra por debajo de la **franja de estabilidad**, o sea que es inestable; el núcleo  ${}_7\text{N}^{13}$  se estabiliza emitiendo un positrón, o sea una carga positiva sin masa, y de esta forma 1 protón del núcleo se convierte en 1 neutrón también del mismo núcleo; la reacción es esta:

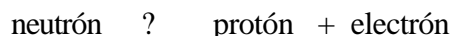


en la que por el símbolo (+) se ha representado al **positrón**, de carga 1 positiva y masa igual a cero; el periodo de semi-desintegración de la reacción (3) es, aproximadamente, de unos 10 minutos; **los periodos de semi-desintegración son constantes**, es decir, son independientes de las temperaturas y de otros factores que alteran las velocidades de las reacciones químicas normales.

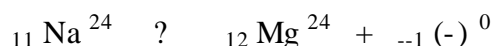
Se ha expuesto que los núcleos radiactivos pueden estar situados **por encima de la faja de estabilidad** y, también, **por debajo de la faja de estabilidad**; a este concepto añadamos otro, y es que suele considerarse que la franja de estabilidad finaliza en el

núcleo de número atómico igual a 83, que es lo mismo que decir que **todos los núcleos de números atómicos superiores a 83 suelen ser inestables**; estos núcleos se consideran que se encuentran más “allá” de la faja de estabilidad. Analicemos ejemplos de los 3 casos que se acaban de citar: por encima, por debajo y más “allá” de la franja de estabilidad.

**1<sup>er</sup> caso.- Núcleos situados por encima de la franja de estabilidad.-** En estos núcleos hay exceso de neutrones y pueden alcanzar la estabilidad emitiendo neutrones, pero no es la emisión de neutrones lo que se realiza, sino que lo que se realiza es esta reacción:



siendo 1 electrón lo que emite el núcleo; al electrón emitido por el núcleo se le llama partícula **beta**, y también radiación **beta**; se expone un ejemplo de radiación de un núcleo situado por encima de la faja de estabilidad:



y la reacción se interpreta diciendo que el sodio, con masa atómica 24, tiene demasiados neutrones y, debido a ello, 1 neutrón del núcleo del sodio se transforma en 1 protón, emitiéndose una partícula beta; el núcleo del magnesio producido tiene 12 protones y 12 neutrones, por lo que es estable pero, ojo, **el razonamiento expuesto es falso si se consideran átomos en lugar de núcleos** porque, observen, el átomo del sodio contaba antes de la reacción con 11 electrones, y el átomo del magnesio producido contaría con los mismos 11 electrones del sodio pero con 12 protones, hecho que es absurdo. Aunque algunos libros de texto admiten la reacción anterior, nosotros la admitiremos con “reservas” ya que estimamos que no se emite radiación beta alguna, sino otro tipo de radiación.

**Lo que sucede realmente es que estas reacciones se están planteando para los núcleos, no para los átomos.**

**2<sup>o</sup> caso.- Núcleos situados por debajo de la franja de estabilidad.-** En estos núcleos hay exceso de protones, siendo esta la causa de su inestabilidad ; para que alcancen una situación de estabilidad es necesario que disminuya el número de protones o, mejor, que aumente el número de neutrones. **Un neutrón se puede formar si un electrón se une al núcleo**, es decir, si uno de los electrones que están moviéndose alrededor del núcleo “cae” sobre el núcleo **y reacciona con un protón**; entonces el protón se transforma en un neutrón y, mediante esta reacción se consigue, al mismo tiempo, disminuir el número de protones y aumentar el número de neutrones.

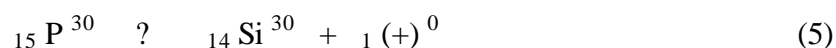
Lógicamente, el electrón que se une al núcleo estará situado en el nivel más cercano a él pero, inmediatamente, otro electrón del nivel superior ocupa su lugar; quiere decirse que si uno de los 2 electrones del nivel K se une al núcleo, inmediatamente 1 electrón del nivel L pasa al nivel K y, de existir más niveles, 1 electrón del nivel M pasa al nivel L...Se expone un ejemplo, para este caso de núcleos con exceso de protones, de la transformación de un protón en un neutrón:





en el que el núcleo del argón cuenta con 18 protones transformándose, después de la reacción, en el núcleo del cloro que tiene 1 electrón menos y 1 protón menos, 17 ; el número de neutrones del núcleo del argón es  $37 - 18 = 19$ , y el número de neutrones del núcleo del cloro es  $37 - 17 = 20$  entrando ya, este nuevo núcleo, dentro de la faja de estabilidad. Las reacciones como la (4) suelen producirse liberando energía en forma de rayos X. **Esta reacción entre los núcleos sí vale también para los átomos.**

Es frecuente explicar que también pueda estabilizarse un núcleo, en este segundo caso de núcleos situados por debajo de la faja de estabilidad, desprendiéndose un positrón, con lo que el protón que desprende a ese positrón se transforma en un neutrón; el ejemplo que se suele exponer es el siguiente:

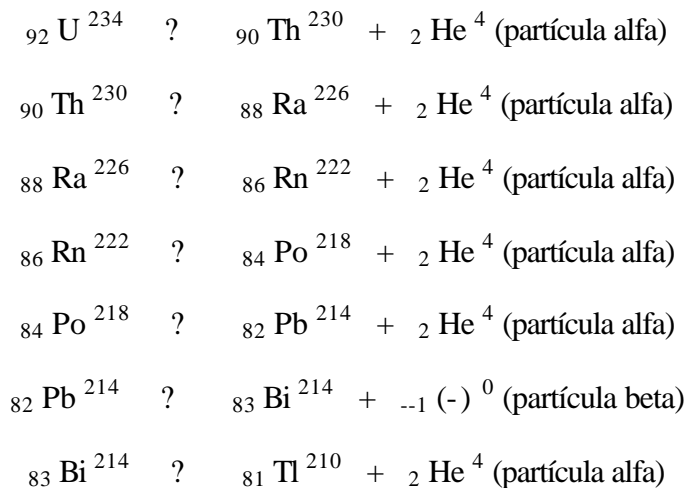


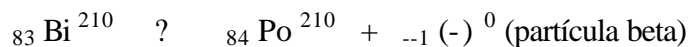
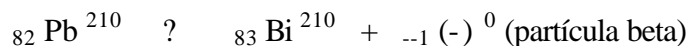
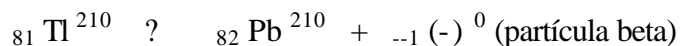
pero fíjense en que si el núcleo del fósforo tiene 15 protones el átomo del fósforo tiene que contar también con 15 electrones, **y como no se desprende ninguno de estos 15 electrones, el núcleo del silicio tiene 14 protones y su átomo tiene 15 electrones, cosa que es absurda y, como se dijo, estas reacciones sólo hay que interpretarlas entre núcleos, sin tener en cuenta los átomos.** La realidad, repetimos, es que estas reacciones entre núcleos están admitidas y que, incluso, para la reacción (5) se conoce su tiempo de semi-desintegración: unos 150 segundos.

**3<sup>er</sup> caso.- Núcleos situados “más allá” de la franja de estabilidad.-** Este es el caso de los núcleos que cuentan con más de 83 protones o, lo que es lo mismo, que tienen un número atómico superior a 83. Estos núcleos suelen llamarse **núcleos pesados**, y alcanzan la estabilidad “rompiéndose” el núcleo que, generalmente, se “rompen” emitiendo partículas alfa; **se denomina partícula alfa al núcleo del helio**, que está integrado por 2 protones y por 2 neutrones; el núcleo del helio es:



El proceso de estabilización de los **núcleos pesados** puede producirse en varias etapas, y se va exponer como ejemplo el de uno de los núcleos que necesitan más etapas para alcanzar la estabilidad: el núcleo del uranio-234. Este núcleo **se estabiliza normalmente de acuerdo con reacciones** como las que siguen:





Bien, pues esta desintegración que se suele poner como ejemplo en muchos libros de texto tiene sus “fallos”, pero no fallos cualesquiera sino “fallos gordos”; veamos, si el uranio-234 inicial cuanta con 92 protones su átomo tiene que tener “por fuerza” 92 electrones y aquí empieza lo sorprendente: el producto final que es el plomo-206 cuenta con 82 protones luego su átomo tiene que tener “por fuerza” 82 electrones, **con lo que quiere decirse que han desaparecido 10 electrones; si durante el proceso se desprenden 4 partículas beta, ¿qué ha sucedido con las 6 partículas beta que faltan?; es evidente que también se desprenderán porque no pueden desaparecer pero ¿dónde se desprenden?, ¿cuando se desprenden?; lo lógico es intuir que se desprendan durante el proceso pero, por favor, que no se engañe al alumno dando como verídica la desintegración expuesta cuya reacción, por cierto, es correcta aunque, como se ha repetido, considerando solamente los núcleos.**

**Demos por buenas las reacciones entre núcleos y volvamos a la relación de las reacciones que se acaban de citar.** Obsérvese que los núcleos que están **más allá** de la **franja electrónica (la faja de estabilidad también se llama faja electrónica)** suelen emitir partículas alfa, y los núcleos que están dentro de la zona de la franja electrónica **suelen** emitir partículas beta; obsérvese, también, **que durante el proceso se producen varios núcleos del mismo átomo, por ejemplo del plomo se producen estos núcleos: el 82 Pb 214, el 82 Pb 210 y el 82 Pb 206; en los 2 primeros de estos 3 núcleos hay exceso de neutrones y, por la emisión de una partícula beta, 1 neutrón se convierte en 1 protón; el tercer núcleo del plomo, el 82 Pb 206, es estable y es el producto final del proceso de desintegración del uranio-234.**

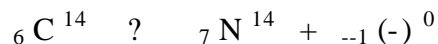
Al exponer el proceso de desintegración del uranio-234 se decía que “se estabiliza normalmente de acuerdo con”; en efecto, puede existir (y existe) alguna otra reacción distinta de las citadas, aunque el producto final siempre es el plomo-206.

Las partículas alfa se llaman como se ha dicho: **partículas**. Sin embargo, las partículas beta también suelen denominarse rayos beta. Hay un tercer tipo de partículas o rayos, que son los **rayos gamma**, y a estos siempre se les denomina **rayos**. **Los rayos gamma** son parecidos a los rayos X y son, esencialmente, rayos de energía; los rayos gamma son emisiones energéticas de pequeñísima longitud de onda; emiten rayos gamma los núcleos que tienen exceso de energía y, normalmente, emiten los rayos gamma al mismo tiempo que emiten electrones ó positrones.

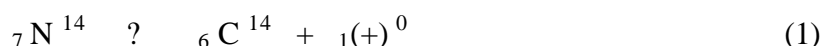
## **APLICACIONES DE LOS NÚCLEOS RADIATIVOS**

Los núcleos radiactivos cuentan con importantes aplicaciones; se exponen algunos casos de estas importante aplicaciones.

1<sup>er</sup> caso. El anhídrido carbónico, CO<sub>2</sub>, de la atmósfera contiene una pequeña cantidad de moléculas con núcleos de carbono  ${}_6\text{C}^{14}$ , que son inestables por contener exceso de neutrones; los núcleos del carbono normales y estables son  ${}_6\text{C}^{12}$ . Los núcleos  ${}_6\text{C}^{14}$  están constantemente desintegrándose así:



y su periodo de semi-desintegración es de 5.580 años. Quiere decirse que no deberían de existir núcleos de carbono-14 en la atmósfera, porque todos tendrían que haberse desintegrado ya; sin embargo, la proporción carbono-14 / carbono-12 existente en la atmósfera permanece constante, **probablemente** porque los rayos solares produzcan la siguiente reacción:



y el carbono-14 que está constantemente desintegrándose se está, al mismo tiempo, reponiendo con el carbono-14 que genera la reacción (1).

Bien, pues todas las plantas absorben anhídrido carbónico de la atmósfera durante su proceso de crecimiento; la reacción del CO<sub>2</sub> absorbido por las plantas se llama **fotosíntesis**, y es analizada en los apéndices; mientras la planta está viva, se ha comprobado que su relación carbono-14 / carbono-12 (de los átomos de C contenidos en las moléculas orgánicas de las plantas) es la misma que la que existe en la atmósfera. Sin embargo, si la planta se “arranca” del suelo, o sea si la planta “muere”, al no absorber CO<sub>2</sub> de la atmósfera, su relación C-14 / C-12 disminuye de una forma continuada. Este concepto es muy importante porque, de cualquier reliquia procedente del reino vegetal, como fue el caso de la “Sábana Santa”, se conoce cuando se elaboró midiendo la relación carbono-14 / carbono-12 de sus átomos de carbono.

Interesa aclarar que, igual que sucede con el carbono-14, todos los tiempos de semi-desintegración de los núcleos inestables son conocidos.

2<sup>o</sup> caso.- En este segundo caso va a exponerse la utilidad de los núcleos radiactivos para averiguar la velocidad con la que un electrón pasa de un ión a otro ión; por ejemplo, en reacciones como esta:



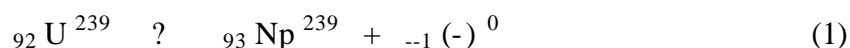
se desprende 1 electrón que pasa a otro ión de una “determinada” solución; mezclamos 2 soluciones, una solución de esta última “determinada” solución y otra solución conteniendo a los 2 iones complejos del cobalto, en las que el cobalto del ión  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$  sea radiactivo (como se ha estado exponiendo, son los núcleos de los átomos del cobalto los radiactivos, pero para agilizar las explicaciones suele decirse que el cobalto es el radiactivo) y el cobalto del ión  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$  no sea radiactivo; si se obtienen muestras de la solución cada cierto tiempo, podemos averiguar en cada momento la **cantidad existente de iones  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$  no radiactivos, y esta última cantidad, que es igual a la cantidad** de electrones que han pasado a otros iones de la “determinada” solución, comparada con el tiempo transcurrido, permite deducir la velocidad a la que los electrones están siendo transferidos a la otra solución, que para

distinguirlo se ha llamado (entre comillas) “determinada” solución; puede observarse que el proceso parece complicado pero es muy simple.

3<sup>er</sup> caso.- Con los núcleos radiactivos se ha podido completar la tabla periódica. Hasta 1940 se creía que el uranio, de número atómico igual a 92, era el último elemento de la tabla periódica pero en el citado año 1940, sometiendo el uranio a una radiación de neutrones, se consiguió que experimentara la transformación que sigue:

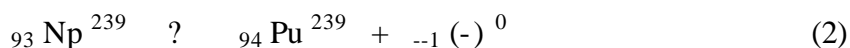


y posteriormente esta otra transformación:



con lo que se descubrió al neptunio, Np.

Però como resulta que el neptunio es emisor de rayos beta (este hecho también se expresa diciendo que el **neptunio es beta-activo**), según la siguiente reacción:



también se descubrió al plutonio, Pu.

(Vamos a fijarnos, por ejemplo, en la reacción (2); el neptunio tiene en su núcleo 93 protones, luego su átomo cuenta con 93 electrones; si 1 neutrón del neptunio se transforma en 1 protón más 1 electrón, el plutonio resultante tendría en su núcleo, y tiene, 94 protones pero como el electrón lo emite..., pues sí, el átomo tiene que tener 94 electrones, o sea que volvemos a lo de antes: considere el alumno sólo las reacciones entre los núcleos y olvide a los átomos para no “liarse”.)

Se dijo (al finalizar el análisis del primer caso) que todos los tiempos de semi-desintegración son conocidos; el tiempo de semi-desintegración de la reacción (1) es de 23'5 minutos, y el de la reacción (2) es de 2'3 días.

Bien, pues mediante procesos radiactivos análogos a los expuestos se ha conseguido ampliar la tabla periódica hasta el nobelio, de número atómico 102 y símbolo No, y el lawrencio, de número atómico 103 y símbolo Lw, aunque de estos 2 últimos elementos solamente se han podido conseguir pequeñas cantidades.

A los elementos de número atómico superior a 92 se les suele conocer por el nombre de **elementos transuránicos ó elementos transuránidos**.

4<sup>o</sup> caso.- Si las plantas son alimentadas artificialmente por CO<sub>2</sub> cuyos átomos de C sean de carbono-14, es decir radiactivos, es posible descubrir el complicado proceso de la formación de las moléculas orgánicas vegetales; en efecto, aunque el proceso no está suficientemente aclarado se ha podido saber que el CO<sub>2</sub>, inicialmente, se transforma en un fosfato orgánico y no en un hidrato de carbono; es el fosfato orgánico el que se transforma, posteriormente, en un hidrato de carbono.

## CONTADOR GEIGER

El contador Geiger es un detector de partículas radiactivas. Su contenido es muy simple, ya que se trata de un gas introducido en un recinto, por ejemplo en un recinto cúbico, en el que 2 caras opuestas del recinto son 2 placas que están conectadas a los 2 polos de una pila voltaica. El contador Geiger, así expuesto, puede decirse que “está parado” ya que, como el gas introducido en el contador no conduce la corriente eléctrica, la pila “no funciona”.

Caso de que el contador Geiger se acerque a un elemento radiactivo, las radiaciones, al atravesar el gas contenido en el contador, lo ionizan; entonces, el gas ionizado conduce la corriente eléctrica y la pila voltaica funciona; si en el conductor por el que circula la corriente eléctrica hay, intercalada, una alarma eléctrica, el contador Geiger “avisa” de que allí existe una radiación.

## CONVERSIÓN DE LA MASA EN ENERGÍA

Se ha expuesto que los núcleos inestables tienden a la estabilidad mediante emisiones radiactivas, pero puede realizarse otra tendencia a la estabilidad, que es **convirtiéndose la masa en energía**. Pequeñas cantidades de masa, al convertirse en energía, producen cantidades enormes de energía.

La masa de los núcleos, como se sabe, se mide en unidades uma. Pues bien, si una masa de  $m$  umas se convierte en energía, el valor de la energía producida se deduce de la llamada **ecuación de Einstein**, que es esta:

$$\text{energía, en ergios} = m \cdot v^2$$

en la que  $v$  es la velocidad de la luz, o sea  $3 \cdot 10^{10}$  cm · segundo<sup>-1</sup>; quiere decirse que, en efecto, la cantidad de energía producida, aunque  $m$  sea pequeña, es muy grande.

Veamos un caso típico de transformación de la masa en energía. El núcleo del helio tiene 2 protones y 2 neutrones; la masa del protón es de 1'0073 umas y la masa del neutrón es de 1'0087 umas, luego la masa del núcleo del helio debería ser:

$$2 \cdot 1'0073 + 2 \cdot 1'0087 = 4'032 \text{ umas}$$

pero sin embargo se ha comprobado experimentalmente que la masa del núcleo del helio es de 4'002 umas; ¿qué ha sucedido con las 0'03 umas que faltan?; se supone que la masa que falta, cuando se generó el núcleo del helio, se transformó en una energía que se llama **energía de ligadura ó energía de empaquetamiento**. Igual ocurre con los núcleos de todos los demás átomos: su masa nuclear es inferior a la que se obtiene al sumar las masas de sus protones y de sus neutrones. **Cuanto mayor sea la energía de ligadura de un determinado núcleo, más estable es ese núcleo** ya que, **siempre**, en cualquier tipo de transformación química en la que se desprenda calor, como por ejemplo esta:



cuanto mayor sea el término “calor” más estable es el producto B.

Volviendo al helio, la masa de 0'03 umas que perdió su núcleo al formarse, y aplicando la ecuación de Einstein, implica la energía de ligadura que sigue:

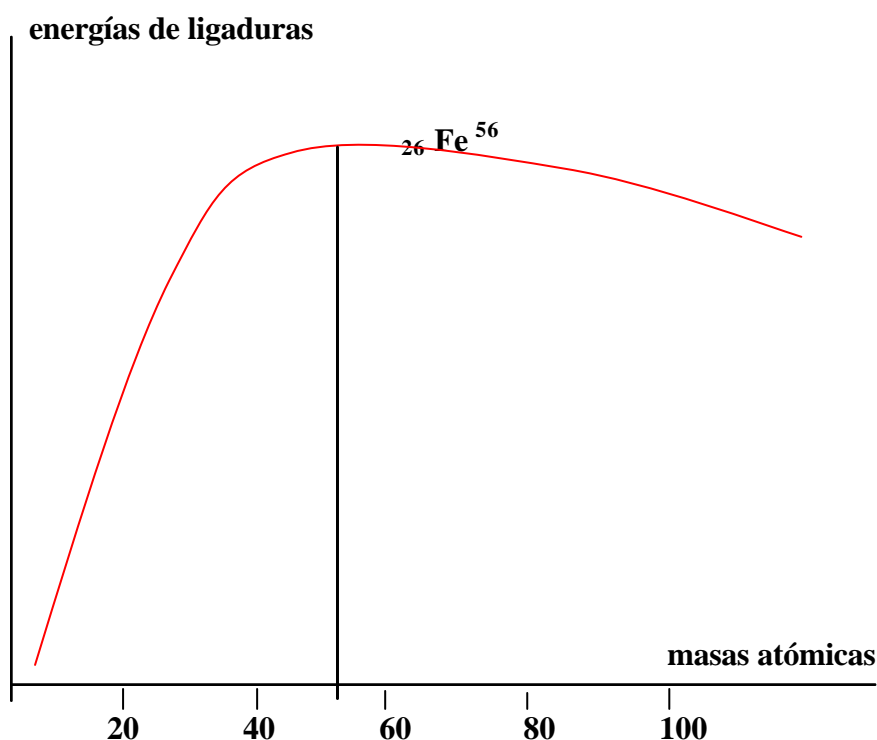
$$\text{energía, en ergios} = 0'03 \cdot 9 \cdot 10^{20} \cdot 6'023 \cdot 10^{23} \text{ ergios} \cdot \text{mol}^{-1}$$

y como 1 ergio es igual a  $2'39 \cdot 10^{-8}$  calorías, resulta esta energía de ligadura molar:

$$3'89 \cdot 10^{32} \text{ kilocalorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

que es enorme, sobre todo comparada con la pequeña cantidad de masa.

Si las energías de ligaduras de los distintos núcleos de todos los elementos de la tabla periódica se exponen en las ordenadas, de unos ejes de coordenadas, y en las abscisas se indican las masas atómicas de los correspondientes núcleos, se obtiene este gráfico:



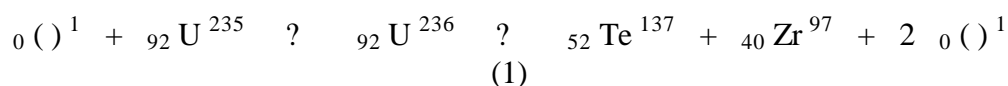
en el que las máximas energías de ligaduras corresponden a los núcleos que cuentan con unas masas atómicas del orden de 50 a 60, que quiere decir que estos núcleos son los más estables, como es el caso del núcleo del hierro indicado en el gráfico.

Analizando el gráfico puede deducirse que si unos núcleos de masas atómicas altas, como es el caso del polonio, o del plomo, se transforman en núcleos del hierro o en núcleos de masas atómicas análogas a las del hierro, **se desprende energía. También se desprende energía** si unos núcleos de masas atómicas pequeñas, como es el caso del litio o del helio, se transforman en núcleos del hierro o en núcleos de masas atómicas próximas a las del hierro. Estas transformaciones constituyen la base de la energía nuclear, que se estudia en el próximo capítulo.

## ENERGÍA NUCLEAR

La frase “energía nuclear”, literalmente, quiere decir energía de un núcleo. Sin embargo, suele denominarse energía nuclear a las energías que se desprenden **al romperse núcleos**; la rotura de los núcleos se llama **fisión nuclear**.

