

Nombre: _____

Curso: _____

Liceo: _____

I.S.B.N.: 978-956-12-2121-5
3ª edición: octubre de 2010
Número de ejemplares: 122.410

© 2008 por Empresa Editora Zig-Zag, S.A.
Inscripción N° 176.071. Santiago de Chile.
Derechos exclusivos de edición reservados por
Empresa Editora Zig-Zag, S.A.
Editado por Empresa Editora Zig-Zag, S.A.
Los Conquistadores 1700. Piso 10. Providencia.
Teléfono 8107400. Fax 8107455.
E-mail: zigzag@zigzag.cl
Santiago de Chile.

El presente libro no puede ser reproducido ni en todo
ni en parte, ni archivado ni transmitido por ningún medio
mecánico, ni electrónico, de grabación, CD-Rom, fotocopia,
microfilmación u otra forma de reproducción,
sin la autorización escrita de su editor.

Impreso por RR Donnelley.
Antonio Escobar Williams 590. Cerrillos.
Santiago de Chile.

QUÍMICA III MEDIO
Un proyecto del Departamento Editorial
de Empresa Editora Zig-Zag S.A.

Gerencia General
Ramón Olaciregui

Dirección Editorial
Mirta Jara

Edición
Cristián Galaz Esquivel

Edición técnica
César Cerda

Asesoría pedagógica
José Navarrete Palominos
Guillermo Salgado Morán

Corrección de estilo
Elisa Castillo

Director de Arte
Juan Manuel Neira

Diseño
Daniel Brown

Equipo de Diseño
Erika Federici
Pamela Buben
Franco Giordano
Alfonso Díaz
Francisco Martínez
Claudio Silva
Mirela Tomicic

Ilustraciones
Jaime Castro Leyton
Fernando Vergara

Archivo Editorial
Fotografías
Fuentes escritas
Ilustraciones

QUÍMICA III



TEXTO PARA EL ESTUDIANTE

MARTÍN CONTRERAS SLOTSCH

Doctor en Ciencias Naturales. Dr. Rer. Nat.
Universidad de Karlsruhe, Alemania.
Profesor de Estado en Química.
Universidad de Chile.

GIANNI CORDANO CARRARA

Químico Farmacéutico.
Universidad de Chile.

MÓNICA ROJAS ROSALES

Profesora de Química y Ciencias Naturales.
Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación.

JORGE VALENZUELA PEDEVILA

Doctor en Química (PhD).
The University of Texas, USA.
Profesor de Biología y Química.
Universidad de Chile.

Índice

Reactividad y equilibrio químico

Unidad 1

Capítulo 1 Conservación de la energía

1. Sistemas termodinámicos	14
• Sistema, entorno y procesos	16
• Propiedades de estado	17
• Fuentes de energía	18
• Transformación de la energía	18
2. Energía, trabajo y calor	20
• Trabajo	20
• Calor	21
• Capacidad calorífica	22
• Unidades de energía	23
• Energía interna (U)	24
3. Primera ley de la termodinámica	25
• Transferencia de energía	25
• Entalpía (H)	26
• Propiedades de trayectoria	26
4. Termoquímica	27
• Procesos endo y exotérmicos	27
• Calorimetría	28
• Entalpía de formación estándar	30
• Estequiometría en reacciones termoquímicas	30
• Energía de enlace	32
Síntesis de Capítulo	34
Evaluación de Capítulo	35

Capítulo 2 La espontaneidad y la dirección de los procesos químicos

1. Segunda Ley de la termodinámica y la entropía	38
• Espontaneidad y reversibilidad	38
• Reactividad: ¿por qué ocurren los procesos?	39
• Probabilidad y desorden	39
• Entropía y desorden	40
• Entropía en un proceso irreversible o espontáneo	41
• Entropía en un proceso reversible: equilibrio	42
• Definiendo la segunda ley de la termodinámica	43
• Entropía	43
• Equilibrio en la vaporización y fusión	44
• Variación de la entropía en una reacción química	44
• Predicción del cambio de entropía	45
2. Energía libre de Gibbs	45
• Predicción de la espontaneidad de un proceso	47
Síntesis de Capítulo	48
Evaluación de Capítulo	49

Capítulo 3 Equilibrio químico

1. Condiciones del equilibrio	52
• Hasta qué punto reaccionan las sustancias	52
• Naturaleza y características de un equilibrio químico	52
• Equilibrio dinámico	53
2. La constante de equilibrio	54
• ¿Qué informa la constante de equilibrio?	54
• Equilibrios homogéneos y heterogéneos	55
• Constante de equilibrio K y el cociente de concentraciones Q	56
3. Principio de Le Châtelier	57
• Efecto de la concentración	58
• Efecto de la presión o el volumen	58
• Efecto de la temperatura	59
• Un equilibrio de gran importancia industrial: el proceso Haber	59
4. Aspectos termodinámicos del equilibrio	61
Síntesis de Capítulo	62
Evaluación de Capítulo	63
Camino al Bicentenario	64
Proyecto de Unidad	65
Síntesis de Unidad	66
Evaluación de Unidad	67

Reacciones de ácido-base y redox

Unidad 2

Capítulo 1 Reacciones de ácido-base

1. Comportamiento ácido-base	74
• Electrolitos y no electrolitos	74
• Ácidos y bases según Brønsted y Lowry	75
• Autoionización del agua	76
• pH y pOH	78
2. Equilibrio iónico de ácidos y bases	82
• Fuerzas de los ácidos y las bases	82
• Constantes de acidez y basicidad	82
• Soluciones reguladoras de pH	87
3. Titulaciones ácido-base	90
• Indicadores de ácido-base	91
Síntesis del Capítulo	92
Evaluación del Capítulo	93

Capítulo 2 Reacciones redox

1. Oxidación y reducción	96
• Estados o números de oxidación	97
2. Igualación de ecuaciones redox	100
• Método de ion-electrón	100
3. Celdas electroquímicas	102
• Celdas galvánicas	102
• Potencial de celda	103
• Pilas y baterías comunes de uso comercial	108
• Celdas electrolíticas	110
4. Corrosión	112
Síntesis de Capítulo	114
Evaluación de Capítulo	115
Camino al Bicentenario	116
Proyecto de Unidad	117
Síntesis de Unidad	118
Evaluación de Unidad	119

Cinética química

Unidad 3

Capítulo 1 Velocidad de reacción 124

1. Naturaleza química y física de los reactantes	126
• Aspecto químico	126
• Estado físico	127
2. Efecto de la concentración en la velocidad de reacción	128
• Velocidad en un proceso químico	128
3. La ley de la velocidad	130
• Orden de una reacción	131
Síntesis del Capítulo	136
Evaluación del Capítulo	137

Capítulo 2 Temperatura, catálisis y mecanismos 138

1. Modelo de Colisiones	140
• Orientación de las moléculas	140
• Energía de activación	140
2. Efectos de la temperatura.	142
Ecuación de Arrhenius	142
3. Acción de los catalizadores	144
• Catálisis importantes	145
4. Mecanismos de reacción	148
• Etapas elementales	148
• Mecanismos con equilibrio	149

Síntesis del Capítulo	150
Evaluación del Capítulo	151

Camino al Bicentenario	152
Proyecto científico	153
Síntesis de Unidad	154
Evaluación de Unidad	155

Reactividad en química orgánica

Unidad 4

Capítulo 1 Aspectos estructurales de los compuestos orgánicos 160

1. Representación de estructuras tridimensionales	162
• Estructuras de hidrocarburos	162
• Representaciones de otros compuestos orgánicos	165
• Hidrocarburos cíclicos. El ciclohexano	166
2. Enlaces en compuestos orgánicos	167
• Naturaleza del enlace químico en compuestos orgánicos	167
Síntesis del Capítulo	172
Evaluación del Capítulo	173

Capítulo 2 Reactividad en compuestos orgánicos 174

1. Grupos funcionales	176
2. Reacciones de sustitución	178
• Sustitución nucleofílica bimolecular (SN2)	178
• Sustitución nucleofílica unimolecular (SN1)	184
• Reacciones de sustitución electrofílica aromática	186
3. Reacciones de eliminación, adición y redox	187
• Reacción de eliminación	187
• Reacción de adición	188
• Reacciones redox	188

Síntesis del Capítulo	190
Evaluación del Capítulo	191

Camino al Bicentenario	192
Proyecto de Unidad	193
Síntesis de Unidad	194
Evaluación de Unidad	195

Solucionario	198
Bibliografía	200

Esquema gráfico del texto

Inicio de Unidad:

Dos páginas destinadas a entregarte una visión general de los contenidos a través de una breve presentación, acompañada de un organizador gráfico en el cual se relacionan los contenidos de los diferentes Capítulos que se tratan en la Unidad.

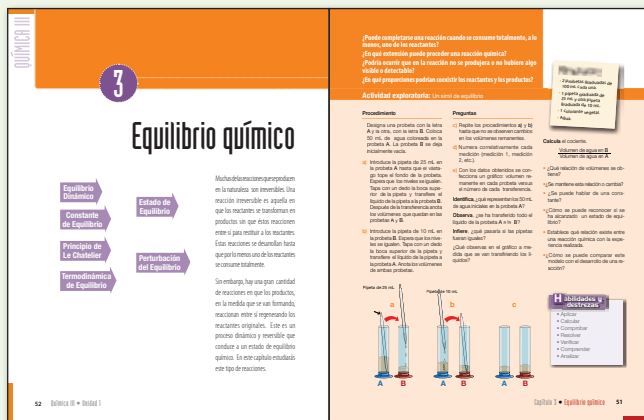


Inicio de Capítulo:

Esta página tiene como objetivo presentarte los temas que se tratarán en el Capítulo junto con una actividad de exploración de conocimientos previos.

Actividad exploratoria:

Es una invitación a revisar, reflexionar y recordar, a través de distintas situaciones o experiencias, los conocimientos que se relacionan con los temas que se tratarán más adelante, con lo cual podrás contrastar tus ideas y predicciones con los contenidos tratados.