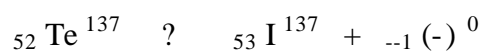
La fisión de los núcleos implica, siempre, la transformación de núcleos poco estables en núcleos más estables. La fisión, en el caso de núcleos de masas atómicas muy altas o, dicho más concretamente, de números atómicos superiores a 92 (elementos transuránidos), puede producirse espontáneamente ya que, como son núcleos muy inestables, es fácil que tiendan a estabilizarse rompiéndose y transformándose, cada núcleo, en 2 núcleos de mayor estabilidad. No obstante, la fisión nuclear más habitual se realiza sometiendo los núcleos a un “bombardeo” de neutrones; se expone un ejemplo típico de esta fisión:



reacción en la que por el símbolo  ${}_0({})^1$  se ha representado al neutrón, igual que por el símbolo  ${}_{-1}(-)^0$  se representa al electrón y por el símbolo  ${}_1(+)^0$  se representa al positrón; otros libros de texto utilizan estas otras representaciones, también, por supuesto, válidas:

<b>electrón</b>	${}_{-1}\text{O}^0$
<b>positrón</b>	${}_1\text{O}^0$
<b>neutrón</b>	${}_0\text{O}^1$
<b>protón</b>	${}_1\text{O}^1$

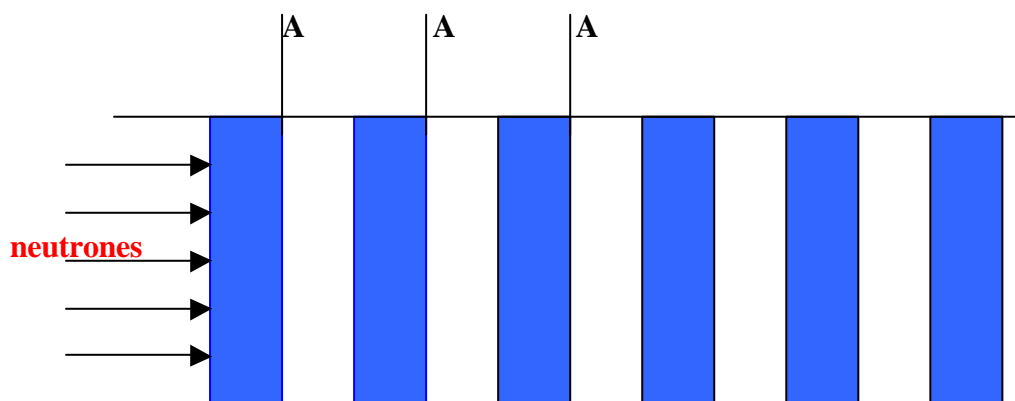
Sigamos con la reacción (1); el neutrón, al chocar con el núcleo del uranio-235 se “pega” a él, originándose un núcleo del uranio-236 que, por ser muy inestable, se escinde (o se divide, o se fisiona) en 2 núcleos, el del telurio y el del zirconio pero, ojo, estos 2 núcleos contienen exceso de neutrones por lo que fácilmente se desintegran emitiendo rayos beta, por ejemplo así:



Pero volvamos con la reacción (1) ; se producen, también, 2 neutrones; estos neutrones inciden sobre otros núcleos del mismo uranio-235 volviéndose a producir, y ahora 2 veces, la reacción (1) ; quiere decirse que, cuando se ha iniciado el proceso, sigue realizándose la totalidad del proceso de una forma continuada por el “encadenamiento” que originan los neutrones producidos por reacciones como la (1), y por el concepto del “encadenamiento” es por lo que se llama **reacción en cadena** a este tipo de reacciones.

Pues bien, todas las fisiones nucleares, y dado que implican las transformaciones de núcleos poco estables en núcleos más estables, **generan unas cantidades de energías de valores extraordinariamente altos**, como ya se explicó en el capítulo anterior. Estas **elevadas cantidades de energías** son aprovechadas en las **centrales nucleares** y también, inhumanamente, en las **bombas nucleares**; **esta es la energía nuclear**.

Las centrales nucleares cuentan con un aparato denominado **reactor**, que es en el que se produce la **fiisión nuclear**; los materiales **fisibles** más utilizados en la práctica suelen ser el uranio-235 y el plutonio-239 ; dado que los neutrones, originados mediante reacciones como la (1), “salen” de los núcleos a unas velocidades muy elevadas, es necesario “frenarlos” intercalando entre las planchas del material **fisible** unas placas, por ejemplo de grafito, que actúen de **moderadoras**; los neutrones, al pasar por las **placas moderadoras** encuentran un obstáculo que los “frena”, adquiriendo la velocidad adecuada para que incidan con posibilidad de reacción (**si los neutrones van muy rápidos “pasan de largo” y no reaccionan**) sobre otros núcleos del material fisible, y se genere la **reacción en cadena**; en esquema, el reactor es así:



y en el esquema las placas azules son las placas del material fisible, y las placas en blanco son las placas del moderador.

La energía desprendida por los reactores nucleares puede regularse, o sea puede aumentarse o puede disminuirse, según las necesidades del mercado que consume esa energía. Una forma de regulación es que la central nuclear contenga varios reactores pequeños, y que funcionen sólo los que sean necesarios para la demanda de la energía. Otra forma de regulación es que la central nuclear tenga un sólo reactor, grande, al que se le intercalan placas de cadmio (el cadmio tiene la propiedad de absorber los neutrones) para inutilizar parte del reactor; las placas de cadmio pueden ser una o varias, y se pueden intercalar como indican las líneas señaladas con una A en el esquema anterior, o sea entre el material fisible y el material moderador.

La energía producida por la reacción en cadena de los reactores nucleares, que fundamentalmente es calorífica, se utiliza para calentar agua; el agua circula a través de los reactores según sistemas ó métodos diversos, y se transforma en vapor de agua a altas presiones; el vapor de agua mueve unas turbinas y las turbinas generan energía eléctrica.

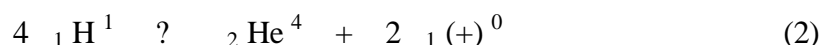
Por lo que respecta a las bombas nucleares, la reacción en cadena es rapidísima, porque el material fisible está concentrado en unos espacios muy reducidos.

Observando el gráfico del capítulo anterior, o sea **el gráfico de las energías de ligaduras**, y dado que para los núcleos de masas atómicas inferiores a 50 ó a 60 la



pendiente de la curva es muy acusada, fácil es intuir que si se transforman los núcleos de masas atómicas pequeñas **en núcleos de masas atómicas superiores**, la energía desprendida tiene que ser mucho mayor que la energía producida mediante la fisión nuclear; en efecto, así es; para realizar esta transformación los núcleos tienen que unirse, y al proceso se le llama **fusión nuclear**.

**La fusión nuclear**, por consiguiente, implica la unión de núcleos de masas atómicas pequeñas para formar núcleos de mayores masas atómicas y, por tanto, núcleos más estables; una reacción de fusión nuclear es esta:



mediante la que 4 núcleos del hidrógeno se transforman en 1 núcleo del helio.

Cuando se producen reacciones como la (2) se desprende muchísima más energía que cuando se producen reacciones como la (1), concepto que puede deducirse si se observan las pendientes de la curva **de las energías de ligaduras**, pero las reacciones de fusión nuclear tienen un inconveniente, y es que para que se inicien se requiere una enorme cantidad de energía (**se estima que para que se inicien estas reacciones es necesaria una temperatura del orden del millón de grados**). Se cree que en el Sol se están produciendo reacciones análogas a la (2) constantemente; la temperatura del Sol es tan elevada que, en él, sí pueden producirse estas reacciones.

La masa del Sol está, fundamentalmente, constituida por hidrógeno que se está convirtiendo, constantemente, en helio, pero esta conversión es relativamente “lenta”, dada la enorme masa del Sol; se ha puesto entre comillas la palabra lenta porque para que el 1 % de la masa del hidrógeno del Sol se convierta en helio han de **transcurrir mil millones** de años.

La fusión nuclear, que también suele llamarse **reacción termonuclear**, es muy difícil de realizar en la práctica debido a las elevadas temperaturas que se necesitan para producirla; **estas temperaturas se alcanzan mediante fisiones nucleares**. Combinando una fisión nuclear con una fusión nuclear, pueden conseguirse energías tan enormes que hacen **insignificantes la totalidad de las energías utilizadas hasta ahora**; este hecho, en el futuro, puede suponer un progreso importantísimo, siempre que se utilice con fines pacíficos.

Aunque es secreto, se supone que la denominada bomba de hidrógeno, de efectos destructivos enormemente espantosos, está basada en una fisión nuclear seguida de unas reacciones del tipo de la (2).

## ENLACES QUÍMICOS

**EL ENLACE QUÍMICO.-** Se produce un **enlace químico** cuando 2 átomos se unen debido a la atracción que existe entre esos 2 átomos; dos átomos que se atraen se unen, y se unen mediante un “enlace” que se llama **enlace químico**.

**El principal efecto del enlace químico es que los átomos, al unirse, forman moléculas;** la unión de 2 átomos de cloro forma la molécula  $\text{Cl}_2$ ; la unión de 2 átomos de hidrógeno y de 1 átomo de oxígeno forman la molécula  $\text{H}_2\text{O}$ ; la unión de 2 átomos de hidrógeno, de 1 átomo de azufre y de 4 átomos de oxígeno forman la molécula  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Hay también moléculas que pueden llamarse **gigantes**, porque contienen gran cantidad de átomos de unos determinados elementos.

**TIPOS DE ENLACES.-** Es evidente que los enlaces químicos existen. Un sólido, que es rígido, dejaría de ser rígido si sus átomos no estuvieran unidos, o sea “enlazados”. No obstante, podemos hacernos la pregunta que sigue: ¿cómo están unidos los átomos?; para responder a esta pregunta, y dada la pequeñez de los átomos (es imposible “ver” los átomos), hay varias teorías o hipótesis. Está generalmente admitida la existencia de 4 hipotéticas formas de unión de los átomos; son estas:

**enlace iónico**

**enlace covalente**

**enlace mixto y**

**enlace metálico.**

**ENLACES IÓNICOS.-** La hipótesis del enlace iónico expone que los átomos queden unidos porque 1 electrón (o varios electrones) de un átomo pasa totalmente al otro átomo; esto quiere decir que si 1 electrón del átomo A pasa al átomo B los átomos quedan así:



y el ión  $\text{A}^+$  atrae al ión  $\text{B}^-$  (o el ión  $\text{B}^-$  atrae al ión  $\text{A}^+$ ) quedando unidos formando la molécula AB.

Se produce fácilmente este tipo de enlace cuando se une un átomo de pequeño potencial de ionización a un átomo de gran afinidad electrónica. Por ejemplo, el sodio es un elemento de pequeño potencial de ionización (recuérdese que átomo de pequeño potencial de ionización es el que, **con poca cantidad de energía**, fácilmente se le quitan electrones de su capa externa o, lo que es lo mismo, que pierde fácilmente electrones de su capa externa) y el cloro es un elemento que tiene gran afinidad electrónica (recuérdese que cuando un átomo tiene gran afinidad electrónica **desprende gran cantidad de energía cuando su capa externa adquiere electrones** o, lo que es lo mismo, tiene tendencia a captar electrones para estabilizarse, porque el desprendimiento de gran cantidad de energía implica estabilidad); bien, pues cuando 1 átomo de sodio se une a 1 átomo de cloro, el electrón de la capa externa del sodio, **que con poca cantidad de energía puede ser liberado**, tenderá a irse a la capa externa del cloro, **que cuenta con gran afinidad electrónica.**

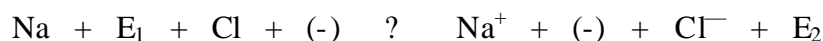
El átomo del cloro tiene 7 electrones en su capa externa, con lo que el electrón que le “quita” al sodio completaría una capa externa de 8 electrones, o sea estable; si designamos por  $E_1$  a la energía que se necesita para quitarle 1 electrón al átomo del sodio, se tiene:



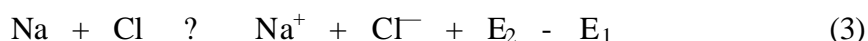
y si designamos por  $E_2$  a la energía que se desprende cuando un átomo de cloro adquiere 1 electrón, tenemos:



Al sumar las reacciones (1) y (2) resulta lo que sigue:



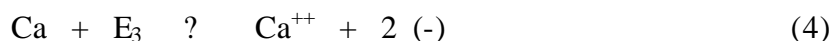
o lo que es lo mismo:



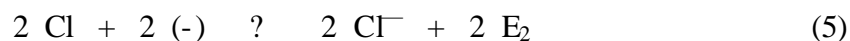
y como  $E_2$  es mayor que  $E_1$  la reacción (3) se produce con desprendimiento de energía, o sea que tiende a producirse, porque los productos son más estables que los reaccionantes.

El alumno debe de tener siempre en cuenta que **desprendimiento de energía y estabilidad** son dos conceptos íntimamente relacionados; quiere decirse que toda reacción tiende a producirse en el sentido en el que se desprende energía (**que es el sentido en el que los productos tienen menos energía que los reaccionantes**), y también debe de tener el alumno siempre en cuenta que toda reacción tiende a producirse en el sentido en el que se aumente la estabilidad (**lo inestable tiende a transformarse en estable**); volviendo a la reacción (3), los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  tienen menos energía que los átomos  $\text{Na}$  y  $\text{Cl}$  (**ya que cuando se forman los iones se pierde la energía  $E_2 - E_1$** ), luego los iones son más estables que los átomos; si los iones son más estables que los átomos, cuando se junten los átomos se formarán los iones y cuando se junten los iones **no** se formarán los átomos, ya que los iones quedan unidos, atraídos entre sí y, para separarlos, se requiere una determinada cantidad de energía que se llama **energía de enlace**, y que **no es igual a  $E_2 - E_1$ ; la energía de enlace** es una energía que tiene su origen en la atracción entre los iones, y  $E_1$  y  $E_2$  son energías generadas por transferencias de electrones; **son dos energías diferentes**.

Veamos otro ejemplo de enlace iónico. El calcio cuenta, igual que el sodio, con pequeño potencial de ionización y se necesita poca cantidad de energía para que sus átomos se ionicen así:



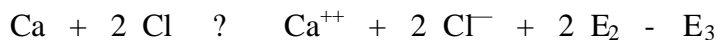
siendo  $E_3$  la energía necesaria para “arrancarle” los 2 electrones que tiene el átomo en su capa externa. Si 1 átomo de calcio se encuentra frente a 2 átomos de cloro, estos 2 átomos del cloro pueden adquirir fácilmente los 2 electrones externos que el calcio “suelta”, produciéndose una reacción igual a la (2), aunque multiplicada por 2, o sea esta reacción:



y al sumar las reacciones (4) y (5) se tiene:



o lo que es lo mismo:



que es una reacción que también tiende a realizarse, **igual que la reacción (3), por ser la energía  $2 \cdot E_2$  mayor que la energía  $E_3$** , y los 2 iones  $\text{Cl}^-$  quedan unidos al ión  $\text{Ca}^{++}$  mediante una determinada **energía de enlace**.

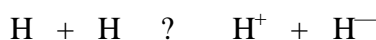
Fíjense en que cuando se forma un enlace iónico la capa externa de los iones se completa con 8 electrones, o sea que es estable; todos los iones acabados de citar  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  tienen en su capa externa 8 electrones; la capa externa de 8 electrones se llama **octete**. El vocablo **octete** es utilizado por numerosos científicos.

Los enlaces iónicos, **que también se denominan electro-valentes**, se realizan siempre entre los elementos de bajo potencial de ionización (que suelen ser los que están situados a la izquierda en la tabla periódica) y los elementos de elevada afinidad electrónica (que suelen ser los que están situados a la derecha en la tabla periódica).

Las moléculas cuyos elementos se unen mediante enlaces iónicos son, frecuentemente, sales solubles en el agua; en el agua los iones de estas sales se separan porque las moléculas del agua se interponen entre los iones, “rompiendo” sus energías de enlace y produciéndose una solución acuosa conductora de la electricidad.

**ENLACES COVALENTES.**- La hipótesis del enlace covalente explica lo que puede originarse cuando un átomo se une a otro átomo de potenciales electrónicos análogos y de afinidades electrónicas análogas, e incluso exactamente iguales como ocurre, por ejemplo, con la molécula del hidrógeno,  $\text{H}_2$ .

Cuando un átomo de hidrógeno choca con otro átomo de hidrógeno, y se unen, es imposible que un átomo de hidrógeno “le dé” su electrón externo al otro átomo de hidrógeno, resultando esta reacción:



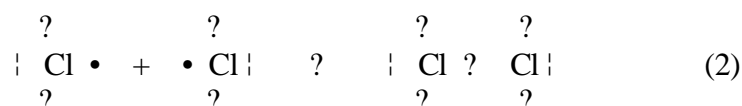
porque los 2 átomos cuentan con idénticos potencial y afinidad electrónicos. Lo que debe de suceder es que los 2 electrones, uno de cada átomo, **sean compartidos por los 2 átomos de hidrógeno a la vez**, resultando una molécula que suele ser esquematizada así:



en la que la línea representa a los 2 electrones, uno de cada átomo; recuérdese que el nivel, o capa, del electrón del hidrógeno, **que es el K, es estable con 2 electrones**. Bueno, pues este es el **enlace covalente**, o sea el enlace que se origina cuando los 2 núcleos del hidrógeno comparten electrones; quiere decirse que la hipótesis del enlace covalente es que los electrones compartidos pertenecen por igual a los 2 átomos, quedando los 2 átomos con sus capas electrónicas externas completas y estables. En

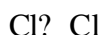
realidad, la figura (1) no es tan simple, porque los electrones están moviéndose alrededor de los 2 núcleos de los 2 átomos.

Analícemos otro caso de átomos de idénticos potencial y afinidad electrónicos: los átomos del cloro. Como el átomo del cloro tiene 7 electrones en su capa externa, necesita 1 electrón para completarla y estabilizarla; cuando un átomo de cloro se une a otro átomo de cloro, es lógico pensar que un átomo intente “quitarle” un electrón al otro átomo, y también que este otro átomo intente “quitarle” un electrón al anterior átomo, pero ninguno de los 2 átomos puede conseguirlo totalmente, porque sus potenciales y afinidades electrónicos son idénticos; la hipótesis de lo que ocurre, utilizando las mismas representaciones que para la figura (1), es la reacción siguiente:



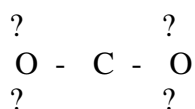
pero, ojo, esta es una representación muy simple, porque en la realidad **todos los electrones** están moviéndose, en los más variados sentidos, alrededor de los 2 átomos.

El concepto de que, en un enlace covalente, los electrones estén compartidos por 2 átomos es teórico; lo que se supone que sucede realmente es que **el par de electrones compartido pertenece a la molécula** ya que, repetimos, en la figura (2) **todos los electrones**, por moverse alrededor de los 2 átomos, **pertenecen a la molécula**; para interpretar mejor estos conceptos hay que prescindir del elemento átomo y pensar solamente en la molécula aunque, para simplificar las representaciones, la molécula de la figura (2) se exprese así:



Los enlaces covalentes pueden ser dobles, y también triples; son dobles cuando se comparten 2 pares de electrones, y son triples cuando se comparten 3 pares de electrones; aunque se ha dicho que **la compartición**, en la realidad, no existe, el concepto teórico de **la compartición** se sigue (**y se seguirá**) utilizando, por ser la forma más clara y más normal de expresarse.

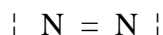
Un ejemplo de enlace covalente doble lo tenemos en la molécula del anhídrido carbónico,  $\text{CO}_2$ , cuya fórmula electrónica desarrollada es:



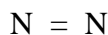
y simplificada esta otra:



Un ejemplo de enlace triple lo tenemos en la molécula del nitrógeno,  $\text{N}_2$ , cuya fórmula electrónica desarrollada es:

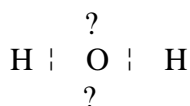


y simplificada esta otra:



**ENLACES MIXTOS.**- El enlace mixto, como lógicamente puede pensarse, es un enlace intermedio entre el enlace iónico y el enlace covalente. Hay enlaces iónicos que podrían llamarse perfectos, como es el caso del enlace de la molécula  $\text{ClNa}$ , ya que el cloro tiene gran afinidad electrónica y el sodio tiene muy bajo potencial electrónico. Hay enlaces covalentes que podrían llamarse perfectos, como es el caso del enlace de la molécula  $\text{H}_2$ , cuyos 2 átomos son iguales y, por tanto, de idénticos potencial y afinidad electrónicos; fíjense en que se han expuesto dos ejemplos extremos: **gran diferencia entre átomos e igualdad entre átomos pero, ¿qué sucede en los casos intermedios?**; Pauling (premio Nóbel en 1954) expuso que cuando **la diferencia entre las electronegatividades** de los 2 átomos es igual a 1'7, el enlace es mitad iónico y mitad covalente.

Veamos qué es esto de **la electronegatividad** de los átomos; cuando 2 átomos están unidos mediante un par de electrones compartidos, el átomo que ejerce mayor atracción sobre el par de electrones compartidos **es más electronegativo** que el átomo que ejerce menor atracción sobre el par de electrones compartidos. Consideremos, por ejemplo, la molécula del agua, cuya distribución electrónica es así:

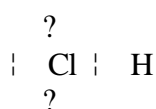


bien pues, en la molécula del agua, los pares de electrones que comparten los 2 átomos de H con el átomo de O, están más cerca del átomo O que de los átomos H, porque el oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno.

Hay **varias escalas** de las electronegatividades de los distintos elementos del sistema periódico ; Pauling ideó una de ellas, la llamada **escala de electronegatividades de Pauling**; **en todas las escalas** hay cierta relación entre la electronegatividad y la afinidad electrónica ya que, lógicamente, los elementos de mayor afinidad electrónica deberán ser los más electronegativos; en la **escala de electronegatividades de Pauling** cada elemento tiene una electronegatividad, que está comprendida entre la escala número 0 y la escala número 4; se exponen unos ejemplos de esta escala:

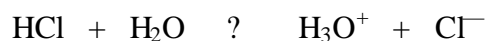
elemento	electronegatividad
sodio	0'9
hidrógeno	2'1
oxígeno	3'5
cloro	3
flúor	4

Si un átomo de cloro se une a otro átomo de cloro, formando la molécula  $\text{Cl}_2$ , el enlace sabemos que es covalente y la **diferencia de electronegatividades** de los 2 átomos es  $3 - 3 = 0$ ; si 1 átomo de cloro se une a 1 átomo de sodio, formando la molécula  $\text{ClNa}$ , el enlace sabemos que es iónico y la **diferencia de electronegatividades** de los 2 átomos es  $3 - 0.9 = 2.1$ ; quiere decirse que las **diferencias de electronegatividades altas** implican enlaces iónicos, y que las **diferencias de electronegatividades bajas** implican enlaces covalentes. Veamos ahora que ocurre cuando se unen 1 átomo de hidrógeno con 1 átomo de cloro, formando la molécula  $\text{HCl}$ ; la diferencia de electronegatividades es  $3 - 2.1 = 0.9$ , o sea no muy baja; como 0.9 es inferior a la cifra que expuso Pauling, 1.7, el enlace es covalente pero no es covalente “perfecto” y en la molécula, cuyo esquema electrónico es este:

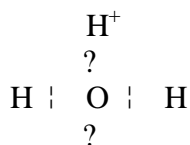


el par electrónico compartido está más cerca del átomo del cloro que del átomo del hidrógeno. **Este tipo de enlace es el enlace mixto**; cuando la diferencia de electronegatividades de los 2 átomos es inferior a 1.7, sin ser demasiado baja, el enlace puede llamarse **mixto-covalente**; cuando la diferencia de electronegatividades de los 2 átomos es superior a 1.7, sin ser demasiado alta, el enlace puede llamarse **mixto-iónico**; cuando la diferencia de electronegatividades de los 2 átomos es igual a 1.7, según Pauling, el enlace es mitad iónico y mitad covalente, pudiendo denominarse **enlace mixto-perfecto**.