Desarrollo de contenidos:

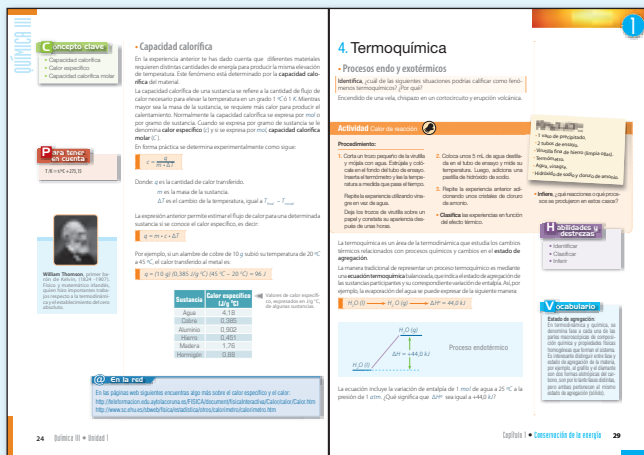
El texto va presentando, de manera articulada, los contenidos, apoyados por imágenes, esquemas y diferentes secciones que te permitirán, entre otras cosas, relacionar lo aprendido con tu vida cotidiana.

Personajes de la ciencia (Biografías):

En esta sección podrás conocer y relacionar los contenidos tratados, individualizando a los principales científicos gestores del conocimiento y podrás darle un contexto histórico a lo aprendido, reconociendo el carácter dinámico de la ciencia.

Vocabulario:

En estos “tips” de vocabulario se explican los términos complejos que te ayudarán a lograr una comprensión adecuada de los distintos contenidos.



Algunas habilidades que desarrollarás en este texto

El desarrollo de habilidades en las ciencias tiene su punto de partida en la percepción. Hacer observaciones te permite realizar deducciones acerca de las posibles causas de un determinado fenómeno observado. Estas causas se pueden ordenar para luego organizarlas y así poder determinar diferencias, similitudes o realizar comparaciones. Por ello es importante que puedas desarrollar las siguientes habilidades.

RECONOCIMIENTO:

Implica recordar información aprendida con anterioridad, partiendo desde el recuerdo de datos específicos hasta conceptos de mayor complejidad. Lo que se requiere es recuperar la información de manera explícita y tal como se aprendió.

Algunos de sus indicadores son:

- Reconocer la conceptualización básica utilizada en el estudio de la ciencia.
- Identificar las características de fenómenos naturales.
- Recordar características esenciales de algunos fenómenos químicos o hechos históricos.
- Identificar los elementos y tendencias presentes en el contexto de la química.

COMPRENSIÓN:

Implica percibir el sentido de hechos e ideas, organizando, comparando, haciendo descripciones y exponiendo las ideas principales de distintos tipos de información. Junto con entender la información y captar su significado, también implica trasladar el conocimiento a contextos nuevos, a través de la inferencia de causas o la interpretación de hechos, entre otros.

Algunos de sus indicadores son:

- Explicar las características del comportamiento de los fenómenos químicos.
- Distinguir los componentes básicos de la química y su aplicación en diferentes contextos.
- Explicar las características del funcionamiento de los fenómenos químicos.
- Determinar la visión de los fenómenos y procesos en la actualidad y en el pasado.
- Explicar las relaciones existentes entre los fenómenos químicos y el medio.

APLICACIÓN:

Plantea resolver o solucionar problemas, haciendo uso del conocimiento adquirido como, por ejemplo, conceptos, técnicas y reglas de maneras diferentes, es decir, supone aplicar la información aprendida a situaciones complejas.

Algunos de sus indicadores son:

- Utilizar la información de tablas, cuadros, gráficos, imágenes, entre otros, para la resolución de problemas.
- Aplicar leyes y teorías para luego contrastar y elaborar informes.
- Organizar información compleja de manera coherente.
- Completar esquemas utilizando información relevante.
- Elaborar modelos.

ANÁLISIS, SÍNTESIS Y EVALUACIÓN:

Estos términos se aplican a habilidades cognitivas de nivel superior e implican examinar y fragmentar la información, realizar inferencias y encontrar evidencias que apoyen generalizaciones. Además, suponen reunir información y relacionarla de diferente manera, combinando elementos para, finalmente, exponer y sustentar opiniones y juicios sobre distintos tipos de información.

Algunos de sus indicadores son:

- Determinar los elementos comunes y disímiles de los elementos en estudio, o bien, entre variables.
- Utilizar las estructuras para poder ordenar y clasificar.
- Analizar la relación entre diversos fenómenos.
- Examinar tablas que sustenten ciertas certezas.

Normas de seguridad

El trabajo experimental en ciencias es muy motivador; sin embargo, debes tomar una serie de precauciones para cuidar tu seguridad y la de tus compañeros.

Planificar y anticipar es una norma general, estudia bien cada paso del trabajo que vas a realizar, para saber lo que debes hacer, en qué momento y las precauciones que debes tomar en cada caso.

1. Actitud



- SIEMPRE debes seguir las instrucciones de tu profesor o profesora.
- SIEMPRE debes proteger tu ropa, lo ideal es usar un delantal blanco.
- NO DEBES correr ni jugar cuando realizas una actividad experimental, especialmente, al interior del laboratorio.
- NO DEBES comer mientras realizas actividades experimentales.
- SIEMPRE debes lavar bien tus manos antes y después de realizar la actividad.
- SIEMPRE debes conocer las vías de evacuación.

2. Materiales



- Los materiales que se van a utilizar deben estar limpios.
- Lavar los recipientes con agua de la llave.
- Emplear detergente si es necesario.
- Dejar secar el material para, posteriormente, poder reutilizarlo en forma rápida. La mesa de trabajo debe limpiarse con una esponja húmeda y secarse con un paño apropiado.

3. Cuidado



- NO DEBES tocar productos químicos si no lo autoriza el profesor(a).
- NO DEBES aproximar productos inflamables a mecheros.
- SI UTILIZAS mecheros de gas, no olvides cerrar las llaves de paso.

En caso de accidentes, se debe avisar **inmediatamente** al profesor(a).

Si sigues todas estas normas de seguridad, podrás realizar de manera exitosa tus trabajos experimentales sin riesgos para la seguridad del grupo.

Protección del medio ambiente

El trabajo en el laboratorio, junto con tomar en cuenta las medidas de seguridad, debe implicar el respeto y cuidado del medio ambiente, ya que, por lo general, se trabaja con sustancias tóxicas que se deben eliminar. Por otro lado, es necesario anticiparse y advertir situaciones que pudieran afectarlo y dañar; dentro de estas se destacan:

Residuos y vertidos tóxicos

- Si los residuos son líquidos, estos deben diluirse previamente con agua y luego ser eliminados por el desagüe. Si los residuos son sólidos, deben ponerse en bolsas plásticas bien selladas para que no se puedan abrir y, si es necesario, ponerles una indicación de su contenido. Si en tu laboratorio existen sustancias no rotuladas y desconoces su procedencia, puedes comunicarte con tu municipalidad y pedir que sean ellos los que retiren estos elementos tóxicos de tu colegio.

Protección de los recursos naturales como la flora y la fauna

- Si vas a trabajar con animales vivos, debes recordar que por disposición del MINEDUC estos animales no pueden ser objeto de maltratos ni sometidos a experimentos que los pongan en peligro. Solo se puede trabajar con animales que se constituyan como: fuente de alimentación: peces, moluscos, etc. Si sales a terreno, no debes capturar ningún animal ni planta en peligro de extinción. Para ello, te puedes informar en CONAF (www.conaf.cl). Enséñale a tus compañeros y compañeras a mantener limpio el lugar que estén visitando, dejando la basura en los receptáculos adecuados, o bien, llevándosela para eliminarla en los lugares correspondientes. Si quieren hacer una fogata, no deben prender fuego en los sitios con mucha vegetación. Si es necesario, deben limpiar de ramas y pasto una zona de unos 3 metros de diámetro y en el centro hacer una fogata. Cuando la apaguen, deben cerciorarse de que queda bien extinguida y cubrirla con tierra.

Reactividad y equilibrio químico

En sus primeras etapas de desarrollo, el hombre primitivo descubrió el poder del fuego como medio de subsistencia. Desde esos primeros descubrimientos hasta el presente, la humanidad continúa tras la búsqueda de nuevas fuentes de energía que le permitan mantener y mejorar el estándar de vida de la sociedad actual.

Gran parte de la energía que consumimos proviene de reacciones químicas de combustibles fósiles, como el petróleo y el gas natural. Pero debido a su uso nos estamos acercando a niveles críticos de contaminación.

La termodinámica es la ciencia que estudia las transformaciones de la energía, fundamentalmente, las leyes que regulan su conversión térmica en mecánica, eléctrica u otras formas. La termodinámica tiene innumerables aplicaciones en la química, la física, la biología y en la ingeniería.



UNIDAD

1

Al finalizar esta Unidad serás capaz de:

Relacionar reacciones químicas con intercambios de energía.

Identificar procesos endo y exotérmicos.

Asociar los cambios químicos con la ruptura y formación de enlaces.

Capítulo 1: Conservación de la energía

- Sistemas termodinámicos

- Energía, calor y trabajo
- Primera ley

- Termoquímica y calorimetría

- Energía de enlaces

Distinguir procesos espontáneos y no espontáneos.

Reconocer conceptos de entalpía, entropía y energía libre.

Conocer reacciones espontáneas que ocurren en el entorno.

Capítulo 2: Espontaneidad de procesos químicos

- Entropía, desorden y procesos irreversibles

- Segunda y tercera ley

- Energía libre

Reconocer e identificar estados de equilibrio en reacciones químicas.