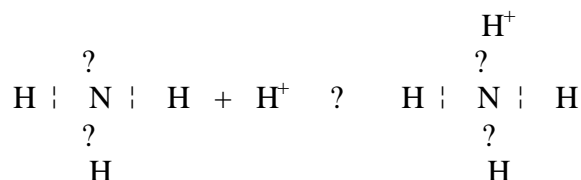
Los enlaces mixtos, en unas condiciones son más covalentes que iónicos (aunque sean mixtos-iónicos), y en otras condiciones son más iónicos que covalentes (aunque sean mixtos-covalentes); quiere decirse que son susceptibles de adoptar las 2 formas de enlace: el iónico o el covalente; por ejemplo, en el ácido clorhídrico puro, la molécula  $\text{HCl}$  presenta una disposición electrónica claramente covalente, aunque el par electrónico compartido esté más cerca del cloro que del hidrógeno, pero si el ácido clorhídrico se disuelve en el agua el enlace se convierte en iónico, ionizándose así:



En el ión  $\text{H}_3\text{O}^+$  que resulta de esta ionización existe un tipo de enlace que se denomina **enlace covalente coordinado**; para explicarlo se expone la fórmula electrónica desarrollada del ión:



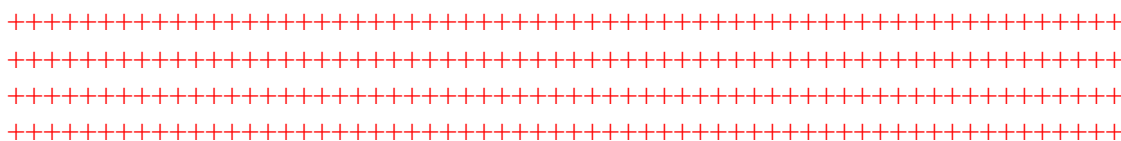
Fíjense en que el protón que se une a la molécula del agua comparte, con el oxígeno, un par de electrones que eran, antes de unirse los átomos, sólo del oxígeno. Se expone otro ejemplo para aclarar mejor el **enlace covalente coordinado**; si a una molécula de amoníaco se le une un protón sucede lo que sigue:



resultando el ión amonio; el protón se une al átomo de nitrógeno compartiendo con el nitrógeno el par electrónico “libre” del nitrógeno del amoníaco.

No olvidemos que todas estas representaciones son esquemáticas y simples; sirven únicamente para aclarar de una forma sencilla las distribuciones electrónicas que cuentan con las mayores probabilidades entre todas las demás distribuciones electrónicas que puedan idearse pero que, en la realidad, los electrones no pertenecen a los átomos, sino que pertenecen a las moléculas y que, además, los electrones exteriores (**y todos los electrones**) están constantemente moviéndose en todos los sentidos alrededor de los núcleos.

**ENLACES METÁLICOS.-** Para los metales, y también para sus aleaciones, se ha ideado la hipótesis de que los electrones de la capa externa de cada átomo metálico se mueven libremente, por una extensa zona, entre **los iones positivos que se originan** al quedar libres esos electrones de la citada capa externa ; si en la figura que sigue:

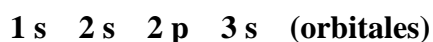


los signos + representan, por ejemplo, a los iones  $\text{Na}^+$ , los electrones que liberan los átomos Na, al convertirse en iones  $\text{Na}^+$ , se encuentran moviéndose entre todos los signos + de la figura expuesta, formando lo que se suele llamar **una nube electrónica ó un mar de electrones; la nube electrónica es la que “enlaza” a los iones**; apoya esta hipótesis del enlace metálico el hecho de que los metales sean buenos conductores de la electricidad pero, ojo, el enlace metálico se produce cuando el metal está solo, sin combinar; en el calcio, Ca, existe enlace metálico, pero en el cloruro cálcico,  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , el enlace es iónico.

Los metales tienen 2 propiedades que hacen que adquiera gran credibilidad la hipótesis del enlace metálico; son las siguientes:

1°.-Pequeños potenciales de ionización o, lo que es lo mismo, los electrones de sus capas externas pueden ser liberados fácilmente **y esto solamente sucede cuando el elemento es un metal.**

2°.-**Orbitales de valencia vacíos**; se aclara esta propiedad ; quiere decir que, en los metales, los orbitales de valencia tienden a quedarse “vacíos” de electrones; **¿qué son los orbitales?; el vocablo orbital** se utiliza para designar las distintas órbitas de los diversos electrones de los átomos; volvamos a poner el ejemplo del sodio, Na; su distribución electrónica es:





**2   2   6   1   (número de electrones)**

pudiéndose observar que en el primer orbital, que es el **1 s** y es el que está más cerca del núcleo, hay 2 electrones, en el segundo orbital, que es el **2 s**, también hay 2 electrones, en el tercer orbital, que es el **2 p** hay 6 electrones y en el cuarto orbital, que es el **3 s**, hay un solo electrón; este cuarto orbital es el que se denomina **orbital de valencia**, y se llama **orbital de valencia** porque precisamente las valencias de los elementos dependen del número de electrones que tenga su “último” orbital, y por eso la valencia del sodio es +1. En el caso del magnesio, cuya distribución electrónica es igual que la del sodio, pero con 2 electrones en su “último” orbital, que es el **3 s**, su valencia es +2. En el caso del aluminio, cuya distribución electrónica es:

<b>1s</b>	<b>2s</b>	<b>2p</b>	<b>3s</b>	<b>3p</b>
2	2	6	2	1

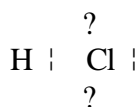
el concepto explicado experimenta un ligero matiz; en efecto, en este caso no es correcto decir orbital de valencia, en singular, sino **orbitales de valencia**, porque son 2 los orbitales, **el 3s y el 3p**, los que tienden a quedarse “vacíos” y los que definen la valencia del aluminio, que es +3.

Bien, pues la frase inicial de esta propiedad de los orbitales, o sea **orbitales de valencia vacíos**, quiere decir que los orbitales de un metal, de los que se deduce su valencia, pueden quedar fácilmente “vacíos” de electrones, y estos electrones que “se van” forman la nube electrónica que se mueve libremente enlazando a los iones metálicos.

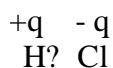
Puede intuirse que, en el enlace metálico, los metales más densos ó pesados deben de tener sus iones positivos más juntos (más compactados) que los metales menos densos ó ligeros.

### POLARIDAD DE LOS ENLACES

Consideremos la estructura electrónica del ácido clorhídrico:



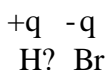
Bien, pues el hecho de que el par de electrones compartidos esté, normalmente, más cerca del átomo del cloro que del átomo del hidrógeno, hace que la molécula **sea polar** y que se comporte como un pequeñísimo imán que se conoce por el nombre de **dipolo**; **el dipolo** se suele esquematizar de la forma siguiente.



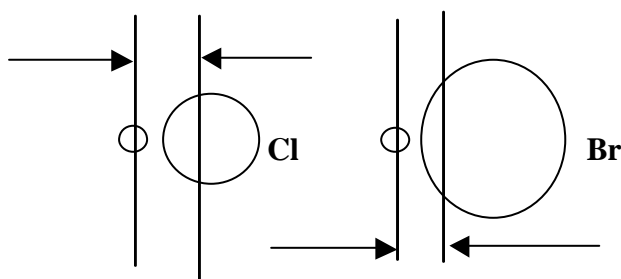
y al producto de la carga (que se ha designado con una **q**) por la distancia que hay entre las dos cargas se denomina momento dipolar.

Por supuesto, los enlaces de 2 átomos iguales, como son los enlaces de las moléculas  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,..., no son polares.

Comparemos el momento dipolar del ácido clorhídrico con el del ácido bromhídrico, HBr. Como el átomo del bromo tiene mayor tamaño que el átomo del cloro, el par de electrones compartidos estará más lejos del núcleo en el caso del HBr que en el caso del HCl y, debido a ello, el Br atraerá menos que el Cl al par de electrones compartidos, en cada uno de los dos ácidos ; por esto, aunque en el esquema:

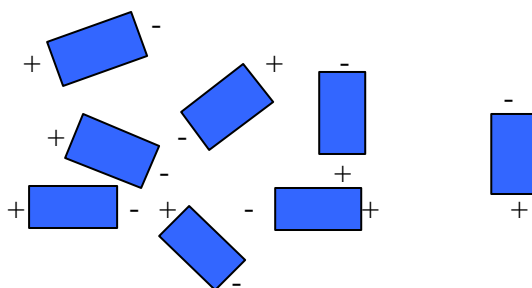


las cargas eléctricas,  $+q$  y  $-q$ , sean iguales que en el HCl, la distancia entre ellas es más pequeña en el HBr que en el HCl, luego el momento dipolar del HBr será más pequeño que el momento dipolar del HCl ; este concepto “se puede ver” mejor comparando estas 2 figuras:

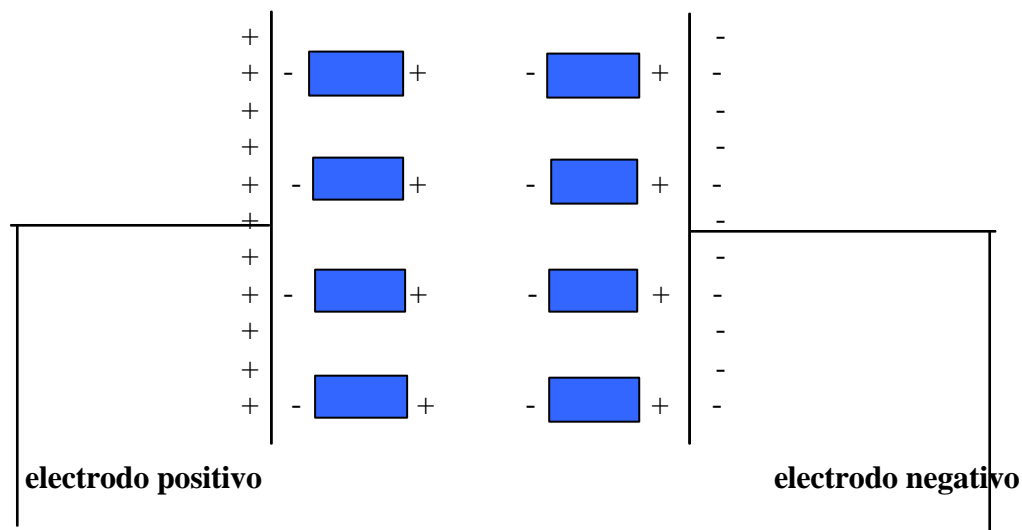


estando el par electrónico más introducido dentro del círculo que representa al átomo del cloro, que dentro del círculo que representa al átomo del bromo.

Dado lo anterior se llega a la conclusión de que los enlaces covalentes pueden ser **polares** (por ejemplo, el de la molécula HCl) y **no polares** (por ejemplo el de la molécula  $Cl_2$ ). **El valor del momento dipolar**, de los enlaces polares, está relacionado con la tendencia que tienen los dipolos a orientarse en un campo eléctrico; a mayor momento dipolar, mayor tendencia a orientarse en un campo eléctrico. Al representar 8 moléculas polares según el esquema que sigue:



hay cierta tendencia a unirse polos positivos con polos negativos; sin embargo, si los 8 dipolos se someten a la acción de un campo eléctrico, se distribuyen así:



es decir, cada dipolo gira sobre sí mismo y se orienta en el sentido a que le obligan las atracciones de las placas del campo eléctrico; **los dipolos no caminan**, o se dirigen, a estas placas, **porque la atracción de la placa positiva es igual a la atracción de la placa negativa**; los dipolos solamente giran y se quedan quietos, formándose lo que en Electricidad se denomina un **condensador**.

**Los condensadores**, como se sabe de los estudios de la Electricidad, **almacenan** cargas eléctricas; las cantidades de cargas eléctricas que **almacenan** los condensadores dependen de las sustancias que se coloquen entre las placas positiva y negativa; quiere decirse que con unas sustancias los condensadores **almacenan** más cantidades de cargas eléctricas que con otras sustancias; ¿cómo **almacenan** los condensadores las cargas eléctricas?; sí, en el último esquema que se ha expuesto, se desconectan las placas de la pila, o generador de corriente eléctrica continua, a la que están conectadas, las placas quedan cargadas eléctricamente con las mismas cargas que indica el citado esquema, y esto es así porque los dipolos, orientados como expone el esquema, obligan a que las cargas eléctricas de las placas persistan, para que el conjunto del sistema sea neutro; **así almacenan los condensadores las cargas eléctricas**.

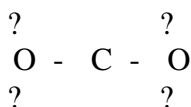
Pero, ojo, las cantidades de cargas eléctricas que almacenan los condensadores dependen de las sustancias que se coloquen entre las placas, y concretamente de los momentos dipolares de los dipolos de esas sustancias; en el párrafo anterior se consideró a una sustancia con momentos dipolares adecuados para conformar un condensador; en la realidad, el momento dipolar de una sustancia está relacionado con las cargas eléctricas almacenadas por un condensador que contenga a esa sustancia y, midiendo las cargas eléctricas almacenadas por el condensador, **puede deducirse el valor del momento dipolar de la sustancia**.

Con las moléculas **no** polares no se origina un condensador; si sometemos las moléculas del gas  $H_2$  a un campo eléctrico y, posteriormente, desconectamos las placas (del "condensador") del generador de corriente eléctrica continua, las placas quedan sin carga eléctrica alguna; este concepto ha permitido conocer exactamente cuales son las moléculas **no** polares (también llamadas **apolares**).

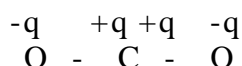
**La capacidad de un condensador**, como se explica en los textos que tratan de la Electricidad, es igual a la cantidad de carga eléctrica que puede almacenar, cada una de las placas del condensador, **por unidad de diferencia de potencial**; la capacidad de un condensador depende, como ya se ha dicho, de la sustancia que se coloque entre sus placas.

Recordemos otro concepto de la Electricidad: **la constante dieléctrica**. **La constante dieléctrica de una sustancia** es igual a la capacidad de un condensador cuyas placas estén separadas por esa sustancia **dividida** por la capacidad del mismo condensador cuyas placas estuvieran separadas por el vacío; los valores de las constantes dieléctricas pueden ser utilizados **para tener una idea** de los valores de los momentos dipolares de las sustancias ; a mayor constante dieléctrica mayor momento dipolar ; sin embargo, la relación entre la constante dieléctrica y el momento dipolar de una misma sustancia es complicada, debido a que el momento dipolar se origina porque un par de electrones está más cerca de un átomo que del otro átomo, **sin tener en cuenta a los restantes electrones**; **los restantes electrones** pueden deformar la **disimetría eléctrica** de la molécula y, por tanto, influir en el momento dipolar (**disimetría** quiere decir **dos simetrías**, y es la simetría que generan 2 polos iguales y opuestos) ; por lo acabado de explicar se deduce que los valores de las constantes dieléctricas solamente sirven para **tener una idea** de los valores de los momentos dipolares.

Por otro lado, hay moléculas **apolares** cuyos enlaces sí son polares como es el caso, por ejemplo, de las moléculas del gas  $\text{CO}_2$ , cuya distribución electrónica es:



estando los electrones compartidos más cerca de los átomos del oxígeno que del átomo del carbono; en la molécula del gas  $\text{CO}_2$  existe la distribución de cargas que sigue:



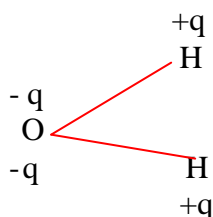
pero el momento dipolar de un enlace es anulado por el momento dipolar del otro enlace; en efecto tiene que ser así porque, **al formar un condensador con el gas  $\text{CO}_2$** , se ha comprobado que la constante dieléctrica del gas  $\text{CO}_2$  es muy pequeña, hecho que sólo ocurre con las moléculas no polares, **luego en la molécula del gas  $\text{CO}_2$  un momento dipolar tiene que ser anulado por el otro momento dipolar**.

Para este tipo de moléculas, con más de un enlace polar, la constante dieléctrica **puede darnos una idea** de cómo están distribuidos los átomos dentro de la molécula; en el caso del gas  $\text{CO}_2$ , cuya constante dieléctrica es muy pequeña, podemos deducir que la distribución de los átomos, en la molécula, es lineal, o sea de esta forma:



con los 2 dipolos en línea, no produciéndose en el condensador **almacenamiento** alguno de cargas eléctricas.

Sin embargo, las moléculas del agua tienen una constante dieléctrica alta, y de este hecho deducimos que la distribución de sus átomos tiene que ser angular, o sea así:



y el momento dipolar de la molécula del agua será aproximadamente igual a la suma de los momentos dipolares de sus 2 enlaces.

Después de analizar los conceptos que se acaban de explicar, resultará más comprensible lo que se decía al estudiar los enlaces mixtos. En efecto, **los enlaces covalentes no polares** podrían ser definidos **como enlaces covalentes puros**; conforme aumenta la polaridad del enlace, el enlace es menos covalente o, lo que es lo mismo, podría ser definido **como enlace covalente no puro**; si la polaridad del enlace es muy alta (**momento dipolar muy elevado**), el enlace se está aproximando al iónico; cuando la polaridad del enlace es tan alta que pueden separarse los átomos al disolver las moléculas en el agua, **el enlace es iónico**. Obsérvese que es factible una **escala de enlaces** como esta:

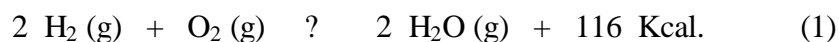


en la que, en el límite A, se situarían los enlaces covalentes puros ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,...), y en el límite D los enlaces iónicos puros ( $ClNa$ ,  $BrNa$ ,...); por la zona B estarían situados los enlaces covalentes algo polares; por la zona C estarían situados los enlaces covalentes muy polares (o, lo que es lo mismo, los enlaces iónicos algo covalentes).

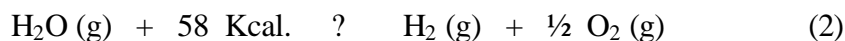
## ENERGÍAS DE ENLACE

Se conoce por el nombre de **energía de un enlace** a la energía que se necesita para “romper” ese enlace.

Las energías de enlace se suelen medir calculando los valores de las cantidades de calor de las reacciones; por ejemplo, si el hidrógeno y el oxígeno reaccionan así:



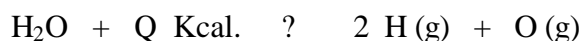
las 116 kilocalorías desprendidas pueden ser calculadas exactamente mediante calorímetros; dado que con la reacción se generan 2 moles de  $H_2O (g)$ , para generar un solo mol se necesitarán la mitad de las kilocalorías, o sea 58 Kcal. y la reacción (1) puede exponerse también de esta otra forma:



que quiere decir que para “romper” los enlaces de 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  (g) se necesitan 58 Kcal., y para “romper” los enlaces de 1 molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (g) se necesitarán:

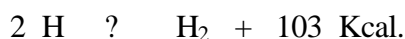
$$\frac{58}{6'023 \cdot 10^{23}} = 9'63 \cdot 10^{-23} \text{ Kcal.} \cdot \text{molécula}^{-1} \quad (3)$$

Sin embargo, como en la reacción (2) además de “romperse” las moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  (g) se forman las moléculas  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , la cifra (3) no es la que se obtendría si la reacción fuera esta:



que indicaría la cantidad de calor que se necesitaría para conocer **la energía** de los enlaces de la molécula del agua, **ya que para conocer esta última energía** hay que producir el agua a partir de los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en estado atómico.

Analícemos un caso más sencillo, porque hemos comenzado el capítulo con un caso algo complicado. Experimentalmente se ha comprobado que los átomos del hidrógeno reaccionan así:



luego también existe esta otra reacción:



Quiere decirse que para romper los enlaces de 1 mol de  $\text{H}_2$  se necesitan 103 Kcal., y para romper el enlace de 1 molécula del  $\text{H}_2$  se necesitarán:

$$\frac{103}{6'023 \cdot 10^{23}} = 17'1 \cdot 10^{-23} \text{ Kcal.} \cdot \text{molécula}^{-1} \quad (4)$$

y como la molécula del hidrógeno está formada por 2 átomos, cada átomo necesitará la mitad de las kilocalorías calculadas mediante la expresión (4), porque los 2 átomos son exactamente iguales; por tanto, por átomo se requieren:

$$8'55 \cdot 10^{-23} \text{ Kcal.} \cdot \text{átomo}^{-1} \quad (5)$$

Haciendo los mismos experimentos y cálculos con las moléculas y con los átomos del cloro, la energía que hay que aportar a 1 átomo de cloro, para romper su enlace, es esta:

$$4'75 \cdot 10^{-23} \text{ Kcal.} \cdot \text{átomo}^{-1} \quad (5)$$

Partiendo de las dos cifras (5), puede pensarse que la energía necesaria para romper el enlace de la molécula  $\text{HCl}$  debe de ser la suma de las dos, o sea:

$$13'3 \cdot 10^{-23} \text{ Kcal.} \cdot \text{molécula}^{-1}$$

**pero no es cierto;** aclaramos porqué; experimentalmente se ha comprobado que la reacción de formación del ácido clorhídrico es:

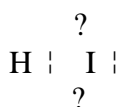


luego para romper el enlace de 1 molécula de HCl se necesita esta energía:

$$\frac{102}{6'023 \cdot 10^{23}} = 16'94 \cdot 10^{-23} \text{ Kcal.} \cdot \text{molécula}^{-1}$$

mucho mayor que  $13'3 \cdot 10^{-23}$ ; por consiguiente, la molécula HCl es, **en la realidad**, más estable que una molécula HCl teórica deducida sumando la energía de enlace del átomo  $\text{H}$  con la energía de enlace del átomo  $\text{Cl}$  (**recuérdese, mientras más energía se necesite para romper una molécula, más estable es esa molécula**), y es más estable porque los electrones compartidos no están compartidos por igual por los 2 átomos, sino que están más tiempo junto al átomo del cloro que junto al átomo del hidrógeno, que es lo mismo que decir que el enlace es polar, y **la atracción, de los 2 polos entre sí, es la causa de que el enlace sea más difícil de romper que si no existiera esa atracción.**

De lo acabado de explicar se deduce que existe una cierta relación entre los momentos dipolares y las energías de los enlaces; más claro: **cuanto mayor sea el momento dipolar de una molécula mayor es la diferencia que hay entre las energías de los enlaces calculadas teóricamente y las energías de los enlaces calculadas experimentalmente.** En el caso del ácido yodhídrico, HI, cuya fórmula electrónica es:



el par de electrones compartidos está muy alejado del núcleo del yodo, y este alejamiento hace que el núcleo del yodo atraiga poco a ese par de electrones compartidos, **luego el enlace es poco polar y su momento dipolar es, por tanto, pequeño.** Pues bien, debido a esto, la energía de enlace del HI calculada teóricamente,  $69'4 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , es muy parecida a la energía de enlace del HI calculada experimentalmente,  $70'4 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La reacción del hidrógeno y del yodo es esta:



y para romper el enlace de 1 molécula se necesitan:

$$\frac{70'4}{6'023 \cdot 10^{23}} = 11'69 \cdot 10^{-23} \text{ Kcal.} \cdot \text{molécula}^{-1}$$

que es una energía bastante más pequeña que la energía que se necesita para romper el enlace de 1 molécula del HCl.

El caso opuesto lo tenemos con la molécula del ácido fluorhídrico, HF, que es muy polar porque el par de electrones compartidos, **por ser el átomo del flúor muy pequeño**, está muy cerca y fuertemente atraído por el núcleo del flúor; el momento dipolar del HF tiene un valor muy elevado y, consecuencia de ello, la energía de enlace

calculada teóricamente,  $71 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , es muy inferior a la energía de enlace calculada experimentalmente,  $135 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La reacción atómica del hidrógeno y del flúor es:



y para romper el enlace de 1 molécula se necesitan:

$$\frac{135}{6'023 \cdot 10^{23}} = 22'41 \cdot 10^{-23} \text{ Kcal} \cdot \text{molécula}^{-1}$$

energía que es mucho mayor que la energía que se necesita para romper el enlace de 1 molécula del HCl.

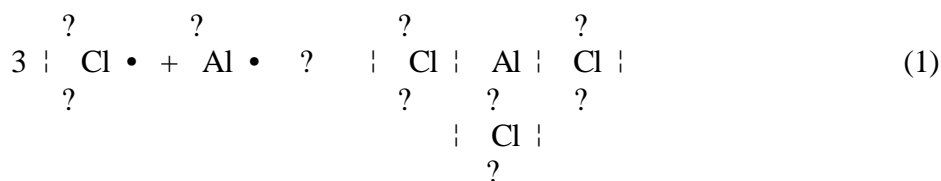
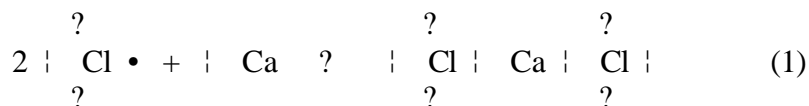
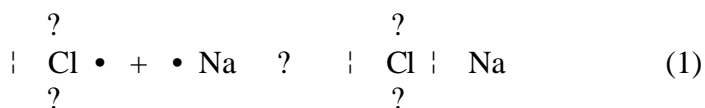
### SATURACIONES DE LAS VALENCIAS

El término **valencia**, como se sabe, procede de la palabra **equivalencia** que, a su vez, procede del vocablo **equivalente (que quiere decir “igual valor”)**.

También sabemos que el número de valencia de un elemento es igual al número de átomos de hidrógeno que pueden combinarse con ese elemento; y también sabemos que el número de valencia de un elemento es igual al número de **medios átomos** de oxígeno que pueden combinarse con ese elemento. Todos estos conceptos ya han sido estudiados. Pasemos al título del capítulo.

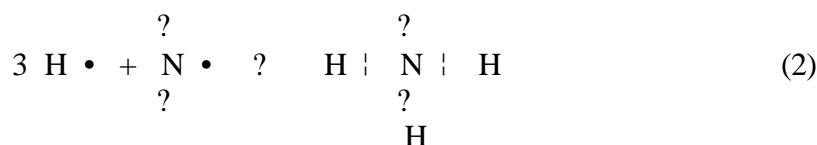
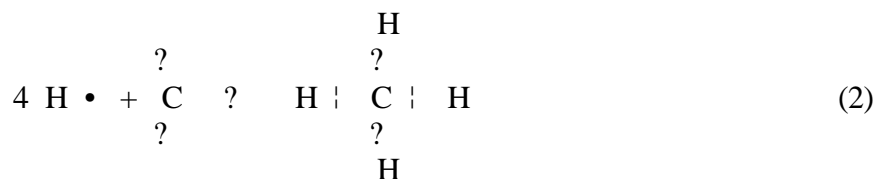
Las “saturaciones de las valencias” significan que, cuando las moléculas se forman, las valencias de todos sus átomos **están saturadas** o, lo que es lo mismo, las valencias de cada átomo adquieren un valor tal que es el máximo que pueden adquirir en **esa** molécula.

**Las saturaciones de las valencias suelen implicar la formación de octetes**, y este hecho se conoce por el nombre de la **regla del octete**; recuérdese que se denomina **octete** de un átomo a los 8 electrones de su capa externa. Se exponen ejemplos de la **regla del octete**:





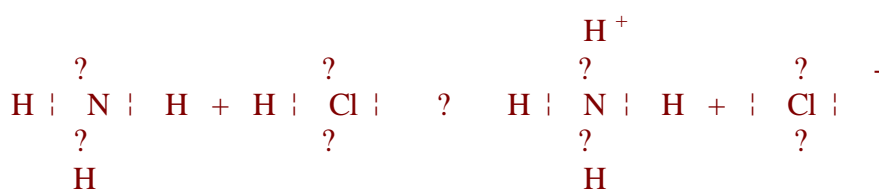
(interesa que el alumno “cuente” los electrones, antes y después de las flechas, en los ejemplos acabados de exponer y en los que siguen)



Obsérvese que en las expresiones (1), tanto el sodio, como el calcio y como el aluminio, no están “rodeados” de un octete ; estos átomos lo que hacen es ceder sus electrones a los átomos del cloro, y los átomos del cloro sí están “rodeados” de un octete; lo que ocurre es que, en las reacciones (1), el enlace es iónico y la “saturación de la valencia” se produce, en los enlaces iónicos, cuando los iones positivos neutralizan a los iones negativos (**dicho de otra forma: los iones positivos son equivalentes --o sea que valen lo mismo-- a los iones negativos**); el ión  $\text{Al}^{+++}$  está “saturado” cuando, en la molécula, por cada ión  $\text{Al}^{+++}$  hay 3 iones  $\text{Cl}^-$ .

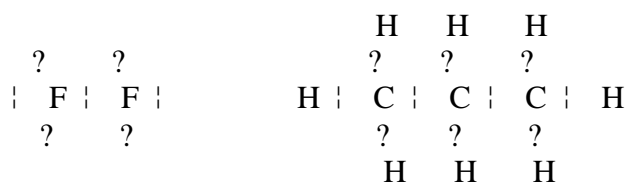
Por el contrario, en las reacciones (2), cuyos enlaces son covalentes, cada átomo de las moléculas está “rodeado” por el número máximo de electrones que admite el correspondiente nivel electrónico externo; en los enlaces covalentes la “saturación de la valencia” implica el completar capas externas de electrones; quiere decirse que las valencias de todos estos átomos están saturadas porque todos estos átomos tienen sus niveles electrónicos externos completos y estables.

Analicemos un proceso que puede considerarse intermedio entre los dos anteriores; este:



formándose los iones amonio,  $\text{NH}_4^+$ , y los iones cloro,  $\text{Cl}^-$  ; en el ión amonio los enlaces son covalentes, y las valencias de sus átomos están saturadas; el ión cloro, “rodeado” de un octete, también está saturado; por supuesto, el enlace del ión amonio y del ión cloro es iónico y la saturación de valencia, de este enlace iónico, se produce cuando existe el mismo número de iones positivos que de iones negativos. Este tipo de enlace, como ya se dijo, se llama covalente coordinado.

La “saturación de la valencia” también puede producirse entre átomos iguales, como ocurre en los ejemplos que siguen:



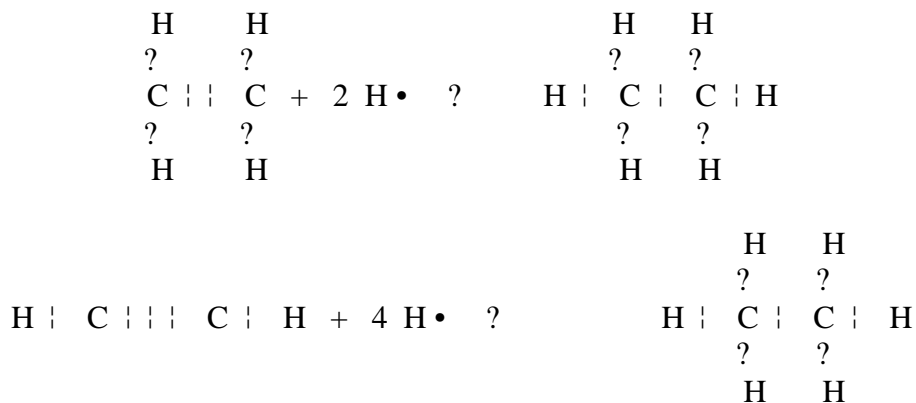
flúor

propano

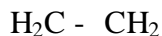
En los enlaces entre átomos del carbono, hay casos en los que las valencias pueden no estar saturadas, como sucede con el eteno y con el etino, cuyas fórmulas electrónicas desarrolladas son:



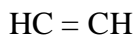
en las que, aparentemente, se cumple la regla del octete, pero las valencias de los átomos de carbono **pueden considerarse que no están saturadas** porque existe la posibilidad de, mediante reacciones químicas, **introducir en la molécula átomos de hidrógeno o de otro elemento**; estas serían las reacciones:



consiguiéndose, en los 2 casos, moléculas del etano que tienen saturadas las valencias de todos sus átomos y, por supuesto, el etano no admite más átomos de hidrógeno que los que ya tiene. El eteno se suele representar así:



y al enlace entre sus 2 átomos de carbono se le denomina **doble**. El etino se suele representar así:



y al enlace entre sus 2 átomos de carbono se le llama **triple**. En general, los átomos unidos por enlaces **triples** están más juntos que los átomos unidos por enlaces **dobles** y, a su vez, los átomos unidos por enlaces **dobles** están más juntos que los átomos unidos por enlaces **sencillos**. En efecto, experimentalmente se ha comprobado que la distancia, entre los núcleos de los 2 átomos del carbono, en el etino, en el eteno y en el etano, es:

$$\text{etino} = 1'2 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{eteno} = 1'33 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{etano} = 1'54 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Finalicemos el capítulo exponiendo un ejemplo de moléculas cuya distribución electrónica, de acuerdo con los experimentos, no puede admitir en sus átomos la regla del octete. Una de estas moléculas es la del anhídrido sulfuroso,  $\text{SO}_2$ , de la que, primeramente, diremos que se ha comprobado que es fuertemente **polar** y, debido a ello, la distribución de sus átomos tiene que ser **angular** (o sea, que no puede ser lineal). En segundo lugar, y dado que cada uno de sus 3 átomos cuenta con 6 electrones en sus respectivas capas externas, son posibles estas 3 distribuciones electrónicas (que, para simplificar, se van a esquematizar lineales, aunque se sepa que son angulares):



pero las fórmulas (3) y (4) no son posibles, porque los experimentos han demostrado que las distancias entre los núcleos de los átomos de oxígeno y el núcleo del átomo de azufre son iguales (si la molécula tuviera 1 enlace doble y 1 enlace sencillo, esas distancias serían distintas); la fórmula (5) implica que el azufre esté unido, a cada átomo de oxígeno, por 3 electrones pero, en ese caso, uno de los 3 electrones no estaría emparejado con otro electrón, **con lo que existiría 1 electrón con un espín que no estaría anulado por el espín de otro electrón** y, consecuencia de ello, es que el  $\text{SO}_2$  tendría que ser débilmente atraído por los imanes (aprovechemos este análisis para decir que las sustancias que son atraídas débilmente por los imanes se llaman **paramagnéticas**, y las sustancias que son repelidas débilmente por los imanes se llaman **diamagnéticas**). Como el  $\text{SO}_2$  no es **paramagnético**, la fórmula (5) tampoco es correcta.

Bueno pues, cuando en una molécula no es posible, porque experimentalmente se ha demostrado que no es posible, una distribución electrónica que esté de acuerdo con la regla del octete, se dice que en la molécula existe **resonancia**. El vocablo **resonancia** se ha escogido para designar a las moléculas que no tienen una distribución electrónica fija, y se admite que el  $\text{SO}_2$  tiene una fórmula intermedia entre la (3) y la (4) anteriores pero, ojo, esto no quiere decir que unas veces la molécula  $\text{SO}_2$  adopte la estructura (3) y otras veces la estructura (4), sino que lo que se admite es que su estructura es una estructura intermedia entre la estructura (3) y la estructura (4); la palabra **resonancia** no parece muy adecuada, porque algún alumno pudiera entender

que la molécula “resuena”, pasando de la estructura (3) a la estructura (4) y viceversa, cosa que no es cierta.

El “problema” de la resonancia desaparece con el concepto de los **orbitales moleculares**, que se analiza en el capítulo siguiente.

## ORBITALES MOLECULARES

Existen 2 criterios para explicar como están distribuidos los electrones dentro de la molécula; estos criterios se basan en los denominados **orbitales atómicos** y **orbitales moleculares**, siendo este último criterio el generalmente aceptado.

**El criterio de los orbitales atómicos** expone que los electrones, en la molécula, cuentan con los mismos niveles electrónicos que en los átomos aislados. Según este criterio, la molécula del ácido clorhídrico, HCl, está formada por 1 átomo de hidrógeno y por 1 átomo de cloro muy juntos, teniendo los electrones de cada uno de los átomos los mismos niveles energéticos que tendrían si los átomos estuvieran aislados, pero con la particularidad de que a los 7 electrones externos del átomo del cloro se le añade el electrón externo del átomo del hidrógeno y, además, **que al electrón del átomo del hidrógeno se le une un electrón del nivel electrónico exterior del átomo del cloro**; quiere decirse que existe un par electrónico compartido, **que es el que mantiene a los 2 núcleos unidos porque, posiblemente, el par electrónico atrae a los 2 núcleos.**

**El criterio de los orbitales moleculares** considera a la molécula como una unidad, con todos los electrones de todos sus átomos moviéndose alrededor de los núcleos (en el movimiento de 1 electrón influyen los núcleos y, también, los demás electrones), a través de órbitas moleculares, desapareciendo el concepto de las órbitas atómicas. Según este criterio, la molécula HCl está formada por el núcleo del hidrógeno y por el núcleo del cloro, algo separados, y por 18 electrones (17 del cloro y 1 del hidrógeno) colocados en distintos **niveles energéticos moleculares** y moviéndose todos ellos alrededor de los 2 núcleos.

En el caso de la molécula SO<sub>2</sub>, analizada al final del capítulo anterior, según el criterio de los orbitales moleculares, la molécula está formada por 3 núcleos (1 del átomo del azufre y 2 de los átomos del oxígeno), **algo separados**, rodeados por 32 electrones (8 de cada átomo de oxígeno y 16 del átomo del azufre) colocados en distintos **niveles energéticos moleculares**, desapareciendo el “problema” de la resonancia.

El criterio de los orbitales moleculares es más correcto que el criterio de los orbitales atómicos, porque la mayor parte de los electrones, en la molécula, tienen unos niveles de energías distintos de los que tendrían en los átomos aislados. Sin embargo, al estudiar los enlaces químicos, se ha aceptado el criterio de las órbitas atómicas por una razón muy simple: con el criterio de las órbitas atómicas se aclaran más fácilmente las explicaciones.

## FORMAS QUE PUEDEN ADOPTAR LAS MOLÉCULAS

Como se sabe, los esquemas utilizados para representar a las moléculas no tienen relación alguna con las verdaderas formas de las moléculas ; también se sabe que los esquemas electrónicos utilizados para representar a las moléculas, no guardan relación alguna con la verdadera distribución espacial de las “nubes” electrónicas.

Las moléculas formadas por 2 átomos deben de adoptar una forma lineal, pero la cosa se complica cuando la molécula cuenta con más de 2 átomos. Analicemos el caso de la forma de la molécula del agua, que es sencillo ; la molécula del agua no es lineal ; vamos a deducir por qué no debe de ser lineal y, para ello, consideremos la estructura atómica del oxígeno, que es esta:

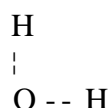
electrones 1s-----2

electrones 2s-----2

electrones 2p-----4

**Pues bien**, al estudiar los átomos, en el capítulo denominado “distribuciones más probables de los electrones”, se expuso que los electrones **p** se supone que se encuentran en 3 orbitales (cada orbital con 2 electrones) perpendiculares entre sí ; como el oxígeno cuenta con 4 electrones **p**, lo más probable es que, de estos 4 electrones **p**, dos electrones estén en un orbital, un electrón en otro orbital y el cuarto electrón en el tercer orbital ; distribuidos así los electrones **p** del oxígeno, llegamos a la conclusión de que **hay 2 orbitales p que tienen un solo electrón y, además, que estos 2 orbitales p han de ser perpendiculares entre sí.**

Seguidamente consideremos al átomo del hidrógeno, que tiene un sólo electrón en su capa externa; es fácil intuir que los 2 electrones, de los 2 átomos de hidrógeno que se unen al oxígeno, se unan a los 2 electrones **p** del átomo de oxígeno **que están moviéndose en los orbitales que cuentan con un solo electrón y**, como estos 2 orbitales son perpendiculares entre sí, la molécula del agua tendrá una forma parecida a esta:



y en efecto es así, aunque en realidad el ángulo del enlace no es de 90°, sino de 104°.

Analiquemos seguidamente la forma de la molécula del amoníaco,  $\text{NH}_3$  ; el átomo del nitrógeno cuenta con los electrones que siguen:

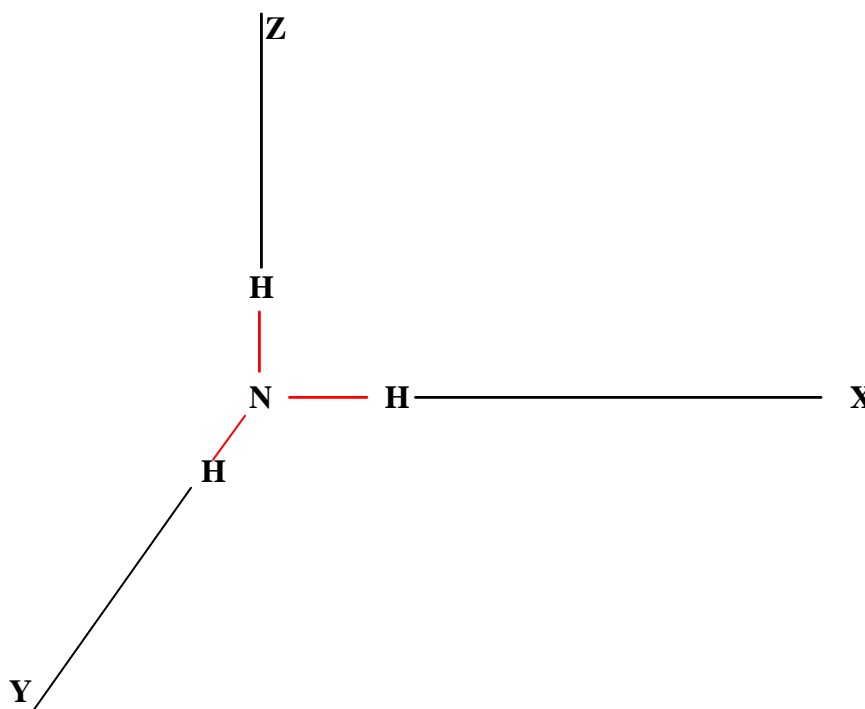
electrones 1s.....2

electrones 2s..... 2

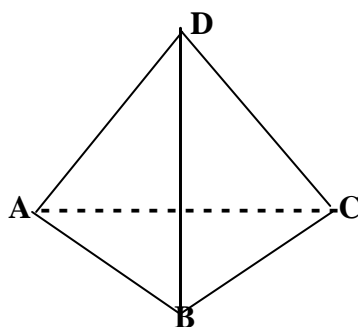
electrones 2p..... 3

En teoría, los 3 electrones **p** deberían estar en 3 orbitales distintos (cada electrón en un orbital) perpendiculares entre sí ; en este supuesto, los 3 átomos H (que se unen al

átomo N para formar la molécula  $\text{NH}_3$ ), deberían adoptar una posición parecida a la que indica esta figura:



o sea ocupando posiciones perpendiculares entre sí, que son las que corresponden a los 3 ejes cartesianos espaciales; sin embargo, se ha observado que no es así, porque los experimentos han demostrado que los enlaces N--H forman, entre sí, ángulos de  $108^\circ$ . Esto ha hecho pensar que la forma de la molécula del amoníaco pueda ser tetraédrica; representemos un tetraedro:



si el átomo del nitrógeno está situado en el centro del tetraedro, y los átomos del hidrógeno en los vértices A, B y C (con lo que aproximadamente el ángulo entre enlaces es el citado,  $108^\circ$ ), ¿qué hay en el vértice D? ; la pregunta se contesta diciendo que lo que debe de haber en el vértice D son los 2 electrones  $2s$  del nitrógeno; de la deducción acabada de exponer nació el concepto de los **cuatro orbitales tetraédricos**, en sustitución de los 3 orbitales  $p$  perpendiculares entre sí.

Aplicando este concepto a la molécula del agua, se explica el ángulo de  $104^\circ$  que forman sus 2 enlaces O—H ; en la imaginaria forma tetraédrica de la molécula del agua, el núcleo del átomo O estaría en el centro del tetraedro, dos átomos H estarían en dos vértices del tetraedro (**unido cada electrón de cada átomo H a 1 electrón  $2p$**

**del átomo O**), en otro vértice del tetraedro estarían los otros 2 electrones **2p** del átomo O (téngase en cuenta que el átomo O tiene 4 electrones **2p**) y, en el cuarto vértice, los 2 electrones **2s** del átomo O; quiere decirse que el núcleo del átomo O estaría rodeado, primeramente, por los 2 electrones **1s** de la capa más próxima al núcleo y, más externamente, por 4 pares de electrones situados en los 4 vértices del tetraedro; **de estos 4 pares de electrones, 2 pares son los que sirven para unir el átomo O con los 2 átomos H.**

Una molécula que se adapta, muy exactamente, a la forma de los 4 orbitales tetraédricos es la molécula del metano, CH<sub>4</sub>, ya que sus 4 enlaces C—H forman un ángulo ligeramente superior a 109°, por lo que parece que, en efecto, el átomo C ocupa el centro de un tetraedro y cada uno de los 4 átomos H están situados en los vértices de ese tetraedro, resultando un tetraedro casi perfecto.

Fíjense en que se han citado solo moléculas sencillas, y que todo lo razonado **se supone** que así sucede para poder encontrar explicación a las cifras conseguidas experimentalmente. Si se consideran moléculas más complejas **las suposiciones**, lógicamente, tienen que aumentar, **y esto es lo mismo que decir que son desconocidas las formas de las moléculas complejas.**

## SÓLIDOS

**INTRODUCCIÓN.-** Como se sabe, las materias sólidas son las materias compactas, de volumen fijo debido a las elevadas fuerzas de atracción que, entre sí, ejercen sus moléculas.

Los sólidos, igual que los líquidos, son prácticamente incompresibles, pero se diferencian de los líquidos en que son rígidos, o sea que no fluyen; los sólidos son los cuerpos **no fluidos**, conociéndose por **fluidos a los gases y a los líquidos.**

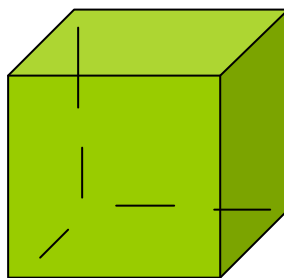
Además de por las citadas, los sólidos se diferencian de los líquidos y de los gases por 2 importantes propiedades; son estas:

- 1<sup>a</sup>, se difunden muy lentamente**
- 2<sup>a</sup>, cristalizan**

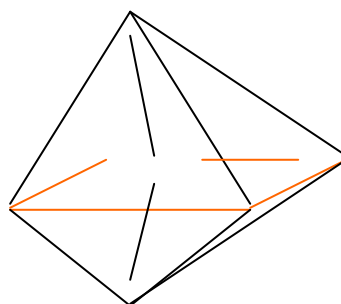
**Analicemos la primera propiedad.** Debido a que las moléculas en los sólidos ocupan unas posiciones fijas, de las que apenas se separan, sucede que, **en la totalidad de la corteza terrestre**, los distintos estratos rocosos permanecen unidos durante millones de años; existen algunos desplazamientos, pero se producen con una lentitud pequeñísima; obsérvese que se ha tenido que citar a la totalidad de la corteza terrestre para poder indicar algún tipo de difusión (de fluidez). Al considerar los sólidos que nos rodean, la difusión es cero.