Capítulo 3: Equilibrio químico

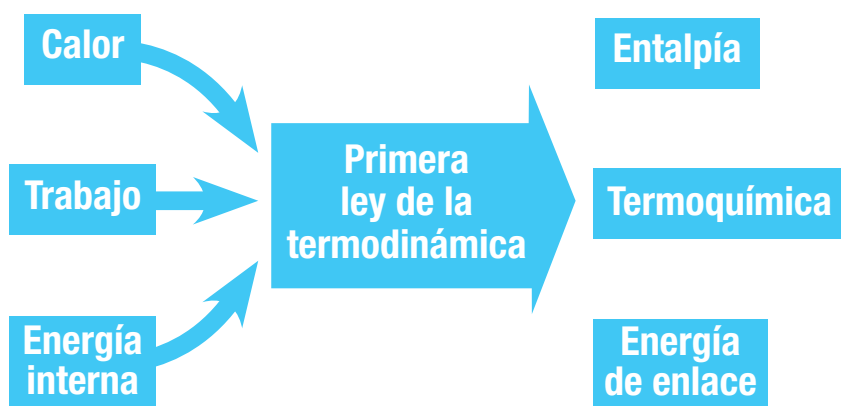
- Constante de equilibrio

- Perturbación del estado de equilibrio
- Principio de Le Châtelier

- Termodinámica del equilibrio

1

Conservación de la energía



Desde los tiempos más remotos, el hombre ha dependido de suministros energéticos. Como seres vivos, necesitamos el consumo permanente de alimentos que nos proporcionan nutrientes y energía. Por otra parte, para el desarrollo de las actividades humanas se requiere obtener energía de diversas fuentes de tipo físico y también quemar combustibles fósiles, tanto para el consumo domiciliario como el industrial y el transporte. Muchos de los recursos energéticos provienen de estos procesos químicos, que en la medida que se mantengan bajo control seremos capaces de frenar el calentamiento global del planeta.

En el presente Capítulo se abordan fundamentalmente la conservación de la energía y las propiedades relacionadas con la primera ley de la termodinámica.

- Puede ser obvio, pero, ¿por qué te vistes con ropa delgada en verano y con ropa gruesa en invierno?
- ¿Cómo deben ser la textura, el material y las características de la ropa de verano e invierno?
- ¿Qué propiedades físicas te dicen que debes cambiar el tipo de vestimenta según el clima?
- Escribe tus respuestas en tu cuaderno y compártelas con tus compañeros.
- Para entender y responder estas y otras interrogantes, te invitamos a desarrollar la siguiente experiencia.

MATERIALES

- 5 vasos de precipitado de 250 mL.
- Trozos de género de fibra sintética y lana.
- Papel de aluminio.
- 1 trozo de plumavit (poliestireno).
- Termómetro.
- 1 cortacartón (tip-top).
- Agua fría y caliente.
- Hielo.
- Se sugiere trabajar en grupos de 4 personas.

Actividad exploratoria: Enfriamiento y calentamiento de agua



Procedimiento 1:

1. Rodea completamente un vaso con el género de lana. Procede de igual manera con un segundo vaso, envolviéndolo esta vez con género delgado de fibra sintética, y a un tercer vaso lo envuelves con el papel de aluminio. Con el cuchillo cartonero haz una cavidad en el trozo de plumavit y acomoda otro vaso, de manera que quede totalmente rodeado de este material. Un último vaso lo dejas sin ninguna protección.



Reflexiona: ¿por qué el último vaso no tiene ninguna protección? ¿Qué importancia tiene este vaso para la interpretación de los resultados?

2. Coloca entre 100 y 150 mL de agua caliente en cada vaso, a una temperatura aproximada de 70 a 80 °C. Acomoda en cada vaso una tapa del mismo material que lo rodea y que solo deje pasar el termómetro.

Predice: ¿qué ocurrirá con la temperatura del agua en los diferentes vasos?

3. Mide y registra en tu cuaderno la temperatura y toca la cubierta externa de cada vaso dos minutos, durante 20 minutos.

Reflexiona: ¿por qué se usaron diferentes tipos de aislamientos en los vasos? ¿Qué variables están involucradas en este experimento?

4. Utilizando las variables tiempo y temperatura que determinaste anteriormente, confecciona una tabla de tiempo versus temperatura, y grafica cómo cambia la temperatura en el tiempo. Puedes hacerlo en una hoja de Matemática, en una planilla de cálculo o en un software de graficación.

Compara: ¿cómo se comporta el enfriamiento en cada vaso?

Infiere: ¿cuál puede ser la ventaja o desventaja de tapar los vasos?

Procedimiento 2:

1. Coloca en un vaso con agua 3 cubos de hielo. Después de unos 20 minutos distribuye el agua en 5 vasos secos en las mismas condiciones que las utilizadas en el procedimiento 1, procurando que los volúmenes de agua sean iguales. Repite la medición de la temperatura cada 2 minutos y registra cada una de las mediciones de temperatura y tiempo. **Grafica** los resultados.
2. Observa detenidamente tus gráficos y busca alguna relación matemática que sirva para diferenciar cada situación.

Habilidades y destrezas

- Reflexionar
- Predecir
- Inferir
- Comparar
- Interpretar
- Formular objetivos
- Concluir

Para finalizar:

- **Formula:** ¿cuáles son los objetivos y principales conclusiones de estas experiencias?

Contesta:

- ¿Es posible establecer cuál es el límite, frontera o pared de los objetos en estudio?
- ¿Hasta dónde llegan el sistema y el entorno? ¿Existe una clara diferenciación entre ambos?
- ¿Cómo se pueden denominar los sistemas sin protección, los rodeados de algún medio y los que están cubiertos?

Si relacionas esta experiencia con las preguntas iniciales, ¿qué parte de los objetos en estudio son equivalentes a tu persona?

Cuando hayas definido hasta dónde llega el objeto en estudio, denomínalo **sistema** y todo lo que lo rodea llámalo **entorno** o medio ambiente.

Conceptos clave

- Sistema cerrado
- Sistema abierto
- Sistema aislado
- Entorno
- Universo

1. Sistemas termodinámicos

• Sistema, entorno y procesos

En la experiencia anterior te has dado cuenta de que el objeto de estudio es un **sistema**, el cual está rodeado de un **entorno** o **medio ambiente**.

Como el entorno que rodea el sistema no tiene límites, habitualmente se considera que ambos constituyen el universo, de modo que:

$$\text{Universo} = \text{Sistema} + \text{Entorno}$$

Actividad de indagación: Sistema, entorno y procesos termodinámicos

Habilidades y destrezas

- Tabular
- Comparar
- Ordenar y clasificar
- Observar
- Reflexionar

a) **Tabula** y enumera en tu cuaderno cinco objetos de distintas dimensiones, que pudieran designarse como sistemas.

b) **Compara**: ¿cuán pequeño o cuán grande puede ser un sistema?

c) En ellos, ¿tiene alguna importancia especificar la temperatura o es irrelevante?

• ¿Tienen paredes rígidas o móviles?

d) **Averigua**, ¿qué diferencia hay entre una pared rígida y una móvil?

e) En tu cuaderno, **clasificalos** den-

tro de alguna categoría como las siguientes:

- Sistema abierto
- Sistema cerrado
- Sistema aislado

f) **Observa**, ¿qué características específicas puedes diferenciar entre estos sistemas?

• ¿Qué separa el sistema de los alrededores?

g) **Reflexiona**, ¿un organismo vivo es un sistema abierto, cerrado o aislado?

Un ejemplo de sistema es la Vía Láctea, que a su vez está rodeada de un entorno donde también existen otras galaxias.



Nuestro propio cuerpo es un sistema, que está siempre rodeado de un entorno. ¿Hasta dónde llega ese entorno? ¿Qué tipo de paredes tiene el cuerpo humano?

• Propiedades de estado

Para poder estudiar detenidamente un sistema, es fundamental seguirle “la pista” a algunas propiedades. En la experiencia introductoria se pesquizaron las variaciones de temperatura en un sistema, pero también se podrían determinar la masa, el volumen y la presión. Es indudable que en algunos sistemas el conocimiento de una de estas propiedades sea irrelevante o muy importante.

Si estás calentando agua en un vaso y lo llevas hasta **ebullición**, ¿qué propiedades cambian y cuáles no? Cualquiera sea el caso, puedes precisar el cambio de la siguiente manera:

$$\text{Cambio} = \text{Magnitud de la propiedad final} - \text{Magnitud de la propiedad inicial}$$

Si la propiedad se designa por X , una forma resumida de expresar el cambio puede ser:

$$\Delta X = X_2 - X_1 \quad \text{o bien} \quad \Delta X = X_f - X_i$$

donde f : final; i : inicial

Considera que tienes un trozo de alambre de cobre que pesa 30 g y está a una temperatura de 40 °C. Al dejarlo sobre una mesa se enfría poco a poco hasta alcanzar la temperatura ambiente de 18 °C. Se produjo un **cambio de estado** que se registra como una modificación de la temperatura.

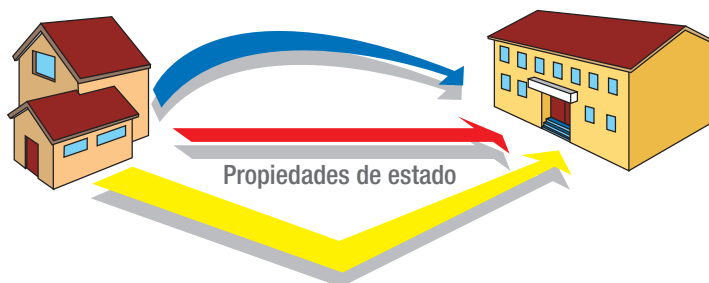
$$\Delta T = 18 \text{ °C} - 40 \text{ °C} = -22 \text{ °C}$$

¿Qué propiedades permanecieron sin alterarse en el enfriamiento?

Una de las características fundamentales de la variación de la temperatura es que ésta no depende del camino o trayectoria. ¿Te has dado cuenta de que en el informe meteorológico del clima diario importa solo la temperatura mínima y la máxima? No interesa si durante el día subió, bajó y volvió a subir. Lo único que importa son los valores extremos. Todas las propiedades que son independientes del camino realizado son **propiedades de estado**.

Además de la temperatura, también son propiedades de estado el **volumen** (V) y la **presión** (P) sobre el **sistema**.

Si trazas imaginariamente una línea recta entre tu casa y el colegio, la longitud de ella no cambia. Sin embargo, hay distintos caminos que puedes tomar para unir los dos puntos. Luego, la longitud de la línea recta es una propiedad de estado, pero no el camino seguido.