**Analicemos la segunda propiedad.** Los sólidos suelen cristalizar, o sea encontrarse en forma de cristales, adoptando variadas modalidades geométricas. No obstante, muchos sólidos no se encuentran formando cristales y son los llamados sólidos **amorfos**. Todo cristal está limitado por superficies planas (también llamadas “caras”),

que se cortan generando ángulos diedros. El cristal más sencillo es el del cubo, que tiene esta forma:



o sea 6 caras, que son polígonos cuadrados, 12 ángulos diedros (ó aristas) y 8 vértices ; las aristas tienen todas la misma longitud. En cubos cristaliza, por ejemplo, el cloruro sódico,  $\text{ClNa}$ , aunque el cloruro sódico también puede cristalizar en octaedros, que tienen esta otra forma:



y que son 2 pirámides (cuyas bases son polígonos cuadrados) unidas por sus bases; cuentan con 8 caras, que son triángulos equiláteros, 12 aristas de la misma longitud y 6 vértices.

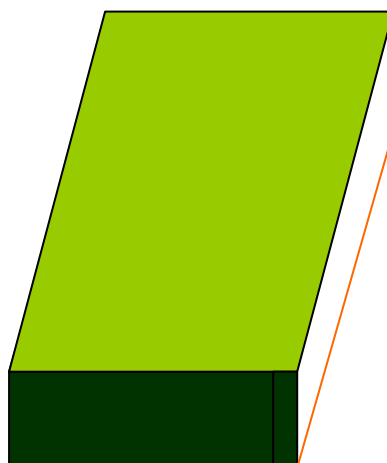
Cuando un sólido puede cristalizar en más de un tipo de cristal, se dice que es **polimorfo**; **amorfismo** es la propiedad de no cristalizar y **polimorfismo** es la propiedad de cristalizar en más de un tipo de cristal. Otra propiedad de los cristales es la llamada **exfoliación**; cuando un cristal se golpea, y se rompe, queda reducido a otros cristales más pequeños, pero las roturas de los cristales rotos siguen unas direcciones determinadas y estas direcciones determinadas son las direcciones de exfoliación; **al cristal roto se le llama cristal exfoliado**; quiere decirse que la rotura no puede orientarse por el hombre, sino que sigue las direcciones que impone el tipo de cristal. El concepto de la exfoliación se comprenderá mejor cuando estudiemos la celda unidad.

Analicemos otras formas de los cristales. Partiendo de un cubo, si una de sus aristas es más larga (o más corta) que las otras dos aristas, resulta el cristal que sigue:



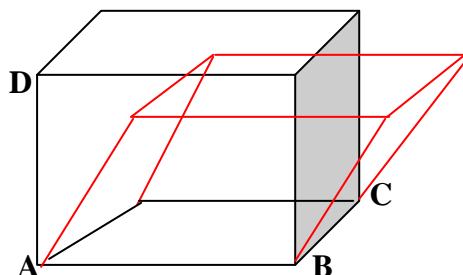
del que se dice que cristaliza en el sistema **tetragonal**; sin embargo, si las 3 aristas (seguimos partiendo del cubo) son de distinta longitud, el cristal que resulta es este otro:





del que se dice que cristaliza en el sistema **rómbico ú ortorrómbico**; por consiguiente, siendo todas las aristas perpendiculares entre sí, los sólidos pueden cristalizar en uno de los sistemas siguientes: cúbico, tetragonal ó rómbico.

También los sólidos aparecen en la Naturaleza en forma de cristales cuyas aristas no son perpendiculares entre sí; por ejemplo, si un cubo se inclina según indica este esquema:

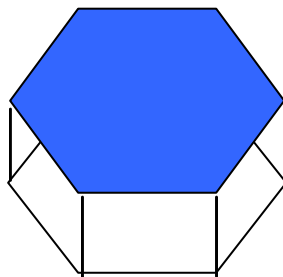


resulta un cristal cuya base es un cuadrado, ya que la base es la misma cara ABC del cubo, y que por la inclinación de las aristas de la cara D-A-B (aclaramos que la cara D-A-B se inclina hacia “dentro del papel”, ya que el esquema puede ser que no esté suficientemente correcto), la figura con base BC y la figura de la cara opuesta a esta son rombos; y las demás caras del cristal son cuadrados. Bien, pues a este tipo de cristal, por tener una sola inclinación, se le llama **monoclínico** pero, ojo, aún cuando se ha citado a un cristal **monoclínico cúbico**, también hay cristales que son **monoclínicos tetragonales y monoclínicos rómbicos**.

En los cristales monoclínicos (**aunque el esquema no sea “gran cosa” y no se aprecie bien**) hay 4 caras cuyas aristas son perpendiculares entre sí, y que son 4 polígonos cuadrados. Existen en la Naturaleza otros cristales en los que las aristas, **de todas sus caras**, no son perpendiculares entre sí y de estos últimos cristales, como tienen 3 inclinaciones, se dice que son **triclínicos**; por supuesto, hay cristales **triclínicos cúbicos, triclínicos tetragonales y triclínicos rómbicos**. El alumno puede preguntarse si existen cristales bi-clínicos; pues no los hay, ya que no es posible ese “torcimiento” como puede comprobarlo el mismo alumno intentando componer sus figuras.

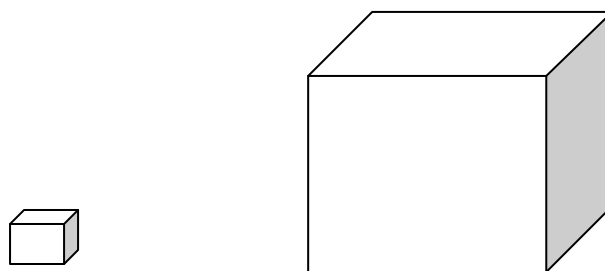
Obsérvese una anomalía en las anteriores denominaciones: **en los cristales rómbicos ninguna de sus caras son rombos, y en los cristales triclónicos cúbicos todas sus caras son rombos**; a estos últimos cristales algunos científicos los llaman romboidales, y otros científicos los denominan romboédricos. La denominación de **rómbico** también suele utilizarse para otro cristal aún no citado, que es el de un prisma recto cuya base sea un rombo y, entonces, a los cristales que hemos llamado rómbicos se les llama **ortorrómbicos, o sea que hay “un lío” en las denominaciones.**

Por último, se cita otro cristal frecuente en la Naturaleza, el hexagonal; su forma es esta:



o sea, 2 caras que son hexágonos regulares (que pueden ser consideradas como las bases del cristal) y 6 caras laterales que suelen ser cuadrados; el número de sus aristas es 18 (suelen tener todas las aristas la misma longitud) y el número de sus vértices es 12.

**CELDA UNIDAD.-** Cuando un cristal, por ejemplo tetragonal, se golpea y se rompe, queda transformado en otros cristales más pequeños que también son tetragonales, porque las **direcciones de exfoliación** son siempre las del sistema cristalino en el cual el sólido ha cristalizado; si se golpea y se rompe un cristal triclónico, las direcciones de exfoliación obligan a que el cristal “se exfolie” en cristales triclónicos de más reducidas dimensiones. Quiere decirse que tanto los cristales pequeños como el cristal inicial son iguales, excepto en el tamaño; es como si comparamos 2 cubos del cloruro sódico como estos:



que sólo se diferencian en el tamaño, siendo sus propiedades físicas idénticas.

Se denomina **celda unidad (y también celda fundamental) al cristal más pequeño posible** que tenga idénticas propiedades físicas y químicas que un cristal de tamaño natural.

Los experimentos han demostrado, y lo analizaremos más adelante, que los **núcleos** de los átomos de las moléculas de los sólidos cristalinos están situados, fundamentalmente,

en los vértices de los cristales, pero también pueden estar situados en los centros de las aristas, en los centros de las caras y en el centro del cristal. Por ejemplo, el cristal cúbico del  $\text{ClNa}$ , representando por un círculo a los iones  $\text{Cl}^-$  y por una  $\text{X}$  mayúscula a los iones  $\text{Na}^+$ , es así:

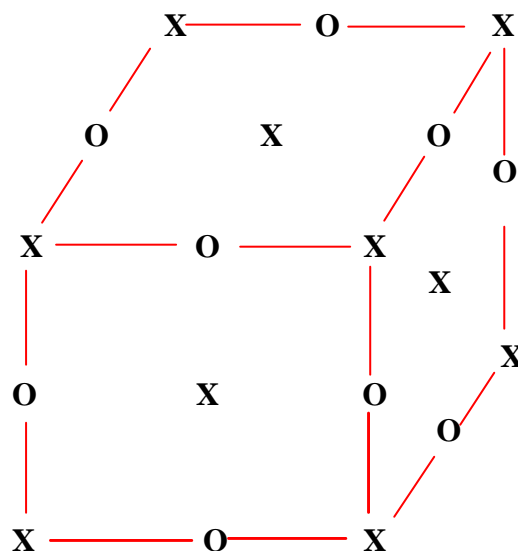


FIGURA A

y esta es precisamente la **celda unidad** del cristal cúbico del  $\text{ClNa}$ ; un cristal de tamaño normal está integrado por muchísimas celdas unidad; fíjense en que los núcleos de los iones  $\text{Na}^+$  están situados en los vértices y en los centros de las caras, y que los núcleos de los iones  $\text{Cl}^-$  están situados en los centros de las aristas.

Este concepto que se acaba de exponer amplía enormemente el número de los sistemas cristalinos ya que, por ejemplo, considerando **solamente** al cristal cúbico, son posibles los casos diferentes que siguen:

a) cuando los núcleos de los átomos están situados solamente en los vértices; este cristal se denomina **cúbico simple**.

b) cuando los núcleos de los átomos están situados en los vértices pero, además, hay un núcleo de un átomo en el centro del cubo; este cristal se denomina **cúbico centrado interiormente**.

c) cuando los núcleos de los átomos están situados en los vértices y, también, en los centros de las caras; este cristal se denomina **cúbico centrado en las caras**.

d) cuando los núcleos de los átomos están situados en los vértices y, también, en los centros de las aristas; este cristal se denomina **cúbico centrado en las aristas**.

e) cuando se produce una combinación de los casos b), c) y d); por ejemplo, el cristal del  $\text{ClNa}$ , cuyo esquema se ha expuesto anteriormente, es un cristal cúbico centrado en las caras y centrado en las aristas; el caso más complejo sería el de un cristal **cúbico centrado interiormente, centrado en las caras y centrado en las aristas**.

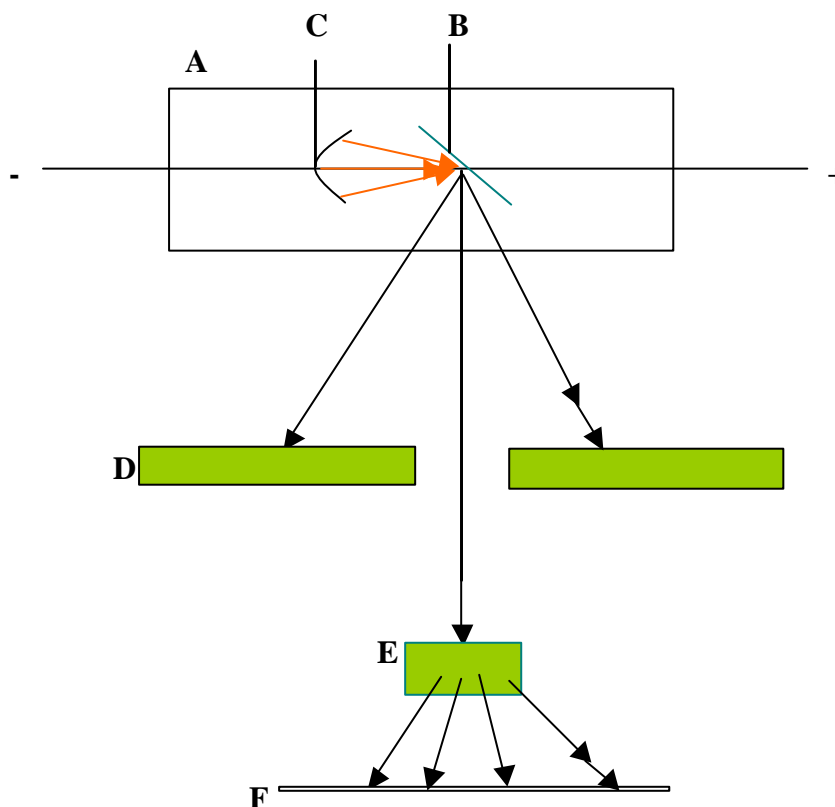
Como esto último que acaba de explicarse también es válido para los cristales tetragonales, rómbicos, monoclinicos, etc..., puede deducirse la enorme cantidad de cristales distintos que es posible encontrar en la Naturaleza.

**ANÁLISIS MEDIANTE RAYOS X.**- Los rayos X son unas radiaciones energéticas análogas a las radiaciones luminosas, pero de mucha mayor energía y, lo que es más importante, con poder penetrante; los rayos X atraviesan todos los componentes del cuerpo humano, excepto los huesos. Este poder de penetración de los rayos X ha sido utilizado para analizar las estructuras de los cristales.

Los rayos X se producen cuando una **lámina metálica**, por ejemplo de cobre o de molibdeno, es “bombardeada” por electrones a gran velocidad ; **los electrones propios** de los átomos (del cobre ó del molibdeno) de la **lámina metálica**, al recibir el “bombardeo” electrónico, experimentan un aumento de su energía pasando a un nivel energético superior al suyo normal; posteriormente, **estos electrones propios** retornan a su nivel energético normal y la **diferencia de energía**, entre los 2 niveles energéticos, **la emiten los electrones propios en forma de rayos X.**

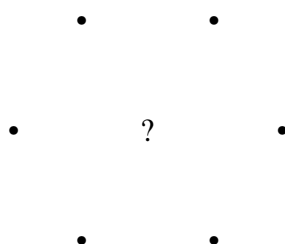
Mientras el “bombardeo” persista se están produciendo rayos X, y **un mismo electrón propio**, de los átomos de la lámina metálica, puede pasar varias veces a un nivel superior y retornar a su nivel normal; quiere decirse que el hecho de que un electrón “propio” haya cambiado una vez de nivel, no le “inmuniza” al “bombardeo”, por lo que la lámina metálica permanece continuamente inalterada; los electrones que recibe la lámina metálica al ser “bombardeada” pasan, a través de ella, al polo positivo del generador de electrones, que es un generador de corriente eléctrica continua de elevado voltaje.

Todo lo acabado de explicar hasta ahora, acerca de las estructuras de los cristales, se comprenderá mejor cuando se razone la aplicación de los rayos X para deducir las citadas estructuras de los cristales, cosa que se hace seguidamente. En esquema, el equipo mediante el que se determinan las estructuras de los cristales puede ser así:



A, es un tubo de descarga en el que se ha producido un alto vacío; B y C están conectados a un generador de corriente eléctrica continua de elevado voltaje; obsérvese ahora lo que se dijo antes: **los electrones que llegan a B pasan, a través de B, hacia el polo positivo del generador, neutralizándose**; C, que puede ser por ejemplo de acero, tiene forma cóncava para concentrar lo más posible los electrones que inciden en B; B, es una placa metálica, por ejemplo de cobre o de molibdeno (como se ha dicho), que es donde se producen los rayos X; D, es una plancha de plomo que evita la dispersión de los rayos X (los tejidos vivos **sometidos a una exposición excesiva de rayos X pueden sufrir importantes daños**), porque el plomo absorbe los rayos X, y tiene un orificio, por el que pasan los únicos rayos X que nos interesan y que son los que inciden en el cristal; E es el cristal.

Cuando los rayos X atraviesan el cristal, los átomos del cristal desvían a algunos de los rayos X, y esta desviación es precisamente la que nos permite analizar la estructura del cristal, ya que cada distribución atómica de los distintos cristales produce desviaciones de rayos X distintas; F es una banda donde quedan impresos los rayos X. Como los rayos X fueron descubiertos por Roentgen, al gráfico impreso en la banda F se le llama **roentgenograma**. Bien, pues un roentgenograma puede ser el que sigue:

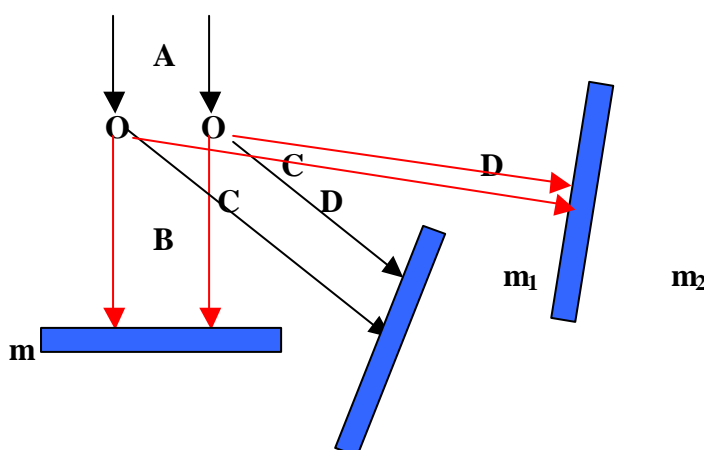


en el que la “mancha” central está originada por los rayos X no desviados; las demás “manchas”, más pequeñas, la forman los rayos X desviados, pudiéndose observar, en todos los roentgenogramas de los cristales, que existe una cierta **regularidad** en la distribución de los rayos X desviados; la **regularidad** se debe a que los átomos, en el cristal, están distribuidos también con cierta **regularidad**.

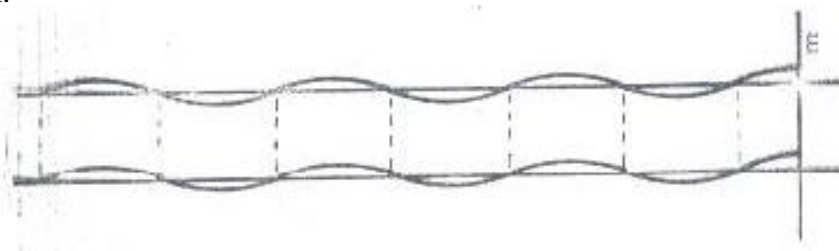
Se suele admitir que los rayos X son unas vibraciones eléctricas con una determinada longitud de onda; **no todos los rayos X son iguales**, variando la longitud de onda de la vibración de unos rayos a otros; en efecto, si varía el voltaje del generador productor de los rayos X, o varía el material de la lámina metálica, o varía la separación entre las placas B y C, etc..., los rayos X originados tendrán longitudes de ondas distintas.

Admitiendo que los rayos X sean vibraciones eléctricas, cuando chocan con un átomo de un cristal producen vibraciones en los electrones de ese átomo; **se supone que, cuando un átomo recibe una radiación X la absorbe y la retiene, pero la retiene en sus electrones, que quedan vibrando anormalmente; posteriormente, los electrones vuelven a la normalidad pero, al hacerlo, producen la misma radiación X que recibieron, aunque en cualquier dirección.**

Supónganse 2 átomos contiguos y hagamos incidir sobre ellos un haz de rayos X, como indica este esquema:



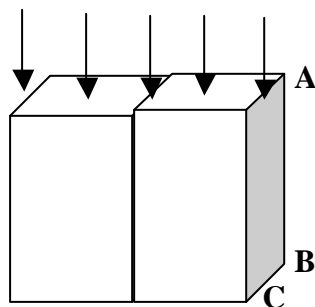
**A** son los rayos X incidentes; los 2 círculos representan a los dos átomos; **B** son los rayos X no desviados que, al incidir sobre la pantalla fotográfica **m**, como sus **longitudes de onda son las mismas**, los efectos de todas sus radiaciones se suman, y la pantalla fotográfica se impresionará; quiere decirse que como las vibraciones van en fase, o sea así:



al incidir las vibraciones en la pantalla **m**, dado que todas las ondas se encuentran en la misma situación, sus efectos se suman o, lo que es lo mismo, el efecto del haz se refuerza, y este refuerzo hace que la pantalla **m** se impresione.

Se dijo que los rayos X “salen” de los átomos **en cualquier dirección**; bien, pues movamos la pantalla **m** y coloquémosla, por ejemplo, en la posición **m<sub>1</sub>**; puede observarse que el camino que recorre el haz C, desde el átomo a la pantalla, es mayor que el camino que recorre el haz D, pero si la diferencia de distancias de los átomos a la pantalla **no es igual a una longitud de onda**, los haces inciden desfasados y sus efectos no se sumarán, con lo que **no** se impresionará la pantalla **m<sub>1</sub>**; pero sigamos moviendo la pantalla ; llegará un momento, por ejemplo cuando se sitúe en la posición **m<sub>2</sub>**, en el que la diferencia entre el camino que recorre el haz C y el camino que recorre el haz D, sea exactamente igual a una longitud de onda y entonces, como los efectos de los 2 haces se suman, la pantalla se impresionará. Así es como se explica la formación de los roentgenogramas, siendo este el motivo de la existencia de muchos espacios sin impresionar. Por supuesto, mientras más complicada sea la molécula del cristal más complicado es el roentgenograma que su cristal produce.

Todos los experimentos realizados con los rayos X, al incidir sobre los cristales, se explican admitiendo que la materia cristalina está constituida por átomos distribuidos regularmente dentro del cristal; en el capítulo “celda unidad” se incluye la que se denominó FIGURA A de la distribución de los átomos del ClNa ; bien, pues obsérvese que **todos los átomos** están en 3 planos verticales, o sea en los 3 planos del esquema que sigue:



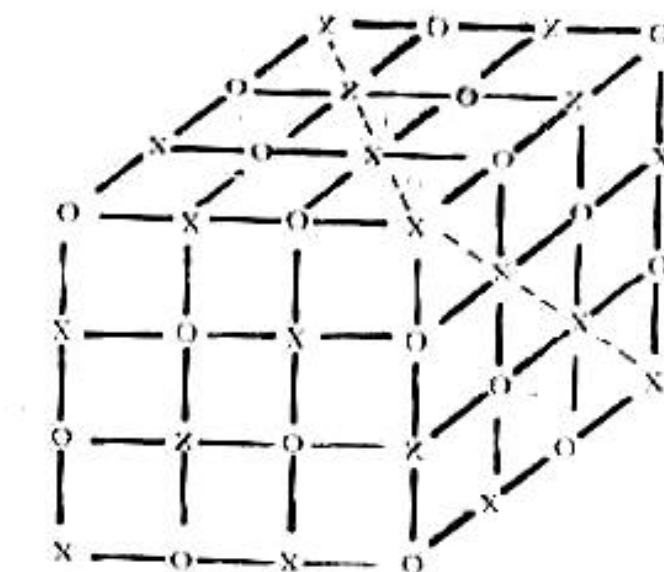
el plano A-B-C y los 2 planos que son paralelos al A-B-C. Esto quiere decir que, entre plano y plano, hay una **lámina delgadísima sin átomo alguno**, y si un haz de rayos X se hace pasar por el cristal en el sentido que indican las flechas de esta última figura, hay rayos que pasan por esas **láminas delgadísimas que no contienen átomo alguno** y, precisamente, esos rayos son los **no** desviados; **se supone que los rayos X que no se desvían son los que no chocan con átomo alguno**; los rayos X que chocan con átomos son los desviados, y el resultado es una **difracción de los rayos X** “análoga” a la difracción que se produce en la luz cuando la luz atraviesa los cristales.

Los científicos expertos en cristales, que son los que han efectuado numerosos estudios sobre la distribución de los átomos en los cristales y los roentgenogramas que estos cristales producen, cuentan con conocimientos suficientes para que, a partir de los roentgenogramas, deduzcan las posiciones de los átomos de cada cristal. Como se dijo antes, cuanto más complicada sea la molécula, más complicado es el roentgenograma de su cristal, y más complicado es deducir las posiciones de sus átomos.

Se conoce por el nombre de **red espacial**, y también por el nombre de **retículo espacial**, a la red que forman todos los átomos dentro del cristal; dicho con más propiedad: **red espacial** es la red que forman todos átomos, **o las moléculas o los iones**

en el espacio; se acaba de decir “moléculas” porque hay cristales, como es el caso del cristal del hielo, en los que los puntos, **o nudos**, de su red espacial no son los átomos del hidrógeno y del oxígeno, sino las moléculas del agua; obsérvese que también se acaba de decir “**los puntos, o nudos, de su red espacial**”; bien, pues la palabra **nudo** es muy utilizada porque las redes más habituales en la práctica, que son las redes de pescar, están fabricadas uniendo las cuerdas mediante **nudos**; por otro lado, se sabe que hay cristales, como es el caso de los cristales del sulfato sódico,  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , en los que los nudos de su red espacial son iones formados por varios átomos ; en el caso del sulfato sódico los nudos son los iones  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{Na}^+$ .

A partir de su celda unidad, el **retículo espacial** del cloruro sódico, cristalizado en el sistema cúbico, es este:



en el que, mediante líneas discontinuas, se ha señalado un plano que solamente contiene iones  $\text{Na}^+$ . Fíjense en que esta última figura es la misma FIGURA A del capítulo “celda unidad”, **aunque integrada por varias celdas unidad**.

**CLASES DE SÓLIDOS.-** Los sólidos cristalinos se pueden clasificar de varias maneras; una de ellas es por la forma geométrica del cristal; sin embargo, la clasificación que **suele ser más útil** es la que se basa en la naturaleza de los nudos de sus redes espaciales; analicémosla.

Primeramente hay que dividir los sólidos en cristalinos y amorfos; posteriormente, y dentro de los cristalinos, por el tipo de los nudos de sus retículos espaciales existen las clases de sólidos que siguen:

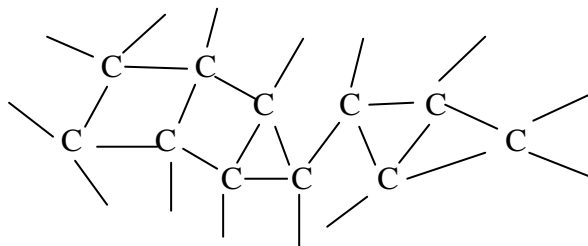
**con nudos atómicos**  
**con nudos moleculares y**  
**con nudos iónicos**

Nudos atómicos tienen todos los cristales cuyos átomos están unidos mediante enlaces covalentes, y también los cristales cuyos átomos están unidos mediante enlaces metálicos; se indicó antes que la clasificación por los tipos de los nudos **suele ser la**



**más útil** y, en efecto, así es porque hay propiedades que, frecuentemente, son comunes en los cristales del mismo tipo de nudos; por ejemplo los cristales de nudos atómicos con enlaces covalentes suelen ser sólidos muy duros, aunque los cristales de nudos atómicos con enlaces metálicos pueden ser duros o blandos.

En los cristales cuyos átomos están unidos mediante enlaces covalentes, y sus nudos son atómicos, los enlaces se extienden por el retículo en todas las direcciones, formando una gigantesca malla entrecruzada, muy rígida, que es el origen de la dureza del cristal, siendo este el caso de los cristales del diamante, de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), del carborundo ( $\text{SiC}$ ), etc...; la red del diamante **en planta** es así:

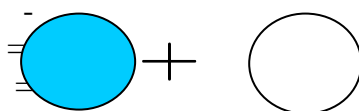


y en la red cada átomo de carbono está unido a 4 átomos de carbono mediante pares de electrones compartidos; los puntos de fusión de estos cristales suelen ser altos, **y no son conductores de la corriente eléctrica**, concepto que les diferencia de los cristales con nudos atómicos y enlaces metálicos, que sí son conductores de la corriente eléctrica.

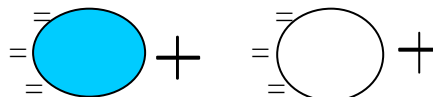
Los cristales cuyos átomos están unidos mediante enlaces metálicos se han introducido dentro del grupo de los cristales de nudos atómicos porque, como se expuso al estudiar los “enlaces químicos”, se supone que sus átomos pierden los electrones externos (los denominados electrones de valencia), quedando los átomos con cargas positivas, o sea en forma de iones, rodeados por una “nube” electrónica. En realidad, los nudos de sus redes espaciales son iones en lugar de átomos, pero iones **monoatómicos y todos idénticos**, conceptos que los distinguen de los cristales citados en tercer lugar: **los que tienen nudos iónicos**. La “nube” electrónica de los cristales con enlaces metálicos los hace buenos conductores de la corriente eléctrica, como se citó al final del párrafo anterior; este tipo de cristal, como se sabe, es el que forman los metales y sus aleaciones.

Los cristales con nudos moleculares, y debido a que una molécula apenas tiene acción sobre las demás moléculas, **suelen ser volátiles**. Estos cristales se forman al solidificar las sustancias que están en los estados gaseosos ó líquidos a las temperaturas ambientales; son los cristales del hielo, del  $\text{NO}_2$  sólido, del  $\text{CO}_2$  sólido, etc... Cuando las moléculas de estos cristales son polares, se pueden atraer entre sí por la acción dipolo-dipolo, pero también hay otra posibilidad de atracción que se conoce por el nombre de **fuerzas de Van der Waals**; se va a aclarar que son las fuerzas de Van der Waals y luego seguiremos nuestro análisis.

Supongamos 2 átomos de un elemento lo más neutro y b más regular posible, como es el caso del átomo del neón, y que los 2 átomos estén muy próximos; uno de los átomos, en un instante determinado, y a pesar de contar con capa electrónica externa completa (octete), puede adquirir, durante una fracción de segundo, la distribución electrónica que expone este esquema:

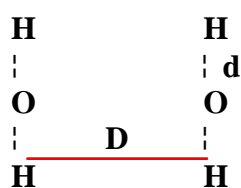


o sea con los 8 electrones externos hacia la izquierda, con lo que formará un dipolo instantáneo y el pequeño imán generado atraerá, debido a su polo positivo, a los electrones del átomo contiguo, quedando los 2 átomos con sus cargas electrónicas distribuidas así:



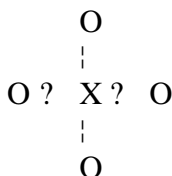
con lo que los 2 átomos se atraerán; el proceso se realiza en un instante muy pequeño y, enseguida, los 2 átomos vuelven a adquirir su distribución electrónica normal; estas fuerzas de atracción son las fuerzas de Van der Waals; las fuerzas de Van der Waals son **las fuerzas de atracción que se originan por los movimientos de los electrones dentro de los átomos**, pero aunque estos últimos conceptos sean muy “bonitos” en la práctica no tienen utilidad alguna.

Sigamos con los cristales con nudos moleculares; se ha dicho que son volátiles; además, y también porque las moléculas apenas ejercen acción unas sobre las otras, es fácil el desplazamiento de las moléculas (desplazar unas moléculas de las otras), o sea que son **sólidos blandos**. Por otro lado, como es difícil que un electrón de una molécula pueda pasar a otra molécula distinta, suelen ser malos conductores de la electricidad. Realmente, el nudo molecular quiere decir que, por ejemplo para el caso de una molécula de hielo, que denominaremos A, el oxígeno tiene a su lado a 2 átomos de hidrógeno, formando un “nudo” y estando las demás moléculas del  $H_2O$  a una distancia de la molécula A mucho mayor que la distancia que hay entre el átomo O y los átomos H de la molécula A; más claro, en el esquema que sigue:



las distancias **D** son mucho mayores que las distancias **d**.

Por último, analicemos los cristales con nudos iónicos empezando por el concepto con el que se ha concluido el análisis de los nudos moleculares: **las distancias**. En los nudos iónicos, como es el caso de los nudos del retículo espacial de los cristales del  $ClNa$ , cada ión  $Na^+$  está rodeado por 6 iones  $Cl^-$ ; en efecto, del esquema del retículo espacial del cloruro sódico, expuesto al final del capítulo anterior, se deduce este otro esquema en el plano del papel:



existiendo otro ión  $\text{Cl}^-$  perpendicular al papel hacia arriba y otro ión  $\text{Cl}^-$  perpendicular al papel hacia dentro; en total 6 iones  $\text{Cl}^-$ ; también se puede deducir, del mismo retículo espacial del final del capítulo anterior, que cada ión  $\text{Cl}^-$  está rodeado de 6 iones  $\text{Na}^+$ ; y como este hecho se extiende por todo el cristal, puede considerarse que el cristal está integrado por un conjunto de moléculas íntimamente enlazadas y, de forma tal, que no es incorrecto imaginarla como una molécula gigante. **Las distancias entre todos los núcleos** permanecen iguales en todo el conjunto molecular del cristal, siendo este un concepto que les diferencia de los cristales con nudos moleculares.

Con los cristales de nudos iónicos sucede igual que con los cristales de nudos atómicos, tanto covalentes como metálicos, **y es que el conjunto del cristal puede considerarse como una molécula gigante**. En resumen, en los cristales de nudos moleculares el concepto de la molécula está perfectamente definido, pero en los cristales de nudos atómicos o de nudos iónicos no parece adecuado utilizar la palabra molécula pero, ojo, la molécula existe aunque, como están todas enlazadas entre sí, **lo que realmente se forma es una molécula gigante**.

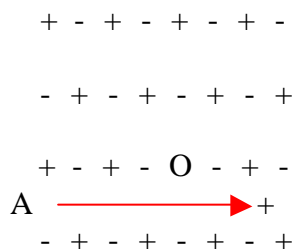
**Un detalle importante** de los cristales de nudos iónicos es que los iones pueden estar integrados por grupos de átomos, ya que los iones pueden ser estos:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , etc..., y este **detalle** les diferencia de los cristales de nudos atómicos con enlaces metálicos, ya que en estos últimos cristales los iones son siempre monoatómicos. En los cristales con nudos iónicos la atracción entre los iones es grande y, por este motivo, **son duros**, pero también son frágiles, porque se exfolian fácilmente; debido a la fuerte atracción entre sus iones los puntos de fusión de estos cristales suelen ser altos, de temperaturas cercanas a los  $1.000^\circ \text{C}$ . Los cristales de nudos iónicos tienen una propiedad interesante, y es que **fundidos son buenos conductores de las corrientes eléctricas, pero en el estado sólido no son conductores de las corrientes eléctricas**; cuando están fundidos los iones se desplazan libremente y conducen la electricidad, pero en estado sólido, o sea cuando son cristales, no hay desplazamiento de los iones ni tampoco los electrones pueden moverse de un nudo a otro nudo. Ejemplos de cristales con nudos iónicos:  $\text{ClK}$ ,  $\text{NO}_3\text{K}$ ,  $\text{ClO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_4\text{Mg}$ ,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , etcétera.

**CRISTALES IMPERFECTOS.-** Los cristales que se encuentran en la Naturaleza, con frecuencia, no son perfectos, entendiendo por perfectos aquellos cristales que son un conjunto de celdas unidad, siendo **todas las celdas exactamente iguales entre sí, sin imperfecciones**.

Quiere decirse que los cristales naturales frecuentemente son **cristales imperfectos**; hay varios tipos de imperfecciones y a continuación se relacionan algunas de ellas:

a) que algunos nudos del retículo se encuentren vacíos, o sea sin átomo, molécula o ión.

b) que algunos nudos del retículo no estén en el lugar que les corresponde; por ejemplo. en este esquema:



el nudo que debería estar en el lugar señalado por un círculo esté donde indica la flecha A.

c) la inclusión, en algunos nudos, de átomos de otra clase; por ejemplo que en los cristales de  $\text{ClNa}$  algunos nudos, en lugar de estar ocupados por el ión  $\text{Na}^+$ , estén ocupados por el ión  $\text{K}^+$ .

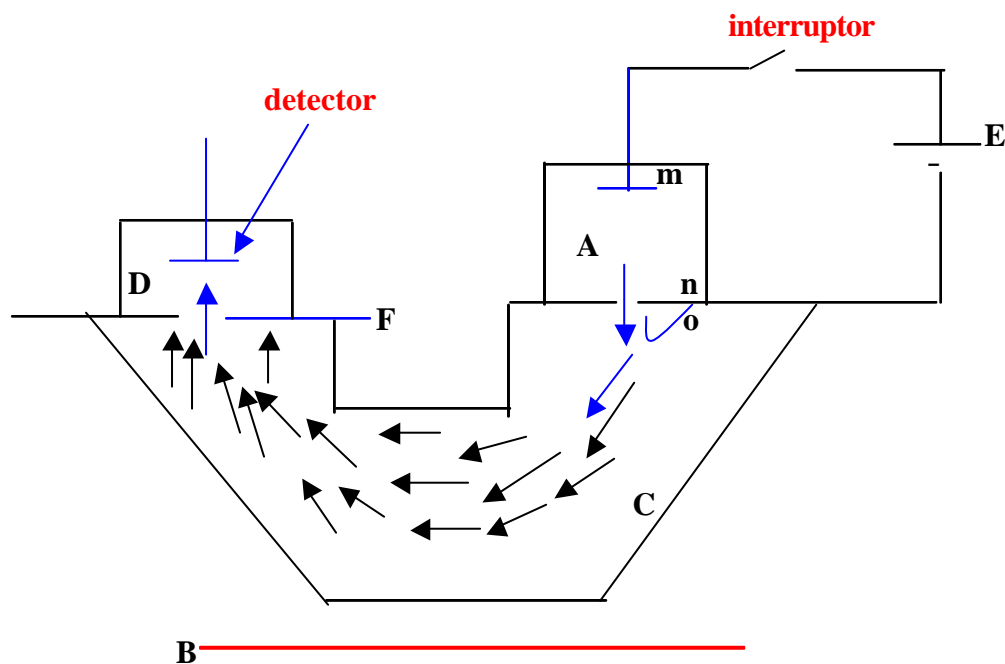
d) exceso de un ión sobre el otro ión; por ejemplo que en los cristales de  $\text{ClNa}$  (estamos algo "pesados" con los cristales del  $\text{ClNa}$  pero los utilizamos mucho porque es el más sencillo, el más comprensible, es la sal común) existan más átomos  $\text{Na}$  que iones  $\text{Cl}^-$ ; estos cristales suelen ser coloreados y lo que se supone que sucede es que haya átomos  $\text{Na}$  sin ionizar, o sea **como si fuera una mezcla del metal y de la sal.**

e) mezclas de cristales diversos; esta imperfección es muy frecuente porque los minerales en la Naturaleza suelen estar compuestos por varias sales, cristalizando, cada una de las sales, en un sistema distinto.

Los defectos reticulares se están estudiando intensivamente durante los últimos años, porque influyen notablemente en determinadas características elementales; por ejemplo, en la tenacidad, o en la dureza, de los metales influyen las imperfecciones de los cristales contenidos en los minerales de los que se obtienen esos metales.

## APÉNDICES

**ESPECTRÓMETRO DE MASAS.**- En esquema es así:



Dentro del recipiente **A** se introduce un gas neutro; en la zona **B** hay un campo magnético; **C** es un conducto en el que se ha producido un alto vacío; en **D** hay un detector de partículas ionizadas; **E** es un generador de corriente eléctrica continua, estando su polo positivo unido a la placa **m** y su polo negativo unido a la placa **n** (aclaremos que la placa **n** es la base del recinto **A** y que el recinto **A** suele tener forma cúbica ó cilíndrica); la placa **n** tiene una rendija (o un agujero) por la que pueden pasar los iones y que, además, pasan a notable velocidad; también tiene una rendija (o un agujero) la placa **F** que está en el otro extremo del conducto **C**.

Bien, pues supóngase que se ioniza el gas contenido en el recipiente **A**, por ejemplo someténdolo a un haz de partículas beta; entonces, estando el interruptor cerrado para que circule la corriente eléctrica, la placa **m** atraerá a los iones negativos y la placa **n** atraerá a los iones positivos, pero los iones positivos que “caen” sobre la rendija (o agujero) de la placa **n** pasan a notable velocidad al conducto **C** y, al entrar los iones en el conducto **C** (los iones se han representado mediante flechas, y el conducto está preparado para que los iones sigan las direcciones que indican las flechas) el campo magnético los desvía, y ahora viene lo importante: unos iones se desvían más que otros iones, y esto es así porque la relación carga / masa no es igual en todos los iones; la carga es la misma, pero la masa no.

Para que los iones no sigan la trayectoria **o**, la placa **n** tiene una pintura aislante en su cara exterior, o sea en la cara que da al conducto **C**. El detector, emplazado dentro del recipiente **D**, detecta las partículas que pasan a través de la rendija (o agujero) de la placa **F**; la placa **F** es móvil, y siendo móvil pueden medirse las distintas desviaciones de los iones.

Los espectrómetros de masas están fabricados y calculados para, de acuerdo con la desviación detectada para los distintos iones, deducir directamente la relación carga / masa de los iones. Al decir calculados nos estamos refiriendo a las dimensiones de las distintas partes del espectrómetro, a las potencias del generador y del campo magnético,

etc... Se van a citar unas cifras exactas y concretas para comprender bien la utilidad de estos aparatos.

Supongamos que el gas contenido en el recipiente **A** es el gas neón; sometiendo el gas a un haz de electrones y, posteriormente, conectando el interruptor del espectrómetro de masas, si con el detector se miden las desviaciones que se producen resultan, para los distintos iones generados, los siguientes valores de sus relaciones cargas / masas:

$$4'81 \cdot 10^3 \text{ culombios} \cdot \text{gramo}^{-1}$$

$$9'62 \cdot 10^3 \text{ culombios} \cdot \text{gramo}^{-1}$$

$$4'33 \cdot 10^3 \text{ culombios} \cdot \text{gramo}^{-1}$$

Observando estas últimas cifras “se ve” que la segunda es exactamente el doble que la primera, y que la tercera no tiene relación alguna con las otras 2 cifras; si la segunda cifra tiene doble valor que la primera es porque el segundo ión ha perdido 2 electrones y el primero solo 1 ; la tercera cifra, por tener un valor análogo a la primera, se intuye que tienen sus correspondientes iones la misma carga pero que sus masas deben de ser distintas; en efecto, como la relación carga / masa  $4'33 \cdot 10^3$  es inferior a la relación carga / masa  $4'81 \cdot 10^3$ , el ión que cuenta con la relación  $4'33 \cdot 10^3$  tiene más masa que el otro ión **y lo que tiene es un neutrón más** y, por tanto, el espectrómetro de masas lo que ha detectado es un isótopo. **Acaba de exponerse una forma de descubrir los isótopos.**

**LAS RADIACIONES EN CIFRAS.-** Las radiaciones, como se sabe, son partículas emitidas por determinados átomos, existiendo 3 clases de radiaciones: las llamadas alfa, beta y gamma.

La radiación alfa tiene una carga positiva de  $3'2 \cdot 10^{-19}$  **culombios** y una masa de  $6'6 \cdot 10^{-24}$  **gramos**; estas cifras coinciden con las del átomo del helio, aunque quitándole sus 2 electrones externos, o sea que las cifras coinciden con las del núcleo del He.

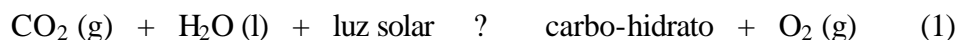
La radiación beta está formada por electrones ; su carga eléctrica es de  $- 1'6 \cdot 10^{-19}$  **culombios** y su masa es de  $9'1 \cdot 10^{-28}$  **gramos**. Obsérvese que la carga es igual a la mitad de la carga de la radiación alfa, aunque de signo contrario.

La radiación gamma carece de carga eléctrica y su masa es prácticamente cero; los rayos gamma son parecidos a los rayos X, y se sabe de ellos que cuentan con una importante **cantidad de energía**.

Hay una cuarta radiación, que es la formada por los **positrones** y que suele llamarse radiación beta positiva; su carga eléctrica es la misma que la del electrón aunque positiva, y su masa es la misma que la del electrón.

**TRANSMUTACIONES.-** Con este “bonito” nombre se conoce al concepto de que un átomo de un elemento se transforme en un átomo (o en unos átomos) de otro elemento distinto.

**FOTOSÍNTESIS.-** Se denomina **fotosíntesis** a la reacción **conjunta** mediante la que, las plantas verdes, transforman el anhídrido carbónico del aire atmosférico en carbohidratos, también llamados hidratos de carbono; la reacción **en esquema** es de la forma que sigue:

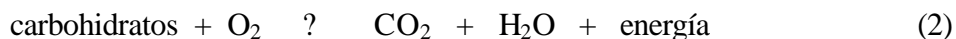


y en la reacción se ha incluido la luz solar, porque es en presencia de la luz solar cuando se produce la reacción (1), que es lo mismo que decir que sin luz solar no existiría vida vegetal ni, por tanto, vida animal.

Las reacciones que se originan en los organismos vivos, tanto animales como vegetales, son muy complejas debido, fundamentalmente, al gran tamaño de las moléculas que se generan; se conoce poco de estas reacciones; suelen ser desconocidos **los distintos procesos** por los que pasan los átomos desde que se inician las reacciones, partiendo de moléculas simples, hasta que se producen las que pudieran denominarse moléculas gigantes. Estos procesos son los llamados **procesos bioquímicos**, y a ellos se les están dedicando, modernamente, importantes y numerosas investigaciones.

Volviendo a la reacción (1) (que, como se dijo, es esquemática porque no es tan simple como se ha expuesto) el gas  $\text{CO}_2$  se transforma en el gas  $\text{O}_2$ ; pues bien, cuando los carbohidratos reaccionan en el interior de **los seres vivos** lo hacen oxidándose, y esta oxidación se efectúa mediante una reacción contraria a la reacción (1); por **seres vivos** hay que entender a los animales y a los vegetales; en los vegetales se produce la reacción contraria a la (1) por las noches, o sea cuando no hay luz solar, y este es el motivo del dicho popular de que “las plantas roban el oxígeno” y por esta razón las plantas domésticas no deben de pasar las noches en las habitaciones (transformarían el gas  $\text{O}_2$  de las habitaciones en el gas  $\text{CO}_2$ ); las plantas domésticas deben de pasar las noches en los balcones o en las terrazas. La reacción contraria a la (1) que se produce por las noches en los bosques no es peligrosa, porque al “aire libre” existen corrientes de aire que arrastran al gas  $\text{CO}_2$  generado.