Conceptos clave

- Cambio de estado
- Propiedad de estado
- Volumen
- Presión

Para tener en cuenta

La **ebullición** es el proceso físico en el que un líquido se convierte en gas o vapor. El punto de ebullición es la temperatura en que la presión de vapor de equilibrio del líquido se iguala con la presión externa. Si la presión externa es de 1 atm se habla de punto de ebullición normal del líquido. Durante la ebullición la temperatura permanece constante hasta que desaparece el último vestigio de líquido.

Para tener en cuenta

¿Cambio de estado o cambio de fase?

Cada vez que una sustancia se funde o hierve se produce un **cambio de fase**, lo que a veces es considerado como un cambio de estado. Sin embargo, **cambio de estado** es un concepto más general, ya que puede corresponder a un cambio de fase o bien a una variación de la temperatura, presión o volumen del sistema, y permanecer en la misma fase.

• Fuentes de energía



Conceptos clave

- Energía
- Energía cinética
- Energía potencial

Tú sabes que el Sol es nuestra principal fuente de energía y la usamos diariamente en múltiples actividades.

Indica en qué situaciones se utiliza directamente la luz solar.

¿Son suficientes estos casos que tú mencionas para mantener la vida en la Tierra?

¿Cuáles de los siguientes tipos de fuentes de energía tienen origen en el Sol?

Petróleo, carbón, madera, gas natural, alimentos (vegetales y animales), hidroelectricidad, energía nuclear, energía eólica, etc.

¿Puedes mencionar otras?

¿Cuáles fuentes de las que has mencionado tienen su origen específicamente en fenómenos de tipo químico?

En general, las diferentes fuentes de energía se utilizan para producir energía térmica, electricidad o luz.

• Transformación de la energía

La energía es un término muy popular y, a pesar de ello, darle una definición precisa es algo muy complejo y difícil. Su obtención y su buen uso son problemas que han preocupado a la humanidad en tiempos prehistóricos, en el devenir del tiempo hasta ahora, y lo seguirán siendo en el futuro.

Generalmente, se define **energía** como “la capacidad para efectuar trabajo”. Esta definición es totalmente operativa y no refleja lo difícil que es conseguirla. Cualquiera sea su origen, la energía es transferida de una forma a otra, ya sea para acumularla o gastarla.

La energía también se transfiere por calentamiento o enfriamiento, lo que comúnmente llamamos ganancia o pérdida de calor.

Desde el punto de vista mecánico se formulan dos tipos clásicos de energía: la **energía cinética** y la **energía potencial**. La primera es propia de los cuerpos en movimiento, y la segunda de la posición que ocupa el cuerpo respecto a algún campo de fuerza; por ejemplo, la energía potencial gravitatoria de

un objeto depende de su posición en el campo gravitacional de la Tierra. Tenemos muchos ejemplos en los que hay pérdida y ganancia de energía, donde es posible encontrar una relación entre energía cinética y potencial.

Si estás parado en un trampolín sobre una piscina (1), posees una **energía potencial gravitacional**. Cuando te lanzas al agua (2), progresivamente la energía potencial disminuye y la energía cinética aumenta. Al momento de entrar de lleno en el agua (3), la velocidad se reduce notoriamente y la mayor parte de la energía cinética se disipa en energía mecánica del agua, que se manifiesta por el movimiento ondulatorio y las salpicaduras del agua en múltiples direcciones. Cuando emerges (4), el agua mantiene su movimiento y también registra un aumento de temperatura casi imperceptible. Lo que está detrás de este ejemplo es un principio fundamental de la naturaleza, conocido como **ley de la conservación de la energía**, que establece que:



La energía no se crea ni se destruye, solo se transforma, de manera que la energía permanece constante en el Universo.

◀ Variaciones de energía potencial gravitatoria y energía cinética en un hecho cotidiano.

Actividad de indagación: Transformación de la energía

a) **Analiza** la secuencia de transformación de energía en los siguientes casos:

- Un ciclista sube pedaleando hacia la cima de una colina y luego regresa rápidamente al punto de partida.
- Un montañista escala por la ladera de un roquerío.

b) **Reflexiona**, en estos ejemplos, ¿hay implícita alguna forma de energía química?

c) **Propón** dos ejemplos donde se destaquen transformaciones de energía y **registra ordenadamente** cada una de las etapas de su transformación.

Habilidades y destrezas

- Analizar
- Evaluar
- Registrar datos
- Sintetizar

2. Energía, trabajo y calor

En la vida cotidiana modificamos la energía mediante la ejecución de un trabajo o por transferencia térmica o calor. Para que comiences a conocer estos y otros conceptos importantes, te invitamos a desarrollar la siguiente actividad:

Actividad de indagación: Levantamiento de un objeto pesado

Habilidades y destrezas

- Experimentar
- Aplicar
- Analizar
- Inferir

- Levantas un cajón pesado desde el suelo, subes unos cinco peldaños de una escalera, luego lo colocas en el piso y finalmente lo arrastras hasta un lugar determinado.

Reflexiona:

¿Qué fuerzas están implícitas en el proceso?

¿Qué fuerzas se oponen a la acción?

¿Contra quién se hace o se efectúa un trabajo?

Enumera los tipos de energía participantes.

C

- Fuerza
- Trabajo
- Calor

Para tener en cuenta

El trabajo en sí no es una energía, sino la forma por la cual se modifica o se transfiere energía de un medio a otro. Sin embargo, la energía y el trabajo se miden con la misma unidad.

• Trabajo

En la máquina de vapor de una locomotora, el vapor que ingresa al cilindro de propulsión empuja un émbolo, el que mediante un determinado mecanismo hace girar las ruedas y pone en movimiento la locomotora. Detrás de este ejemplo está implícita una **fuerza** (f), necesaria para que exista empuje o tracción.

Cada vez que se ejerce una **fuerza** sobre un objeto y este sufre un desplazamiento, se está realizando un **trabajo** (w) que modifica la energía del objeto. En términos físicos, el trabajo es:

$$w = f \cdot d$$

En que d es el desplazamiento del objeto.

Cuando un cilindro provisto de un émbolo móvil contiene un gas, es posible modificar su volumen mediante la aplicación de una fuerza (f).

Al desplazar el émbolo desde h_1 hasta h_2 , el trabajo realizado es:

$$w = f \cdot (h_2 - h_1)$$

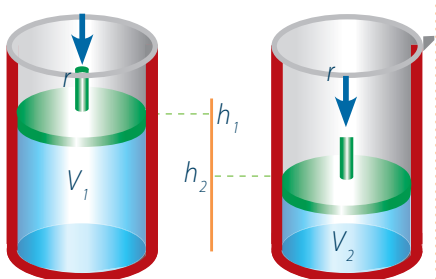
Si el área de la base del cilindro es A y la presión se define por $P = f/A$ se puede expresar el trabajo por:

$$w = P A (h_2 - h_1) = P (V_2 - V_1) \quad \text{donde,} \quad V_2 = A h_2 \text{ y } V_1 = A h_1$$

En una compresión del cilindro, el gas acumula energía, lo que se considera como un trabajo positivo para el sistema gaseoso. Como en la compresión $V_2 < V_1$, para que el trabajo sea positivo debe definirse como:

$$w = -P (V_2 - V_1)$$

➡ Cada vez que un sistema se expande, su trabajo es negativo. Por el contrario, si se comprime el trabajo es positivo para el sistema.

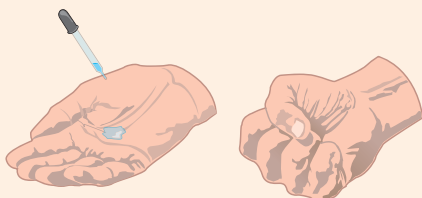


• Calor

Actividad exploratoria: Calentar diversos objetos con las manos

Procedimiento 1:

Coloca en la palma de una mano unos 2 mL de agua y cierra el puño. En la otra mano realiza lo mismo con la moneda o el trozo de madera.



Observa:

¿Con cuál de ellos cuesta más elevar la temperatura?

Procedimiento 2:

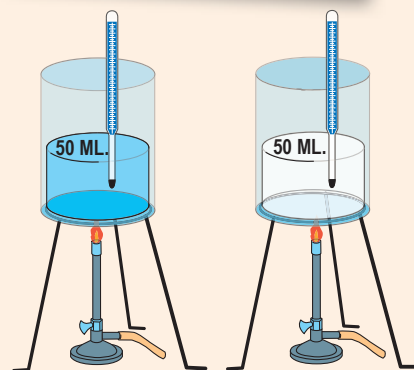
Durante un par de minutos, calienta sobre un mechero con llama suave la misma cantidad (50 mL) de los siguientes líquidos: agua y leche, evitando que hiervan. Coloca el termómetro suspendido en el líquido sin tocar las paredes del vaso. Registra la temperatura alcanzada por cada líquido transcurrido dos minutos.

Concluye:

- ¿En cuál de ellos subió menos la temperatura?
- En ambas experiencias, ¿a qué atribuyes las diferencias?

MATERIALES

- Agua.
- 1 trozo pequeño de madera.
- 1 moneda de \$100.
- Leche.
- Mechero.
- 1 vaso.
- 1 termómetro.
- 1 trípode.
- 1 rejilla.



Habilidades y destrezas

- Observar
- Estimar
- Comparar
- Concluir

Te has preguntado alguna vez, ¿de qué manera una locomotora o un barco a vapor se ponen en movimiento? **Discútelos** con tus compañeros y **propón** tus posibles explicaciones.

Una caldera, que quema carbón, calienta agua hasta ebullición en un recinto de alta presión. En otras palabras, hay transferencia térmica desde la caldera hacia el agua que se transforma en vapor, proceso que normalmente se denomina **energía térmica**, **flujo de calor** o simplemente **calor** (q). Se habla de flujo de calor para describir la transferencia de energía desde un objeto caliente a uno más frío.

En el caso de la máquina de vapor, el calor no es una energía que se acumula en el vapor, simplemente corresponde al proceso de transferencia de energía térmica entre dos cuerpos. Es costumbre utilizar en procesos térmicos "**calor absorbido**" cuando un cuerpo gana energía térmica y "**calor liberado**" cuando el cuerpo pierde energía térmica.

La forma regular de transferencia térmica o calor se produce cuando un cuerpo frío se pone en contacto con un cuerpo caliente. El único sensor cuantitativo que disponemos para establecer cuál objeto está más caliente o cuál más frío es el termómetro.

¿Hasta cuándo fluye calor entre los dos cuerpos, si permanecen en contacto indefinido?

¿Qué entiendes por equilibrio térmico?



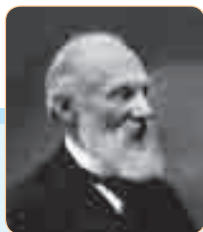
El calor en sí no es una energía, sino el proceso por el cual se modifica o se transfiere energía de un medio a otro. La energía siempre se transfiere de un cuerpo caliente hacia uno más frío.

Conceptos clave

- Capacidad calorífica
- Calor específico
- Capacidad calorífica molar

Para tener en cuenta

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$



William Thomson, primer barón Kelvin (1824-1907). Físico y matemático irlandés, quien hizo importantes trabajos con respecto a la termodinámica y el establecimiento del cero absoluto.

• Capacidad calorífica

En la experiencia anterior te has dado cuenta de que diferentes materiales requieren distintas cantidades de energía para producir la misma elevación de temperatura. Este fenómeno está determinado por la **capacidad calorífica** del material.

La capacidad calorífica de una sustancia se refiere a la cantidad de flujo de calor necesario para elevar la temperatura en un grado 1°C . Mientras mayor sea la masa de la sustancia, se requiere más calor para producir el calentamiento. Normalmente la capacidad calorífica se expresa por *mol* o por gramo de sustancia. Cuando se expresa por gramo de sustancia se le denomina **calor específico** (c) y si se expresa por *mol*, **capacidad calorífica molar** (C).

En forma práctica el calor específico (c) se determina experimentalmente como sigue:

$$c = \frac{q}{m \cdot \Delta T}$$

Donde: q es la cantidad de calor transferido.

m es la masa de la sustancia.

ΔT es el cambio de la temperatura, igual a $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$

La expresión anterior permite estimar el flujo de calor para una determinada sustancia, si se conoce el calor específico, es decir:

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Por ejemplo, si en un alambre de cobre de 10 g se eleva su temperatura de 20°C a 45°C , el calor transferido al metal es:

$$q = (10\text{ g}) (0,385\text{ J/g }^{\circ}\text{C}) (45^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}) = 96\text{ J}$$

Sustancia	Calor específico (J/g $^{\circ}\text{C}$)
Agua	4,18
Cobre	0,385
Aluminio	0,902
Hierro	0,451
Madera	1,76
Hormigón	0,88

◀ Valores de calor específico, expresados en J/g $^{\circ}\text{C}$, de algunas sustancias.

@ En la red

En las páginas web siguientes encuentras algo más sobre el calor específico y el calor:

<http://teleformacion.edu.aytolacoruna.es/FISICA/document/fisicaInteractiva/Calor/calor/Calor.htm>
<http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/estadistica/otros/calorimetro/calorimetro.htm>

• Unidades de energía

La unidad más conocida es la caloría, que se abrevia *cal*. Corresponde a la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 *g* de agua en 1 °C. Esta es una cantidad muy pequeña de energía, por lo que es común utilizar la kilocaloría (*kcal*).

Tradicionalmente se ha usado esta unidad para expresar el aporte energético de los alimentos.

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$$

En este texto se usa la unidad de energía **Joule** (*J*) del Sistema Internacional (*SI*).

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$$

En reacciones químicas es común el **kiloJoule** (*kJ*)

La equivalencia con las calorías es:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \quad \text{o bien} \quad 1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$$

La unidad **Joule** es preferida en las ciencias, porque se puede derivar directamente de unidades que se emplean para expresar la energía cinética y potencial.

Aun cuando la energía, el trabajo y el calor son conceptos diferentes, se pueden expresar en las mismas unidades.

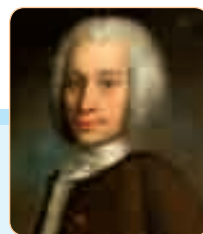
Un ejemplo:

Una pelota de tenis de 58 *g* al ser golpeada con una raqueta alcanza una velocidad de 150 *km/h* (= 42 *m/s*). La energía cinética de la pelota es:

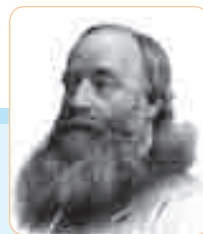
$$E_c = m v^2/2 = (0,058 \text{ kg})(42 \text{ m/s})^2/2 = 51 \text{ J}$$

Cuando el tenista lanza la pelota al aire y alcanza una altura de 3 *m* respecto del suelo, la energía potencial de la pelota es:

$$E_p = m g h = (0,058 \text{ kg})(9,8 \text{ m/s}^2)(3 \text{ m}) = 1,7 \text{ J}$$



Anders Celsius (1701-1744). Físico-astrónomo sueco, propuso en 1742 la graduación centígrada del termómetro de mercurio, tomando como referencia el punto de congelación (0 °C) y el de ebullición (100 °C) del agua al nivel del mar.



James Prescott Joule (1818-1889) fue un científico británico que investigó la equivalencia entre el calor y el trabajo.

Para tener en cuenta

Energía cinética

- Es la energía que se presenta en el movimiento de un objeto.

Energía potencial gravitatoria

- Es la energía potencial debida a que un objeto se encuentra en una posición elevada. Donde la cantidad de energía potencial gravitatoria que posee un objeto elevado es igual al trabajo realizado contra la gravedad para levantarlo.

Recuerda que el campo gravitacional es constante solo en las cercanías de la Tierra. Las unidades métricas de la energía cinética (E_c) y energía potencial gravitacional (E_{pg}) son:

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Joule}$$

$$E_{pg} = m \cdot g \cdot h = \text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{m} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Joule}$$

Conceptos clave

- Energía interna
- Temperatura
- Masa

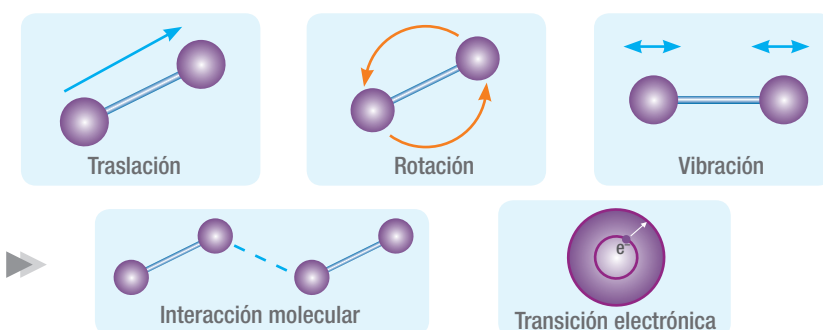
• Energía interna (U)

Cada vez que se calienta un objeto, la energía recibida se acumula en el material del que está compuesto.

Cualquiera sea el sistema en estudio, se trata de un medio formado por átomos, iones o moléculas. A la suma de las energías individuales (cinéticas y potenciales) de todas las partículas, sean estas moléculas, átomos o iones, se le denomina energía interna. A la **energía interna** contribuyen diversas formas de energía, que se pueden resumir en energía de traslación, rotación, vibración, electrónica, interacciones moleculares y energía nuclear. Cuando se calienta agua, por el efecto de aumento de la temperatura, las moléculas se trasladan de un punto a otro, rotan y vibran con mayor intensidad. Por otro lado, con el aumento de la temperatura disminuyen las interacciones moleculares.

Tú sabes que mientras mayor sea la masa de lo que se está calentado, se debe suministrar más energía. Por lo tanto, la energía interna depende de la **temperatura** y de la **masa** del material.

Esquemas que representan los diferentes tipos de energía en la materia y que contribuyen a la energía interna.



Para tener en cuenta

La contribución a la energía interna de las diferentes formas de movimientos e interacciones depende de la temperatura. Lo más corriente es que a una temperatura inferior a 100°C se afecte solo a la traslación, a la rotación, a la vibración y a las interacciones moleculares, y no se alteren las energías de los electrones y mucho menos la energía nuclear, las que permanecen en sus estados fundamentales.

En principio contribuyen solo las energías que son excitables a una determinada temperatura. Como la variación de la energía se expresa $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$, en la diferencia se cancelan las energías que no se han alterado.

La energía interna es una función de estado. Ante cualquier modificación, la magnitud del cambio depende del valor inicial y final, el que se expresa como:

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

Analogía

Cuesta mucho pensar que el calor o el trabajo no son energías en sí mismas.

Imagina que tienes una empresa computacional que elabora softwares para diferentes propósitos. Esta empresa tiene funcionarios, infraestructura, equipamiento, dinero y un edificio. La suma de todo esto es el **capital** de la empresa, que puede ser equivalente a la **energía**.

¿De qué manera se puede cambiar el capital de la empresa? Mediante la compra de equipos e insumos y la venta de lo que produce. La **compra** y **venta** no son el capital de la empresa, pero con ellos se puede modificar el capital. La compra y venta son equivalentes al trabajo y al calor.

El capital de la empresa se puede expresar en pesos, así como la compra y la venta. Análogamente, la energía, el trabajo y el calor se expresan en las mismas unidades.

¿A qué clase de sistema termodinámico equivale el ejemplo de la empresa?

3. Primera ley de la termodinámica

En las páginas previas te has dado cuenta de que la energía de un sistema se puede cambiar mediante transferencia térmica (q) o trabajo (w). En forma general, la relación entre energía interna, calor y trabajo se resume en la expresión:

$$\Delta U = q + w$$

Esta relación se conoce como la primera ley de la termodinámica, la que indica que los distintos tipos de energía se pueden convertir de uno en otro, pero jamás se puede crear ni destruir la energía. Esta ley corresponde a otra forma del principio de conservación de la energía.