En los animales, y por supuesto también en las personas, la reacción contraria a la (1) proporciona la energía suficiente y necesaria para el desarrollo vital, que es lo mismo que decir “para que permanezcan vivos”; la reacción contraria a la (1) es:



Las moléculas  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  producidas mediante la reacción (2) son expelidas al medio ambiente al respirar. Las cantidades de energía que se desprenden al producirse reacciones como la (2) son muy importantes; por ejemplo, la reacción de la glucosa, que es un carbo-hidrato muy simple, con el oxígeno es esta:



Quiere decirse que 1 mol de glucosa, al combinarse con el oxígeno, genera 674 Kcal. pero ojo, si la glucosa fue formada mediante una reacción como la (1), se llega a la conclusión de que la aportación energética de la luz solar es equivalente a 674 Kcal. por cada mol de glucosa generado; fíjense en la importancia energética de la luz solar; **de la luz solar, no del calor solar**; imaginemos a Finlandia (o Canadá), donde el calor

solar es pequeño: su importante vegetación, y la importante cantidad de energía que se ha necesitado para producir esa vegetación, procede de la luz solar. El calor solar es una importantísima fuente de energía, pero no es esta la energía que se está considerando, ya que la energía analizada es la procedente de la luz solar.

Para no confundir al alumno digamos que la glucosa **suele ser** un producto intermedio de la fotosíntesis. Los productos finales de la fotosíntesis son moléculas de tamaño mucho mayor que el tamaño que tienen las moléculas de la glucosa; los productos finales más importantes de la fotosíntesis son la sacarosa, el almidón y la celulosa.

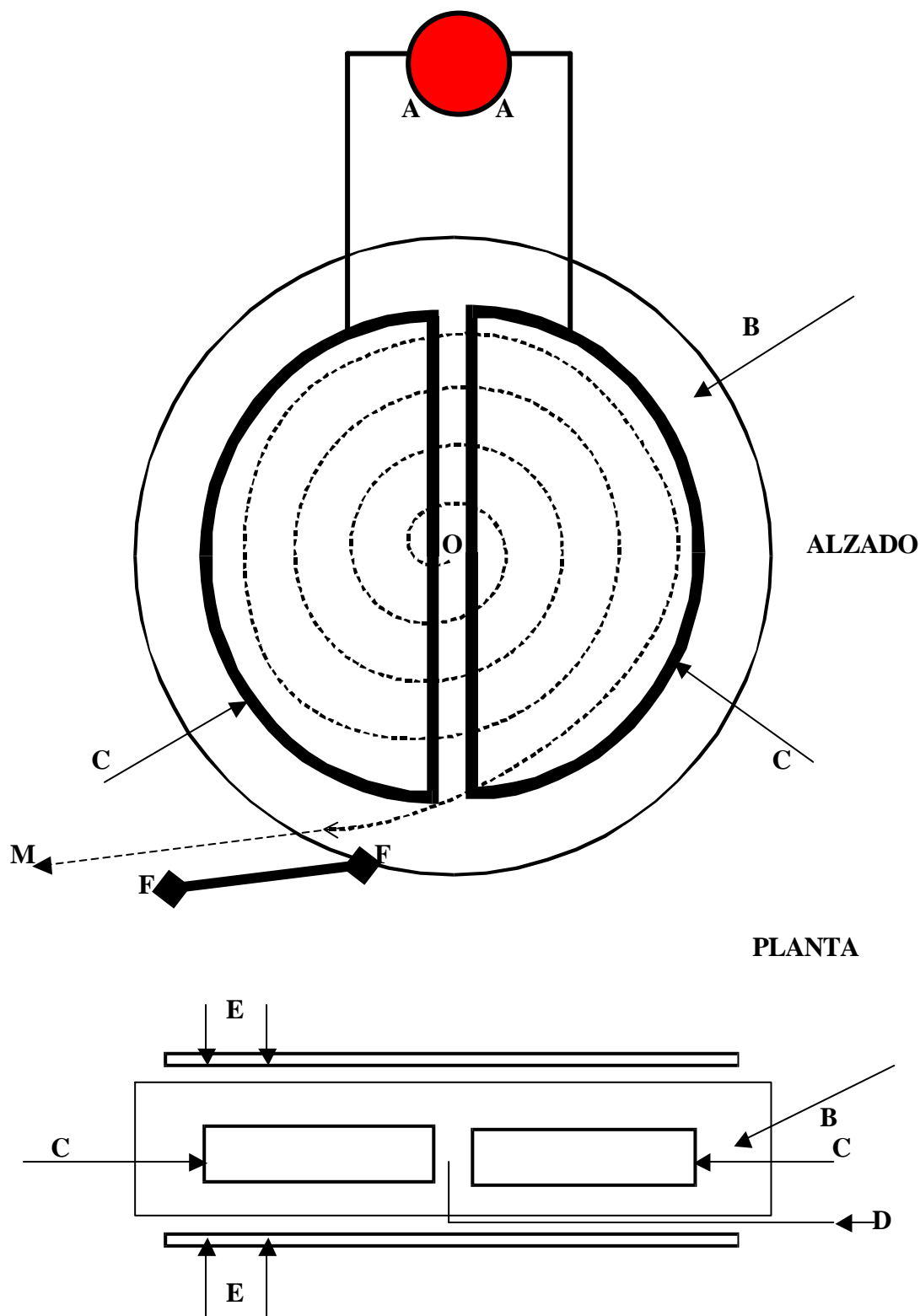
Como se dijo en el capítulo “aplicaciones de los núcleos radiactivos”, en los últimos años se están analizando los procesos de la fotosíntesis utilizando el gas  $\text{CO}_2$  cuyo carbono sea carbono-14, que es el carbono radiactivo, ya que con estos análisis es posible saber en qué situación ó proporción están (los  $\text{C}$  radiactivos y los  $\text{C}$  no radiactivos) los átomos del carbono en cada momento del proceso, concepto que se expuso al estudiar el capítulo acabado de citar. Parece ser que quien “fija” al gas  $\text{CO}_2$  es un hidrocarburo (de la planta) fosfatado, es decir un hidrocarburo unido al ácido fosfórico.

Acabemos el estudio de la fotosíntesis diciendo que el pigmento verde de las plantas se llama **clorofila**. La luz solar y la clorofila son las que hacen posible la “fijación” del gas  $\text{CO}_2$  pero, ¿cómo?; aún no se sabe; solo existen teorías. Lo que sí es cierto es que sin luz solar y sin las plantas verdes no sería posible la vida en la Tierra.

## **CICLOTRÓN**

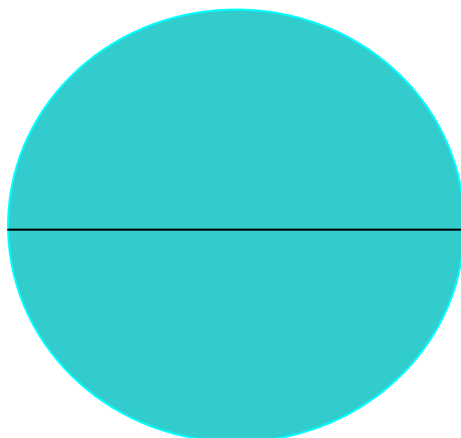
**CICLOTRÓN.-** El ciclotrón es un aparato que se utiliza para aumentar la velocidad de las partículas cargadas eléctricamente (generalmente iones). Se han ideado **varios tipos de ciclotrones**, pero el más simple es el del físico norteamericano Lawrence, porque necesita una diferencia de potencial relativamente baja. En esquema es así:





**A**, es un generador de corriente eléctrica alterna, de no muy alta diferencia de potencial, pero si de muy alta frecuencia, por ejemplo de 1 millón de ciclos en pocos segundos; **B**, es un cilindro metálico de pequeña altura, en el que se realiza el vacío; **C**, son 2 semicilindros metálicos, también de pequeña altura, **en los que no existe la cara plana perpendicular a las bases**, o sea que son 4 semicírculos como los de la

figura (aunque en la figura se indican 2 semicírculos, pero son 4) esquemática que sigue:

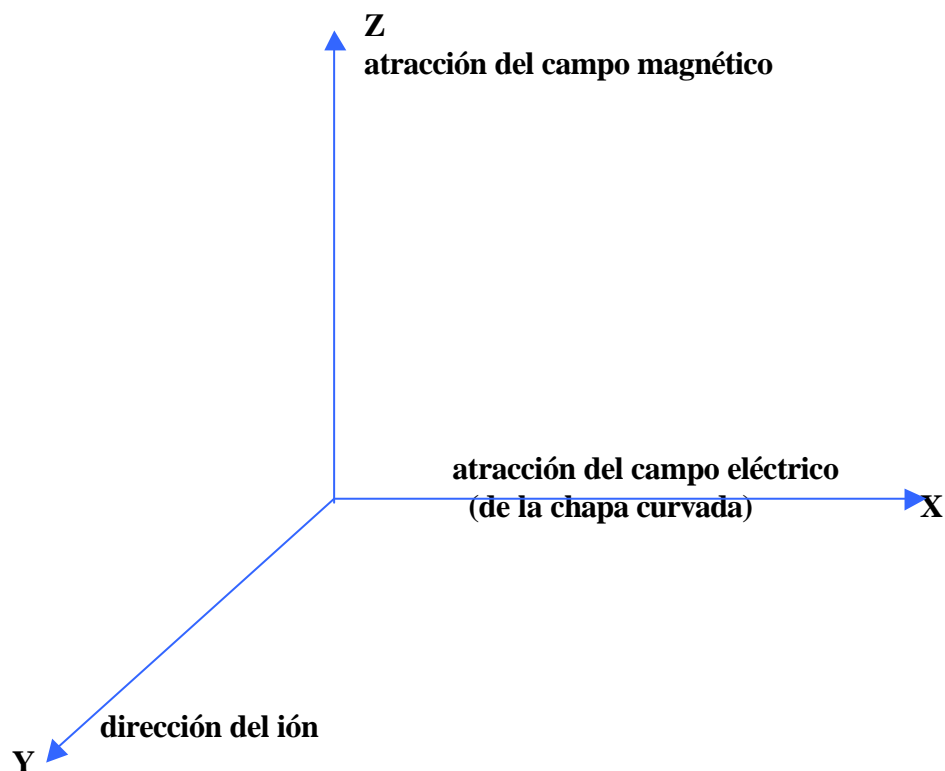


unidos los 4 semicírculos por sus 4 semicircunferencias mediante 2 chapas curvadas de pequeña altura, es decir mediante 2 chapas como esta:

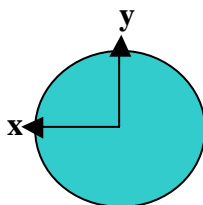


pero **curvadas**; estas **chapas curvadas** son las que están conectadas al generador **A**, y los 4 semicírculos han de estar aislados interiormente, por ejemplo mediante una película de pintura aislante, con objeto de que no atraigan a los iones; los iones se introducen por el tubo **D** al centro del ciclotrón aunque, en lugar de iones, también puede introducirse por el tubo **D** un gas que se ioniza, en el centro del ciclotrón, mediante un arco eléctrico ó un filamento incandescente; **E**, son los polos de un potente electroimán.

Bien, pues veamos como funciona el ciclotrón. Los iones, situados en el centro **O**, son atraídos una vez por **la chapa curvada** de un semicilindro **C** y otra vez por la **chapa curvada** del otro semicilindro **C**, aunque con una frecuencia elevadísima: en varios segundos, por ejemplo, los iones son atraídos 1 millón de veces por un semicilindro **C** y 1 millón de veces por el otro semicilindro **C**; pero, debido a la acción de los 2 polos del electroimán **E**, las partículas ionizadas recorren trayectorias circulares, parecidas a las espirales indicadas en el esquema del ciclotrón; en efecto, tiene que ser así porque, recordando conceptos de los textos de la Electricidad, puede trazarse la figura:

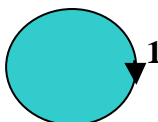


y el ión se trasladará, dentro del ciclotrón, de acuerdo con el siguiente esquema:



es decir en la dirección de la flecha **y** ; **x** es la dirección de la atracción de la **chapa curvada**; **z**, que es la atracción del campo magnético, no puede estar representada en este último esquema, ya que su dirección es perpendicular **y hacia arriba (hacia fuera del papel)** a partir del punto donde se unen las flechas **x** e **y**, o sea a partir del centro de la circunferencia de este último esquema..

Ahora, obsérvese un importante detalle; si un ión al recorrer este camino circular:



**figura 1**

**emplea el mismo tiempo** que en recorrer este otro camino también circular:

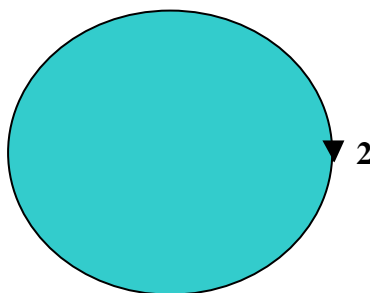


figura 2

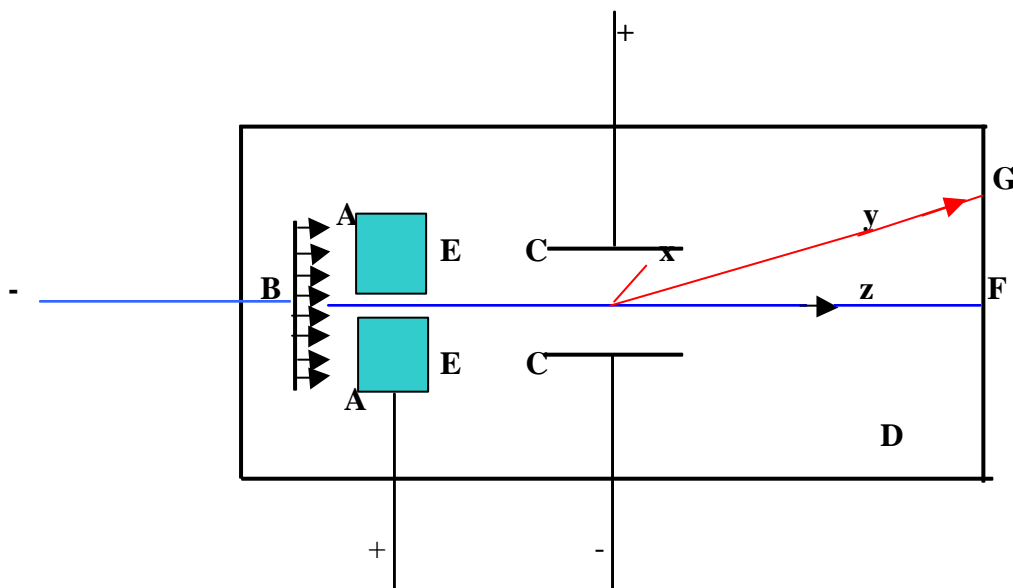
es evidente que en el recorrido 2 su **velocidad** es mucho mayor que en el recorrido 1 ; quiere decirse que, para los iones, cuanto más larga sea su trayectoria mayor es su velocidad ; en las frases incluidas entre las figuras 1 y 2 se han resaltado las palabras “**emplea el mismo tiempo**”, y esto es así porque **el tiempo** que transcurre entre el momento en el que un semicilindro **C** es positivo y el momento en el que el mismo semicilindro **C** es negativo, aún siendo muy pequeño, **es constante, es fijo**; por consiguiente los iones van dando “saltos” semicirculares, de semicilindro **C** a semicilindro **C**, aumentando su velocidad cada vez más, hasta que alcanzan la trayectoria de mayor radio y, entonces, son desviados por el electrodo **F** indicado en el esquema del ciclotrón, cambiando su dirección circular por la dirección rectilínea **M**, y estos iones salientes del ciclotrón son conducidos, al aparato que los utilizará, a una enorme velocidad.

Existen ciclotrones de muchos tamaños; los hay hasta de 5 metros de diámetro.

Durante los últimos años se han construido ciclotrones de muy diversos tipos que, incluso, tienen denominaciones específicas; por ejemplo el **sincro-ciclotrón**, cuyo diámetro es cercano a los 5 metros y que se llama así porque sincroniza el movimiento de las partículas, o sea que no las acelera, manteniendo constante la velocidad de las partículas cuando recorren los mayores diámetros del aparato; otro ejemplo es el **betatrón**, que solamente es utilizado para acelerar electrones; un último ejemplo: combinando un **betatrón** con un **sincro-ciclotrón** se ha construido un aparato llamado **electrón-sincrotrón**, que primero acelera los electrones y después los sincroniza a una determinada velocidad, previamente fijada.

**TUBOS DE RAYOS CATÓDICOS.-** En general, se denominan **rayos catódicos** a los haces emitidos por los cátodos; dado que los haces emitidos por los cátodos suelen ser electrones, los rayos catódicos suelen ser haces de electrones o, lo que es lo mismo, rayos beta.

El aparato utilizado para analizar los rayos catódicos se llama **tubo de rayos catódicos** y, en esquema, es así:



**A** es un cilindro metálico con un taladro de pequeño diámetro a lo largo de su eje (el taladro es, en el esquema, la zona por donde pasan los electrones y se ha esquematizado con mayor diámetro del suyo propio para que “pueda verse”); **B** es una placa circular metálica situada cerca del cilindro **A**; **C** son 2 placas metálicas, por ejemplo cuadradas, iguales.

Veamos como funciona el tubo de rayos catódicos. Si dentro del recinto del **tubo**, que es **D**, se produce el vacío y, posteriormente, se conecta **A** al polo positivo de un generador de corriente eléctrica continua de elevado voltaje, y **B** se conecta al polo negativo del mismo generador, se produce un flujo de electrones desde **B** hacia **A**, que se neutralizan al chocar con **A**; sin embargo, si el taladro realizado en el eje del cilindro **A** tiene en sus paredes una película aislante (por ejemplo una pintura), los electrones que llegan desde **B** al taladro realizado en **A** pasan por el taladro como indica la línea del esquema.

Como el cilindro **A** está conectado al polo positivo del generador de corriente eléctrica continua de elevado voltaje, y **B** está conectado al polo negativo, **A** será el ánodo y **B** será el cátodo en el equipo que se está analizando, o sea que los rayos salen del cátodo y van al ánodo y al salir del cátodo lógicamente se tienen que llamar rayos del cátodo, o **rayos catódicos**. Fíjense en que los electrones, al salir del cilindro **A**, pueden ser atraídos por la superficie trasera de este mismo cilindro **A** y, para evitarlo, es necesario recubrir el círculo **E**, del cilindro **A**, con la misma película aislante que se aplicó en su taladro.

Si los electrones que pasan por el eje del cilindro **A** no son desviados, y en el extremo del tubo de rayos catódicos hay una pantalla con una capa superficial de **sulfuro de cinc**, se observará una pequeña fluorescencia en el punto **F**, porque el **sulfuro de cinc** tiene la propiedad de fluorescer cuando es “bombardeado” por electrones.

Sin embargo, si se conectan las placas **C** a un generador de corriente eléctrica continua, los electrones se **desvían** y la fluorescencia se traslada al punto **G**. De esta

**desviación** se deduce una consecuencia muy importante: **los electrones tienen masa**, porque si no tuvieran masa carecerían de inercia y, si carecieran de inercia, serían atraídos por el polo positivo de la placa C, recorriendo una trayectoria como la **x** del esquema del tubo; quiere decirse que debido a que los electrones tienen masa y, por tanto, inercia, siguen una trayectoria como la **y**, algo desviada respecto a su trayectoria inicial (que es la **z**) debido a la atracción de la placa positiva C.

Variando los voltajes, tanto de A y B como de C, varían las desviaciones y, midiendo estas desviaciones, se ha podido calcular la relación entre la masa y la carga del electrón ; es esta:

$$\frac{\text{carga}}{\text{masa}} = 1'76 \cdot 10^8 \text{ culombios} \cdot \text{gramo}^{-1}$$

**DETERMINACIÓN DE LOS NUDOS “VACÍOS”**.- Se entiende por nudo “vacío” aquel que no contiene al átomo, molécula o ión que debiera contener; nudo “vacío” es el defecto a) citado en el capítulo “cristales imperfectos”.

Supóngase que tenemos un cristal con grandes cantidades de nudos “vacíos” (con pocas cantidades de nudos “vacíos” no es posible realizar lo que se explica a continuación) y que calculamos su densidad, **simplemente pesando un volumen determinado del cristal**, en  $\text{gramos} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Por supuesto, sabemos en qué sistema cristaliza el sólido y, mediante rayos X, podemos conocer las distancias que hay entre los nudos y, a partir de estas distancias, se puede calcular el volumen de la celda unidad y, posteriormente, sabremos cuantas celdas unidad contiene 1 centímetro cúbico del cristal.

Sabiendo **cuantas celdas unidad hay en 1 cm<sup>3</sup>**, podemos conocer cuantos átomos, de cada uno de los átomos del cristal, hay en 1 cm<sup>3</sup> ; como se conocen los pesos atómicos de todos los átomos del cristal, se puede calcular **lo que pesaría el centímetro cúbico del cristal, si el cristal fuera perfecto**. Bien, pues comparando este peso con el peso del cristal con nudos “vacíos”, se obtiene el tanto por ciento de los espacios “vacíos” del citado cristal imperfecto.

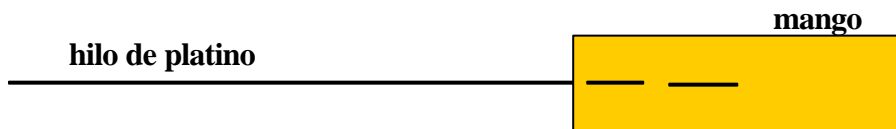
**ESPECTROSCOPIO**.- El espectroscopio es un aparato utilizado para averiguar cuales son los elementos que hay en los distintos cuerpos sólidos; el sistema de analizar los cuerpos sólidos mediante el espectroscopio se llama **espectroscopia**.

**Se basa la espectroscopia** en que, al calentar los átomos y aumentar la energía (por el calentamiento) de sus electrones, los electrones de los niveles energéticos altos “saltan” a niveles energéticos superiores y, después, al enfriar el cuerpo sólido, los electrones “caen” a su nivel normal ; al “caer” los electrones a su nivel normal emiten energía en forma de luz.

Bien, pues si la **llama** con la que se calientan los átomos del cuerpo sólido, como puede ser **la llama del denominado mechero Bunsen**, no alcanza temperaturas muy elevadas, se consigue que **solamente sean los electrones de los niveles energéticos exteriores los que realicen los “saltos”** (si la temperatura de la llama fuera muy elevada también “saltarían” electrones de niveles energéticos internos, y el análisis se

complicaría) y, precisamente los electrones externos, **al “caer”**, emiten una energía en forma de luz de frecuencia relativamente baja y, por tanto, **visible**.

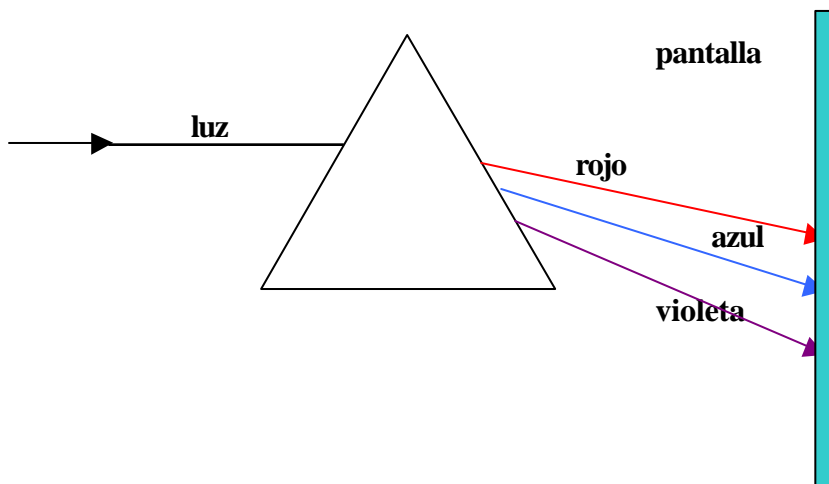
El análisis se puede realizar como se expone a continuación ; en un hilo de platino introducido en un mango como indica este esquema:



se coloca, en su extremo, un trozo pequeño del sólido a analizar (por ejemplo, de un metal); se introduce el hilo y el sólido en una solución acuosa de HCl concentrado y, después de sacar el hilo de la solución del ácido, se expone el cloruro generado a la llama del mechero Bunsen; el cloruro del metal es volátil a la temperatura de la llama pero, antes de volatilizarse el cloruro, **los electrones de las capas externas de los átomos del metal**, debido al calor de la llama, han dado el “salto” y ahora viene lo importante: el cloruro se volatiliza y, al volatilizarse el cloruro se enfría con lo que **los electrones que han dado el “salto” “caen”** a su nivel normal coloreando la llama del mechero Bunsen. Por supuesto, se conocen los colores que emite cada metal y, para personas experimentadas, el análisis se concluye con el ensayo explicado; esta operación se denomina **ensayo de los metales a la llama**.