La ecuación anterior revela que la energía interna de un sistema puede cambiar en una magnitud ΔU si hay una transferencia de calor (q) o si se realiza un trabajo (w) sobre él desde el exterior (entorno).

• Transferencia de energía

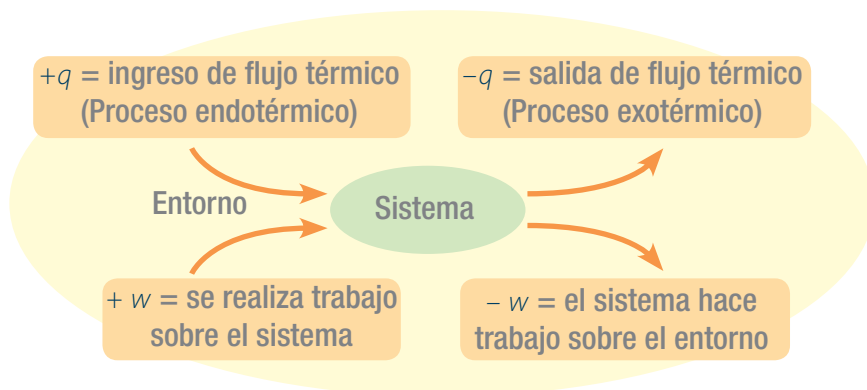
La variación de energía interna puede aumentar o disminuir, según sea el tipo de transferencia que se realice.

Así como en el ejemplo de la tarjeta del pase escolar, en un proceso termodinámico es fundamental tener un convenio de signos para la energía, el calor y el trabajo.

La magnitud de q indica la cantidad de flujo térmico y el signo de q indica la dirección en que se transfirió. A la magnitud del trabajo w también se le puede asignar signo para expresar si el sistema gana o pierde energía en una determinada operación. Desde luego, si no hay transferencia de calor y si no se realiza un trabajo, la energía interna no se modifica.

Cada vez que un sistema **absorbe energía** (aumento de ΔU), significa que desde el exterior (entorno) se transfirió energía en la forma de flujo térmico ($+q$) o se hizo un trabajo ($+w$) sobre el sistema.

Específicamente a los procesos de flujo térmico en que el sistema **absorbe energía** se les denomina **endotérmicos** y en aquellos en que se **libera energía**, **exotérmicos**.



Conceptos clave

- Endotérmico
- Exotérmico

Un ejemplo:

Considera que en tu pase escolar tienes un saldo de \$ 200. Después realizas 2 viajes y en ellos has gastado en total \$ 260.

$$\text{Saldo}(2) = \text{Saldo}(1) - \text{Gasto} = \$200 - \$260 = -\$60$$

A fin de poder seguir usando la tarjeta haces un depósito de \$1.000. Tu nuevo saldo es:

$$\text{Saldo}(3) = \text{Saldo}(2) + \text{Depósito} = -\$60 + \$1.000 = \$940$$

¿Qué es equivalente a la energía interna, al calor o al trabajo?

Relaciones de transferencia de energía como calor y trabajo entre un sistema y su entorno.

Para tener en cuenta

• Presión y trabajo

La presión (P) ejercida por una masa (m) en un cilindro o jeringa se puede determinar de la siguiente forma:

$$P = m \cdot g / A$$

Donde g es la aceleración gravitacional $9,8 \text{ m/s}^2$ y A es la sección o área de corte de la jeringa. Si la masa se expresa en kg y el área en m^2 , la unidad de presión es Pascal (Pa), en que:

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Si el trabajo se expresa en unidades $\text{atm} \cdot \text{L}$, se puede usar la conversión a Joule:

$$1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 101,3 \text{ J}$$

- El cambio de entalpía o calor de una reacción química corresponde a la energía térmica transferida entre un sistema y su entorno a presión constante.
- La entalpía se define por $H = U + PV$. Esta propiedad abarca la energía interna, más el aporte del volumen a una determinada presión.

Vocabulario

Trayectoria: es la secuencia de etapas realizadas entre el estado inicial y final de un proceso.

• Entalpía (H)

La mayor parte de los procesos donde hay transferencias de calor ocurre en sistemas abiertos en contacto con la atmósfera, la cual mantiene su presión constante. Así sucede en las plantas, en los animales y en el laboratorio.

El flujo de calor a presión constante, q_p , se le denomina cambio o variación de entalpía y se designa por ΔH . De este modo, en un sistema a presión constante, la primera ley se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H + w \\ \Delta U &= \Delta H - P\Delta V \end{aligned} \quad (\text{a presión constante})$$

A partir de lo anterior la variación de entalpía se escribe como:

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

Dado que la mayor parte de las reacciones químicas se efectúan a presión constante, es normal llamar a la **entalpía** como **calor del proceso**.

• Propiedades de trayectoria

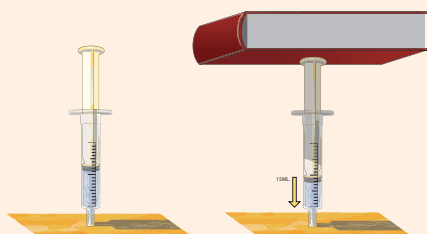
Las variaciones de energía interna (ΔU) o de entalpía (ΔH) dependen del estado inicial y final del proceso, es decir, son funciones de estado. El calor y el trabajo, como están ligados a procesos, dependen de la trayectoria o del camino realizado para ir de un estado al otro. Podría ocurrir que, con diferentes transferencias de calor o diferentes magnitudes de trabajo efectuado, el sistema gane o pierda la misma cantidad de energía interna. El trabajo y el calor no son propiedades de estado; son propiedades de trayectoria.

Actividad experimental: Efectuar trabajo y transferencia de calor



MATERIALES

- 1 jeringa plástica de 20 mL.
- 1 par de libros de tapas duras de masas diferentes.
- Balanza granataria.
- Recipiente u olla de 1 L.



Procedimiento:

a) Determinación del trabajo.

- Mide el diámetro interno de la jeringa y estima el área de corte (A).
- Coloca el émbolo de la jeringa, de tal manera que el volumen sea de unos 15 mL, y quema con un fósforo el extremo donde normalmente se coloca la aguja.
- Apoya la jeringa sobre la mesa y coloca sobre su émbolo el libro, de modo que se observe una disminución del volumen. Mide y anota el cambio de volumen.

- En una balanza determina la masa (m) del libro y calcula la presión (en atm) que ejerce el libro sobre el aire atrapado en la jeringa.
- Determina el trabajo hecho sobre el gas de la jeringa en unidad Joule.
- Repite la misma operación con otra masa diferente hasta determinar el trabajo efectuado sobre el gas.

b) Efecto del calor.

- Coloca agua caliente en el recipiente a una temperatura entre 60 y 70 °C.
- Hunde la jeringa en el agua de manera que se caliente.
- ¿Qué detectas? Interpreta lo observado en términos de la primera ley.

4. Termoquímica

• Procesos endo y exotérmicos

Identifica, ¿cuál de las siguientes situaciones podrías calificar como fenómenos termoquímicos? ¿Por qué?



Encendido de una vela.



Relámpago.



Erupción volcánica.

Actividad experimental: Calor de reacción



Procedimiento:

- Corta un trozo pequeño de la virutilla y mójala con agua. Estrújala y colócala en el fondo del tubo de ensayo. Inserta el termómetro y lee la temperatura a medida que pasa el tiempo.
- Repite la experiencia utilizando vinagre en vez de agua.
- Deja los trozos de virutilla sobre un papel y constata su apariencia después de unas horas.

- Coloca unos 5 mL de agua destilada en el tubo de ensayo y mide su temperatura. Luego, adiciona una pastilla de hidróxido de sodio.
 - Repite la experiencia anterior adicionando unos cristales de cloruro de amonio.
- Clasifica** las experiencias en función del efecto térmico.
 - Infiere**, ¿qué reacciones o qué procesos se produjeron en estos casos?

MATERIALES

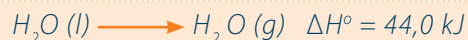
- 1 vaso de precipitado.
- 2 tubos de ensayo.
- Virutilla fina de hierro (limpia ollas).
- Termómetro.
- Agua, vinagre.
- Hidróxido de sodio y cloruro de amonio.

Habilidades y destrezas

- Identificar
- Clasificar
- Inferir

La termoquímica es un área de la termodinámica que estudia los cambios térmicos relacionados con procesos químicos y cambios en el **estado de agregación**.

La manera tradicional de representar un proceso termoquímico es mediante una **ecuación termoquímica** balanceada, que indica el estado de agregación de las sustancias participantes y su correspondiente variación de entalpía. Así, por ejemplo, la evaporación del agua se puede expresar de la siguiente manera:



Para tener en cuenta**Estado de agregación**

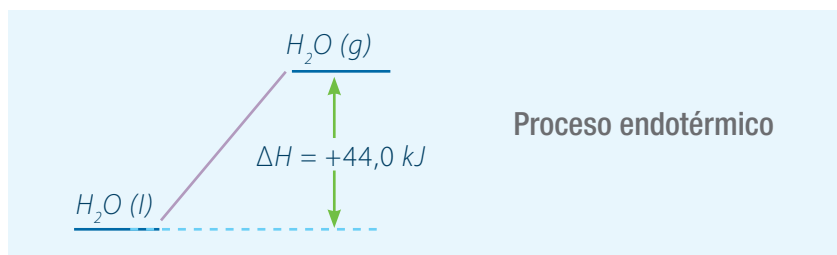
En termodinámica y química, se denomina fase a cada una de las partes macroscópicas de composición química y propiedades físicas homogéneas que forman el sistema. Es interesante distinguir entre fase y estado de agregación de la materia, por ejemplo, el grafito y el diamante son dos formas alotrópicas del carbono; son, por lo tanto, fases distintas, pero ambas pertenecen al mismo estado de agregación (sólido).

Vocabulario

Fases de las sustancias: la fase física se indica en un paréntesis junto a cada fórmula, siendo (g) para gas, (l) para líquido, (s) para sólido y (ac) cuando la especie química está disuelta en agua.

Proceso adiabático: es un cambio que ocurre en el interior de un sistema, sin intercambiar calor con el medio externo ($q = 0$). Si el sistema está rodeado de una pared adiabática, esta impide el flujo de calor, tanto hacia fuera como hacia adentro.

Pared adiabática: pared aislante de un sistema, que impide el flujo térmico.



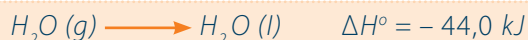
La ecuación incluye la variación de entalpía de 1 *mol* de agua a 25 °C a la presión de 1 *atm*. ¿Qué significa que ΔH° sea igual a +44,0 *kJ*?

¿Qué tipos de interacciones moleculares existen en el agua líquida que expliquen la variación de entalpía?

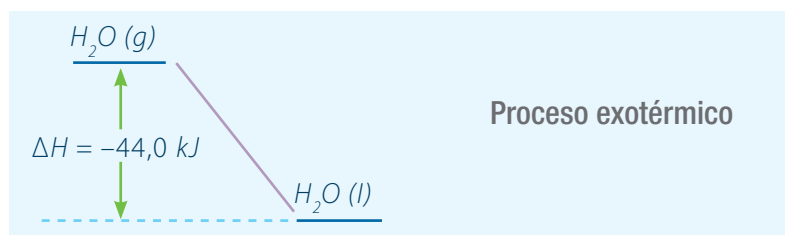
Cuando una transformación se realiza a otra temperatura, ΔH° varía poco. Por ejemplo, el mismo proceso requiere 40 *kJ* a 100 °C (temperatura de ebullición del agua).

La variación de entalpía depende de la cantidad de agua disponible. Si tuviéramos 5 *mol* de agua se necesitaría $5 \cdot 44$ *kJ* de energía térmica.

El proceso contrario a la evaporación es la condensación del agua. A 25 °C, la ecuación debe escribirse como:



En este caso se trata de un proceso exotérmico, es decir, el agua libera energía térmica.

**• Calorimetría**

Tanto en las reacciones químicas como en los cambios de fases, se observan transferencias de calor. Por ejemplo, en la combustión de carbón o madera claramente se detecta liberación de energía que se manifiesta mediante la elevación de la temperatura.

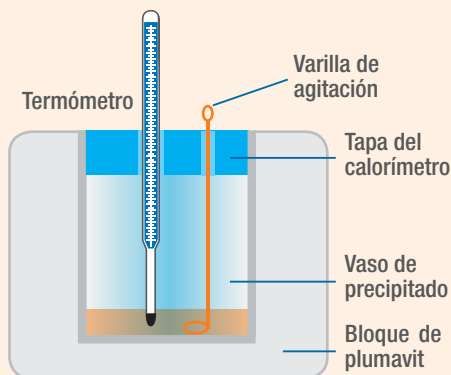
Experimentalmente se puede medir la cantidad de calor absorbida o liberada mediante el uso de un calorímetro, dispositivo cerrado que normalmente funciona de manera **adiabática**. Una aproximación a un calorímetro es un termo o un vaso rodeado de material aislante.

Actividad experimental: Confección de un calorímetro y medición de su capacidad calorífica



Procedimiento 1:

- Con el tip-top corta la parte central del bloque de plumavit de manera que el vaso quede ajustado.
- Luego, corta un trozo de plumavit que sirva de tapa. Rodéalo con cinta adhesiva para evitar el desmembramiento del material.
- Abre dos orificios separados entre sí, uno para el termómetro y el otro para la varilla de agitación.



MATERIALES

- 1 vaso de precipitado.
- 1 cubo de plumavit de 15 cm de arista.
- 1 cortacartón (tip-top).
- Cinta adhesiva.
- Termómetro.
- Varilla de agitación (alambre con protección plástica).
- Calorímetro.
- Balanza granataria.
- Agua fría y caliente.

Procedimiento 2:

- Coloca el calorímetro sobre la balanza y anota su masa.
- Adiciona aproximadamente 120 g de agua caliente, entre 60 y 80 °C, y anota la masa. Luego, mide la temperatura después que se estabilice.
- En un vaso coloca un máximo de 100 g de agua fría y mide su temperatura. Luego, adiciona el agua al calorímetro y determina la masa del conjunto.
- Espera que la mezcla alcance el equilibrio térmico y mide la temperatura final.
- Registra los datos en tu cuaderno en una tabla como la que aparece en esta página.
- Por diferencias estima las masas de agua caliente (m_1) y del agua fría (m_2).

- Considera que la capacidad calorífica del agua es 4,18 (J/g °C) y, además, que el sistema está aislado térmicamente (adiabático). La capacidad calorífica del calorímetro C_{cal} se puede determinar de:

$$C_{cal}(T_f - T_1) + 4,18 \cdot m_1 \cdot (T_f - T_1) + 4,18 \cdot m_2 \cdot (T_f - T_2) = 0$$

- Es conveniente repetir la experiencia unas tres veces y luego tomar el valor promedio para C_{cal} .
- g) Reflexiona, ¿por qué es necesario repetir la experiencia más de una vez? ¿Por qué la ecuación anterior es igual a cero?
- h) Identifica y analiza cada uno de los términos de la ecuación.

La capacidad calorífica del calorímetro es la cantidad de energía térmica que requiere todo el dispositivo, descontando el agua a los compuestos químicos agregados.

Habilidades y destrezas

- Reflexionar
- Analizar
- Calcular
- Identificar

MASAS DEL SISTEMA

Masa calorímetro	g
Masa calorímetro + agua caliente	g
Masa calorímetro + agua caliente y agua fría	g
Masa de agua caliente m_1	g
Masa de agua fría m_2	g

TEMPERATURAS

T_1	°C
T_2	°C
T_f	°C

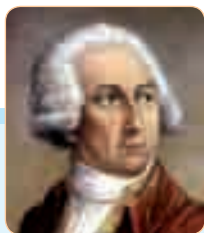
Concepto clave

- Estado estándar

Vocabulario

Estado estándar: es un medio de referencia en procesos termoquímicos. El estado estándar es el estado físico más estable de una sustancia bajo la presión de 1 atm a una determinada temperatura. De manera más rigurosa la presión debiera expresarse en bar, cuya equivalencia con atm es 1 bar = 0,987 atm.

Alótropos: diferentes formas de un elemento que existen en el mismo estado físico, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. ¿Qué otras formas alotrópicas pueden presentar el carbono, fósforo y oxígeno?



Antoine-Laurent de Lavoisier (1743 -1794). Químico francés. Se le considera el creador de la química moderna por sus detallados estudios sobre la oxidación de los cuerpos, el fenómeno de la respiración animal y su relación con los procesos de oxidación y análisis del aire. Utilizó la balanza para determinar las relaciones cuantitativas en las reacciones químicas, lo que le llevó a establecer su famosa Ley de conservación de la masa y la constancia de la energía en reacciones termoquímicas.

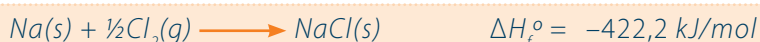
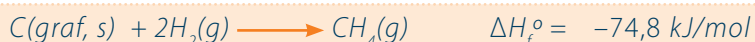
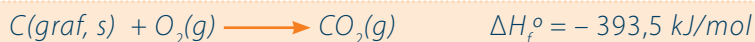
• Entalpía de formación estándar

La variación de entalpía de formación de una sustancia es el calor de reacción correspondiente a la formación de 1 mol de la sustancia a partir de sus elementos, en sus estados estándar. Así, en el **estado estándar**, definido a 25 °C y 1 atm, el oxígeno $O_2(g)$, es gaseoso, el aluminio $Al(s)$, es sólido, y el metanol $CH_3OH(l)$, es líquido.

Cuando una sustancia se presenta en la naturaleza en más de una forma **alotrópica**, se escoge la forma más estable.

Para el carbono es el grafito, $C(graf, s)$, para el fósforo es el llamado fósforo blanco, $P_4(bl, s)$, y para el oxígeno es $O_2(g)$.

Algunas reacciones de formación son:



Observa que cada sustancia se forma a partir de sus elementos en su estado estándar.

En la tabla de la página 33 se presentan entalpías de formación para algunas sustancias.

Convencionalmente, para todos los elementos que se encuentren en su estado estándar se asigna:

$$\Delta H_f^\circ = 0$$

• Estequiometría en reacciones termoquímicas

Ley de Lavoisier y Laplace

Cuando un proceso ocurre en una determinada dirección y bajo ciertas condiciones, es posible que se produzca el proceso contrario. La variación de entalpía para este último caso es la misma, pero de signo contrario.

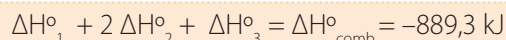
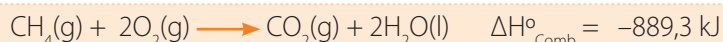
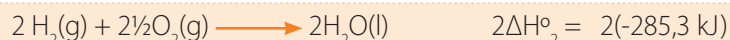
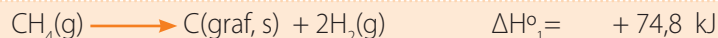


Esta ley es otra forma del principio de conservación de la energía, ya que al invertir un determinado proceso no debe haber un cambio en la cantidad de energía. Si se suman los dos procesos se obtiene $\Delta H^\circ = 0$

Ley de Hess

En muchas reacciones químicas es difícil el estudio termoquímico de manera experimental.

La ley de Hess permite evaluar el cambio de entalpía de este tipo de reacciones mediante la suma de ecuaciones conocidas, con sus respectivos cambios de entalpía. El siguiente ejemplo de la combustión del gas metano ilustra la aplicación de esta ley.



Mediante la adición de las tres ecuaciones y de sus correspondientes ΔH° se obtiene finalmente la variación de entalpía de la combustión del metano.

En las ecuaciones arriba expuestas:

¿Cuál ecuación de formación fue invertida?

¿Por qué es necesario multiplicar por 2 la ecuación de formación del agua?

Reconoce las especies que se cancelan, analiza las razones.

Concluye, ¿la reacción es endo o exotérmica?