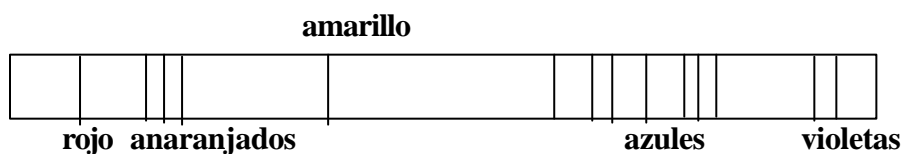
**Las personas experimentadas** saben determinar, por los colores de las llamas del mechero Bunsen, los componentes de un sólido que contenga más de un metal, como es el caso de los componentes de una aleación.

Sin embargo, es más preciso y seguro utilizar el espectroscopio; el espectroscopio es un aparato mediante el que se observan las luces de la llama a través de un prisma triangular; el prisma triangular refracta (o sea desvía) a las luces de la llama **pero de forma tal que las clasifica**, porque separa a las distintas “luces simples” al desviar más a las luces de pequeña longitud de onda que a las luces de mayor longitud de onda; quiere decirse que unas luces que estén integradas por los colores rojo, azul y violeta se refracta en el prisma triangular así:



recogiéndose, en la pantalla, el **espectro** de los distintos colores perfectamente diferenciados y separados.

Dado que se conocen los espectros de todos los metales, y los laboratorios de análisis suelen disponer de esos espectros, la forma de operar es muy fácil, ya que solo consiste en comprobar, de los distintos espectros de que dispone el laboratorio, cual de ellos coincide con el obtenido mediante el espectroscopio. Se expone, como ejemplo, el espectro de las sales del calcio:



La luz blanca produce un espectro totalmente continuo, porque contiene toda la gama de colores, desde el color rojo hasta el color violeta.

**ANÁLISIS QUÍMICO CUALITATIVO.-** El averiguar, mediante análisis químicos, de qué elementos está compuesto un mineral es un hecho fundamental para el desarrollo económico de la Humanidad, porque de este análisis depende la forma de explotar al mineral.

El análisis químico cualitativo consiste en determinar de qué elementos están compuestos los minerales y también, por supuesto, en determinar de qué elementos están compuestos todos los sólidos. El análisis químico también se utiliza para determinar los componentes de los líquidos (aguas, aceites, petróleos,...) y los componentes de los gases (humos de las chimeneas, tubos de escape de los automóviles,...).

Los métodos utilizados para realizar los análisis químicos se basan en las propiedades químicas de los distintos elementos.

Lo primero que hay que hacer es disolver el sólido y, para ello, puede utilizarse tanto el agua pura como una solución acuosa ácida (solución acuosa de un ácido débil ó solución acuosa de un ácido fuerte); los sólidos insolubles en el agua tienen que disolverse en una solución acuosa de un ácido fuerte.

Es normal que, cuando se intenta disolver a un sólido, parte de él se disuelva y parte de él quede en el fondo del recipiente que contiene a la solución acuosa, sedimentado en forma de polvos; ese sedimento habitualmente no interesa analizarlo pero, si interesara analizarlo, se tendría que intentar disolverlo en una solución acuosa de un reactivo más fuerte.

Supóngase que tenemos una solución acuosa de un sólido; en la solución existirán iones positivos e iones negativos; primeramente se debe de intentar precipitar a los iones positivos, por ser algo más fácil la precipitación de los iones positivos que la precipitación de los iones negativos, y la forma de operar se va a explicar mediante un ejemplo; en la solución existe el ión plumboso,  $Pb^{++}$ , pero nosotros no lo sabemos; se toma parte de la solución y se le añade ácido sulfhídrico,  $SH_2$ , con lo que precipitará el sulfuro plumboso,  $SPb$ , pero con el ácido sulfhídrico también precipitan los iones  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Hg^{++}$ ,  $Sn^{++}$ ,...; quiere decirse que aún desconocemos cual es el ión positivo existente en la solución; se toma otra parte de la solución y se le añade ácido



clorhídrico,  $\text{ClH}$ , con lo que precipitará el cloruro plumboso,  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ , y entonces sí sabemos que existe el ión  $\text{Pb}^{++}$ , porque los demás iones que precipitan con el  $\text{SH}_2$  no precipitan con el  $\text{HCl}$ .

**El proceso**, como puede observarse, **es muy complejo**, ya que se requiere un conocimiento profundo de todas las sales insolubles en unas determinadas soluciones, y de todas las sales solubles en otras determinadas soluciones; sin embargo, **en la práctica el proceso es sencillo** porque los laboratorios de análisis, emplazados en las diversas industrias, solamente realizan unos análisis **muy concretos**; solamente realizan los análisis que interesan a su industria; para realizar estos análisis, el laboratorio de la industria dispone de unas normas específicas mediante las que, con muy pocos ensayos, se determinan rápidamente cuales son los componentes de las soluciones que normalmente se analizan en la industria de que se trate. Piénsese, por ejemplo, en una industria aceitera en la que, en sus laboratorios, se ensayan y determinan los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , ésteres, etc...; a ningún analista de esa industria aceitera se le ocurriría intentar averiguar la existencia de iones como  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,...

A veces, para conseguir que los sólidos se disuelvan en las soluciones acuosas, hay que calentar la solución ó calentar los sólidos; otras veces, es necesario hacer burbujear un gas a través de la solución; por tanto, los sistemas utilizados son de muy distintos y variados tipos.

Para determinar los iones negativos que hay en una solución acuosa, el proceso es análogo al utilizado para determinar los iones positivos: precipitación de sales insolubles; para determinar los iones negativos se emplean iones positivos, y los más utilizados son los iones  $\text{Ba}^{++}$  y  $\text{Ag}^+$ ; por ejemplo, partimos de una solución que contenga a los iones  $\text{Br}^-$ , pero nosotros no sabemos que el ión que contiene la solución es el ión  $\text{Br}^-$  ó el ión  $\text{I}^-$ ; se vierte, en la solución, otra solución que contenga al ión  $\text{Ag}^+$ , con lo que precipitará el bromuro de plata,  $\text{BrAg}$ , ó el ioduro de plata,  $\text{IAg}$ ; después, se pasa el contenido del recipiente a través de un filtro, que retendrá al precipitado; posteriormente, se vierte el precipitado en una solución acuosa de amoníaco,  $\text{NH}_3$ ; si el precipitado se disuelve en la solución acuosa amoniacal es que se trata del  $\text{BrAg}$ , y si no se disuelve en la solución acuosa amoniacal es que se trata del  $\text{IAg}$ . Fíjense en que se necesita un conocimiento muy profundo sobre qué sales se disuelven y cuáles sales no se disuelven en determinados líquidos (**añadiríamos que hace falta un conocimiento excepcional para saber qué sales se disuelven y que sales no se disuelven en todas las soluciones**). Además de la solución acuosa del amoníaco, también son muy utilizadas por los laboratorios de análisis químicos las soluciones acuosas del ácido acético,  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ , del ácido clorhídrico,  $\text{HCl}$ ,..., como líquidos que sirven para determinar la naturaleza de las sales precipitadas, naturaleza que se determina según sean solubles o no sean solubles en el líquido empleado.

**ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO.-** Mediante el análisis químico cualitativo pueden averiguarse los componentes de una sustancia; mediante el análisis químico **cuantitativo**, se determinan **las cantidades** de los componentes de esa sustancia.

Hay varios métodos de análisis químicos cuantitativos, siendo el más sencillo de ellos **el de pesar**, que se llama **método gravimétrico**; veamos como se aplica; sea, por ejemplo, una solución acuosa del ión  $\text{Ag}^+$ , y que el ión ha sido precipitado en forma de  $\text{ClAg}$ ; se conoce la cantidad del sólido inicial que fue disuelto en la solución acuosa, y

se desea saber la cantidad de plata que contenía ese sólido inicial ; si el precipitado se filtra, se seca y se pesa, medimos la cantidad de cloruro de plata precipitado de la que, fácilmente, se calcula la cantidad de plata; este es el método gravimétrico pero, ojo, siempre quedan en la solución pequeñas cantidades del ión  $\text{Ag}^+$  y, por este motivo, el **método gravimétrico** no es muy utilizado, por ser inexacto; en efecto, en la solución existen iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$  disueltos, con unas concentraciones pequeñas y que son las concentraciones correspondientes al producto de solubilidad de la sal a la temperatura del ensayo.

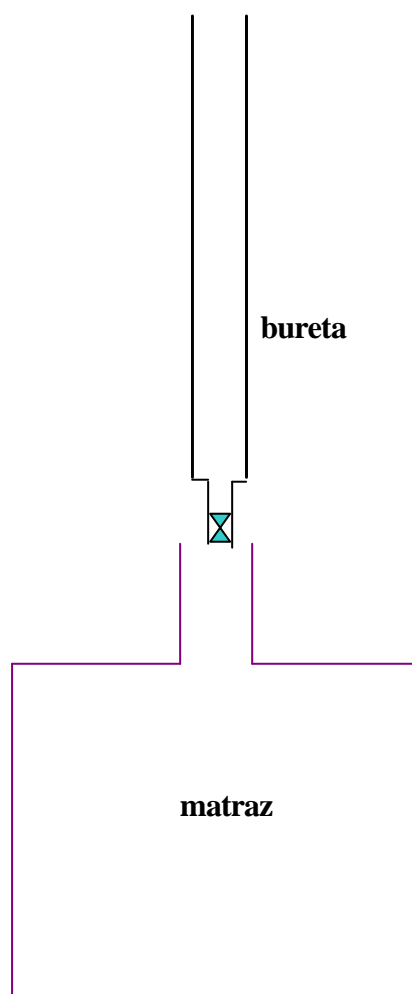
Más exacto que el método gravimétrico es el **método volumétrico o, mejor dicho, métodos volumétricos**, porque son varias las maneras de aplicar este método; todas ellas están basadas en la fórmula que sigue:

$$N \cdot V = N' \cdot V' \quad (1)$$

que quiere decir que cuando una solución, de volumen  $V$  y normalidad  $N$ , reacciona **exactamente y totalmente** con otra solución de volumen  $V'$  y normalidad  $N'$ , son iguales los productos de la normalidad por el correspondiente volumen ; la fórmula (1) se explica en los estudios de las “Soluciones Líquidas”.

Se analizan varios casos de aplicación de los métodos volumétricos.

**1<sup>er</sup> caso. Titulación de un ácido fuerte. Recordemos que titular es “medir”.** Se desea saber la cantidad que hay de un ácido, en una solución acuosa, en el caso de que el ácido sea fuerte o, lo que es lo mismo, que esté totalmente ionizado; se toma un volumen determinado de la solución del ácido, por ejemplo 1 litro, y se vierte en un matraz; después, se prepara una solución acuosa de una base fuerte, por ejemplo una solución acuosa de  $\text{NaOH}$  de la que, por consiguiente, se conoce su normalidad; la solución acuosa de la base se introduce en una bureta y se vierte lentamente, gota a gota, en el matraz que contiene a la solución ácida como indica este esquema:



Cuando se ha neutralizado la solución ácida del matraz, hecho que se averigua mediante un indicador, ha sido vertido en el matraz un volumen conocido de la solución básica, y es conocido ese volumen porque se ha medido mediante la bureta; quiere decirse que se conocen el volumen y la normalidad de la solución básica, y también se conoce el volumen de la solución ácida por lo que, aplicando la fórmula (1) se calcula la normalidad de la solución ácida, y conocida la normalidad se conoce la cantidad de ácido existente en la solución acuosa ácida. No hace falta recordar que la fórmula (1) se cumple con normalidades y no con molaridades, porque una base neutraliza a un ácido **cuando el número de equivalentes de la base es igual al número de equivalentes del ácido**; debido a esta igualdad de equivalentes, se llama **punto de equivalencia** al momento en el que se consigue la neutralización.

Al proceso descrito se le conoce por el nombre de **acidimetría**, o sea medición de un ácido. El proceso contrario, que sería el de solución acuosa básica desconocida en el matraz y, verter, en el matraz, mediante una bureta una solución acuosa ácida conocida, suele denominarse **basimetría**, y también **alcalimetría**.

**2º caso. Titulación de un ácido débil.** Contamos con una solución acuosa de un ácido débil cuya concentración es desconocida, y la titulación consiste en medir la cantidad de

ácido que contiene la solución vertiendo, en ella, una solución de una base fuerte de concentración conocida.

En los estudios de “Los Equilibrios Iónicos” se explica que titular es medir, y también se explica que en el caso de los ácidos débiles el ácido se neutraliza cuando aún no ha reaccionado totalmente, o sea que cuando el ácido está neutralizado hay que seguir añadiéndole una determinada cantidad de solución básica para que el ácido, en su totalidad, reaccione o, lo que es lo mismo, **cuando el ácido ha reaccionado totalmente la solución es básica**. Para conocer el momento en el que finaliza la titulación lo más correcto y exacto es analizar la solución; y mediante el análisis químico deducimos exactamente el momento en el que ha desaparecido todo el ácido.

Como se explicó en los citados estudios de Los Equilibrios Iónicos, cuando un ácido (o una base) es débil, titulación y neutralización no son la misma cosa; sin embargo, cuando tanto el ácido como la base son fuertes, titulación y neutralización sí son la misma cosa.

**3<sup>er</sup> caso. Titulación de una base débil.** Este caso es igual que el segundo. Se parte de una solución acuosa de una base débil, por ejemplo de 1 litro de la solución, que hay que titular añadiéndole una solución acuosa de un ácido fuerte de concentración conocida; al alcanzarse la neutralización aún hay base (ó álcali) en la solución, por lo que hay que seguir añadiéndole (a la solución de la base débil) solución ácida hasta que toda la base haya reaccionado...y **todo lo que sigue es igual (se puede repetir lo mismo) que en el segundo caso.**

**4<sup>o</sup> caso. Valoración por precipitaciones. Los métodos volumétricos, en general, también suelen llamarse valoraciones.** Se va a explicar un ejemplo concreto de este cuarto método de **valoración**.

Se desea valorar una solución del ión cloruro,  $\text{Cl}^-$ ; para ello, se vierte en un matraz 1 litro de esa solución cuya concentración desconocemos; mediante una bureta se vierte en el matraz lentamente, gota a gota, una solución de nitrato de plata,  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , de concentración conocida; comienza a precipitar el cloruro de plata,  $\text{ClAg}$ , y cuando concluye la precipitación del  $\text{ClAg}$  se ha alcanzado el “punto de equivalencia”; se ha entrecomillado lo del punto de equivalencia porque no es correcta esta denominación, ya que aún hay iones cloruros en la solución, que son los que se deducirían al aplicar la fórmula del producto de solubilidad, a la temperatura del ensayo, del  $\text{ClAg}$  a la solución acuosa del cloruro de plata existente en el matraz.

Para valorar la totalidad de los iones cloruros de la solución inicial, después de filtrar, secar y pesar el  $\text{ClAg}$  precipitado, hay que calcular, aplicando la fórmula:

$$[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = K_{ps}$$

los iones cloruros que aún contiene la solución; sumando las 2 cantidades de iones cloruros se valoran todos los iones cloruros de la solución inicial. Recuérdese que  $K_{ps}$  varía al variar la temperatura, **o sea que para aplicar la última fórmula es necesario tener en cuenta la temperatura de la solución.**

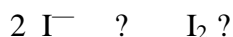
**5° caso. Valoración mediante reacciones red-ox;** **red-ox** es una abreviatura de reducción-oxidación.

Un reductor puede valorarse mediante un oxidante; más claro, la concentración de una solución de un soluto fácilmente oxidable puede deducirse añadiéndole otra solución de un oxidante de concentración conocida. El oxidante más utilizado es el permanganato potásico, porque también es **indicador**; en efecto, la solución de permanganato potásico tiene un color violeta “muy vivo”; cuando esta solución, mediante una bureta, se vierte en un matraz que contenga a la solución acuosa del reductor, su color desaparece porque el manganeso del permanganato suele reducirse a sal manganosa, que es incolora; quiere decirse que mientras la solución del matraz sea incolora, puede seguir añadiéndosele, gota a gota, la solución del permanganato potásico. El punto de equivalencia se alcanza cuando una gota, de la solución del permanganato potásico vertida desde la bureta, colorea de rosa pálida a la solución del matraz; en el momento en el que se alcanza el punto de equivalencia al aplicar:



se valora la solución reductora.

**6° caso. Yodo-metrías.** En el 5° caso se analizó la valoración de una solución reductora, añadiéndole una solución oxidante de concentración conocida. De análoga forma es posible valorar una solución oxidante, añadiéndole una solución reductora de concentración conocida; son varias las soluciones reductoras que pueden ser utilizadas para valorar las soluciones oxidantes, pero la más habitual es la solución del yoduro potásico, que se oxida así:



y a estos procesos se les conocen por el nombre de **yodo-metrías** (que es como se ha titulado este caso); también a los procesos en los que se utiliza como oxidante a las soluciones acuosas de concentraciones conocidas del permanganato potásico, se les conoce por el nombre de **permangano-metrías**.

La forma de operar en las **yodo-metrías** es la misma que se expuso para las **permangano-metrías**; o sea, la solución de yoduro potásico, mediante una bureta, se vierte en el matraz que contiene a la solución oxidante de concentración desconocida; el punto de equivalencia se alcanza cuando deja de precipitarse yodo sólido.

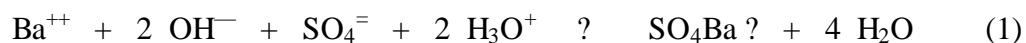
**Para mejor comprender los casos segundo y tercero, se recomienda al alumno que repase el ejemplo 24 de la sección de los Equilibrios Iónicos; es muy interesante e importante.**

**MÉTODOS DE ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS.-** En este capítulo se van a estudiar procesos mediante los que es posible averiguar, las concentraciones de las soluciones, utilizando la corriente eléctrica.

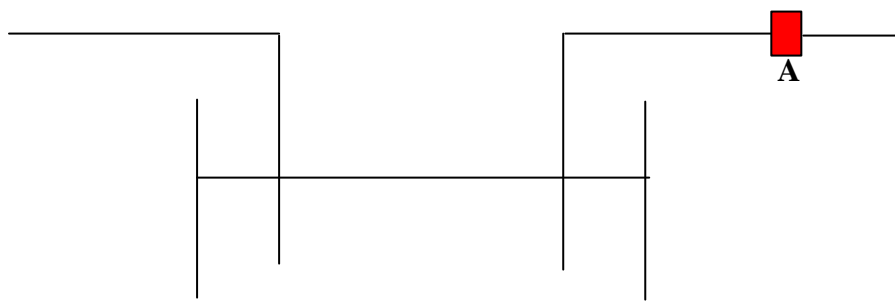
**El proceso más sencillo es el electrolítico**, que puede ser aplicado a las sales de los metales; consiste en que, si un volumen conocido de una solución acuosa de una sal de un metal se vierte en una cuba electrolítica, el metal se precipita totalmente en el

electrodo negativo (cátodo) y, pesando el metal precipitado, se calcula la concentración de la solución inicial de la sal del metal.

**Otro proceso** es el denominado de **valoración conducto-métrica**, que es muy utilizado cuando, al valorar, reaccionan entre sí y desaparecen iones; recuérdese que se dijo en el capítulo anterior que, a la medición de la concentración (o de la normalización), también se la conoce por el nombre de **valoración**. Vamos a exponer un ejemplo de **valoración conducto-métrica**. Supóngase que en una cuba tenemos una solución de hidróxido de bario, de concentración desconocida, y que mediante una bureta se añade a la solución una solución acuosa de ácido sulfúrico de concentración conocida; en la cuba se produce la reacción que sigue:



y si a la cuba se le introducen (antes de añadir el ácido sulfúrico), como indica este esquema:



dos electrodos conectados a un generador de **corriente eléctrica alterna (de corriente eléctrica continua no, porque generaría un proceso electrolítico)**, el amperímetro A marcará una determinada intensidad de la corriente eléctrica; al verter la solución del ácido sulfúrico en la cuba, como disminuyen las cantidades de los iones de la solución, disminuirá la intensidad de la corriente eléctrica que pasa por la cuba, y así lo indicará el amperímetro A ; al seguir vertiendo en la cuba más ácido sulfúrico **llegará un momento** en que la intensidad de la corriente eléctrica sea prácticamente nula, porque la reacción (1) se ha producido totalmente; **en ese momento** se ha alcanzado el punto de equivalencia, y puede aplicarse la fórmula:

$$N \cdot V = N' \cdot V'$$

Fíjense en que si continuamos con el añadido del ácido sulfúrico, la intensidad de la corriente eléctrica comienza a aumentar por la generación de los iones  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

También es posible aplicar el **método de las valoraciones conducto-métricas** a los casos en los que, aunque no desaparezcan los iones, se origina una variación en el número de ellos; por ejemplo, si deseamos valorar una solución de ácido sulfúrico de concentración desconocida, vertiéndole una solución de hidróxido potásico de concentración conocida, como la reacción es esta:



en el punto de equivalencia sólo existirán los iones  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{K}^+$ , luego el punto de equivalencia se deduce porque, en él, la intensidad de la corriente eléctrica es mínima; el hecho de que sea mínima no quiere decir que sea pequeña; lo que quiere decir “mínima” es que es la menor de todas las intensidades indicadas por el amperímetro.

Hay un **tercer método** de valoración electroquímica menos utilizado que los anteriores **por ser más caro** ; es el denominado **método de las valoraciones potencio-métricas**; es un método basado en las pilas galvánicas. Se describe seguidamente.

Supóngase una solución acuosa de la que se conocen sus iones, pero no se conoce el número de ellos; si se forma una pila con un **electrodo de referencia** y con un electrodo de la solución a valorar (cuyo potencial dependerá de la concentración de uno de los iones de esa solución a valorar), la pila tendrá una determinada fuerza electromotriz, fácil de medir ; bien pues esta fuerza electromotriz está relacionada con la concentración, desconocida, del ión utilizado para formar la pila, por la fórmula de Nernst:

$$F_m = F_m^0 - \frac{0'059}{\nu} \cdot \lg K_{ca} \quad (2)$$

fórmula que fue estudiada en las Pilas Galvánicas; el valor deducido para  $K_{ca}$ , al resolver la ecuación (2), no es muy exacto.

Los electrodos de referencia, como se sabe, son los electrodos de calomelanos y de quinhidrona, de potenciales estándares conocidos y muy estables.

El método de las **valoraciones potencio-métricas**, como se dijo antes, es el proceso más caro por el coste que implica la construcción de las pilas, y no se aplica a partir de la fórmula de Nernst por su poca exactitud, sino que se aplica el método de la forma que se indica en el ejemplo 15 desarrollado al estudiar las Pilas Galvánicas; es conveniente que el alumno lo repase porque es muy interesante.