La ley de Hess permite estimar el cambio de entalpía de innumerables reacciones, incluso de aquellas que no se producen o que son muy difíciles de controlar.

Ejercicio:

Determina la entalpía para la reacción $\text{C}(\text{graf, s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$

A partir de la combustión de carbono hasta CO_2 y de la reacción:



Germain Henri Hess (1802-1850). Químico y médico ruso nacido en Suiza. Investigando los trabajos realizados por Lavoisier y Laplace descubrió, en 1840, la ley que lleva su nombre, donde estableció que el cambio de calor que acompaña a una reacción química dependía únicamente de los estados inicial y final del sistema, y era independiente de todos los estados intermedios del mismo.

Para tener en cuenta

- Cuando se suman ecuaciones mediante la aplicación de la ley de Hess y se utilizan entalpías de formación en unidades **kJ/mol**, el resultado de la entalpía de la reacción omite la unidad **mol**, puesto que al sumar ecuaciones y ponderar por la cantidad de moles de cada una de ellas la unidad **mol** se cancela.
- Tipos de combustión
Si el carbono en la reacción de combustión se convierte totalmente en **CO₂**, se trata de una combustión completa. Cuando hay insuficiencia de oxígeno se forma una mezcla de **CO** y **CO₂**, lo que corresponde a una combustión incompleta.
- El super cero en ΔH°_f indica que el sistema químico se encuentra en su estado estándar. El **subíndice f** indica que se refiere a la entalpía de formación.



En la siguiente página web encontrarás algo más de reacciones endo y exotérmicas:

<http://www.creces.cl/new/index.asp?tc=1&nc=5&tit=&art=1176&pr=>



Pierre-Simon Laplace (1749-1827). Matemático francés que inventó y desarrolló la Transformada de Laplace y la Ecuación de Laplace. Trabajando con Lavoisier, estudió el calor específico y la combustión de diversas sustancias.

• Energía de enlace

¿Por qué en una reacción química se produce absorción o liberación de energía?

¿Sabes cuál es el origen del calor en reacciones químicas?

Ya sabes que una reacción química consiste en la transformación de reactivos en productos. Durante la reacción se rompen y se forman nuevos enlaces. La energía que mantiene un enlace entre dos átomos gaseosos se denomina energía de enlace (E_E) y siempre es positiva.

Para romper el enlace de la molécula AB es necesario aplicar la energía E_E .

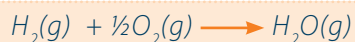


Cuando se forma el enlace entre los mismos átomos se libera la energía E_E .

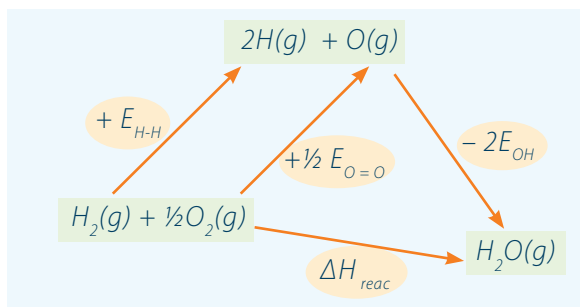


Si se conocen las energías de enlace para diferentes pares de átomos, es posible estimar el cambio de entalpía para una determinada reacción.

Por ejemplo, la reacción de formación del agua:



se puede representar mediante el siguiente esquema para determinar la entalpía de formación de 1 mol de agua gaseosa.



Primero se produce la ruptura de los enlaces en los reactivos formando átomos gaseosos, seguido de la formación de nuevos enlaces en el producto.

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = \text{Energías de ruptura de enlaces} - \text{Energías de formación de enlaces}$$

$$= (E_{H-H} + \frac{1}{2} E_{O=O}) - 2 E_{O-H}$$

Con datos de la tabla 1 de la página 33 se determina que:

$$= 436 \text{ kJ} + \frac{1}{2} 498 \text{ kJ} - 2 \cdot 463 \text{ kJ} = -241 \text{ kJ}$$

Por lo tanto la entalpía de formación del agua gaseosa es $\Delta H_f = -241 \text{ kJ/mol}$. Este es un valor muy cercano al valor experimental $241,82 \text{ kJ}$.

Si alguna de las especies es sólida, debería considerarse la energía de sublimación. Por ejemplo, para el carbono (grafito) la transformación de sólido a gas es 717 kJ/mol .

Ejercicio:

Determinación de entalpías de formación a partir de energías de enlace.

Para resolver las siguientes situaciones utiliza las tablas que se adjuntan.

1. **Determina** la entalpía de formación de $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{HF}(\text{g})$ y $\text{NH}_3(\text{g})$ a partir de sus elementos, haciendo uso de las energías de enlace. En la formación de CH_4 considerar: $\text{C}(\text{s}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) \quad \Delta H = 717 \text{ kJ/mol}$
2. **Compara** con los valores experimentales.
3. Sin realizar cálculos numéricos compara la complejidad molecular de los reactantes y de los productos en una reacción completa de un hidrocarburo, como el propano o de un alimento que contiene glucosa.
4. **Identifica**, ¿son reacciones endo o exotérmicas?
5. **Discute y concluye**, ¿de dónde obtienen energía los seres vivos?

Tabla 1. Energías de enlace (kJ/mol).

Enlaces simples

	H	C	N	O	F	Cl
Cl	431	330	201	205	255	243
F	569	439	272	184	159	
O	463	351	201	138		
N	389	293	159			
C	414	347				
H	436					

Enlaces múltiples

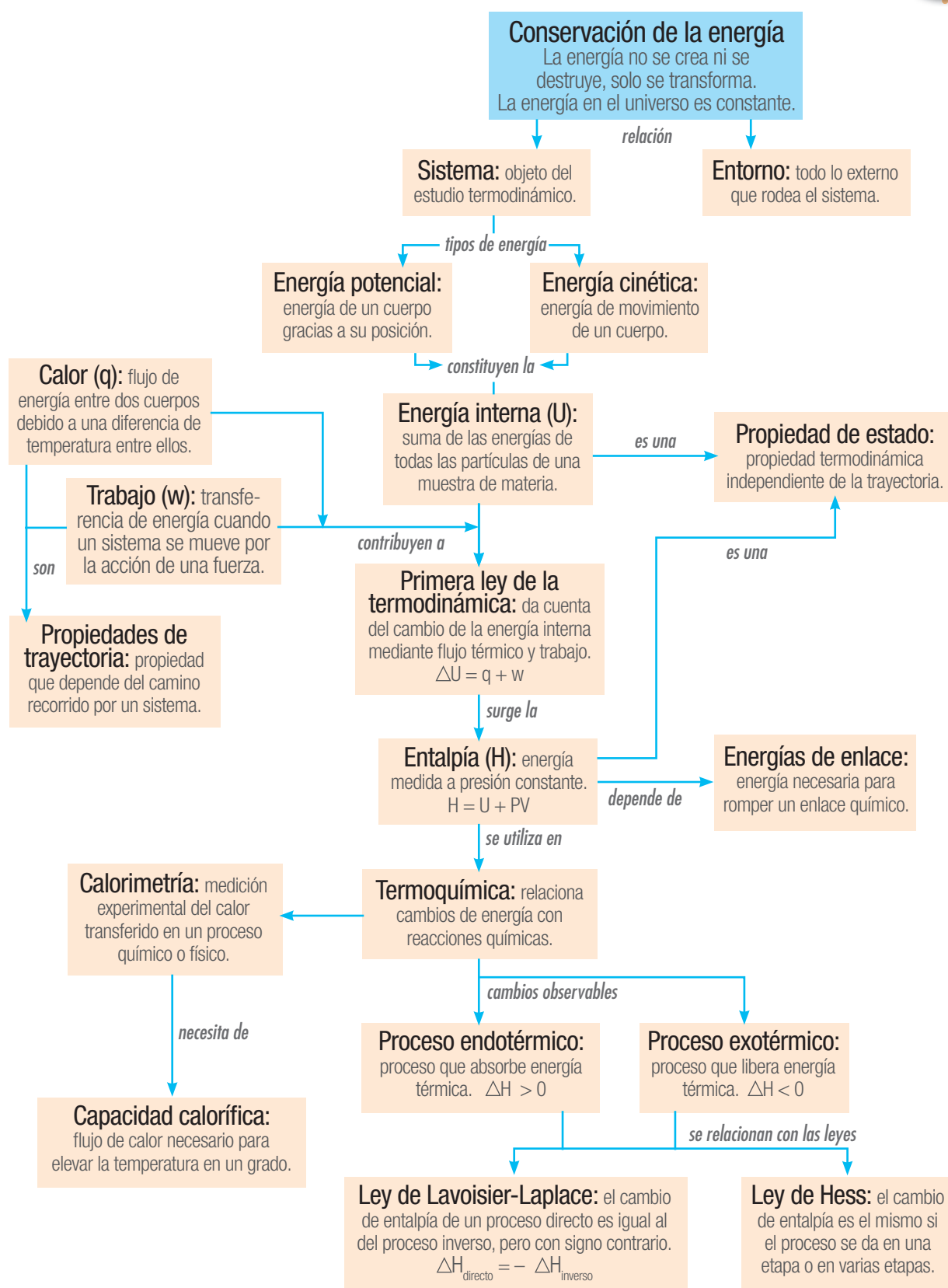
$\text{O} = \text{O}$ (en O_2)	498	$\text{N} = \text{N}$	418
$\text{C} = \text{O}$ (en CO_2)	803	$\text{N} \equiv \text{N}$	946
$\text{C} = \text{O}$ (en R_2CO)	745	$\text{C} = \text{N}$	615
$\text{C} \equiv \text{O}$	1075	$\text{C} \equiv \text{N}$	891
$\text{C} = \text{C}$	611		
$\text{C} \equiv \text{C}$	838		

Tabla 2. Propiedades termodinámicas estándar a 25 °C. ΔG° y S° se analizarán en los capítulos siguientes.

Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	S° (J/Kmol)
Al(s)	0	0	28,3
Ca(s)	0	0	41,6
CaCO ₃ (s)	-1206,9	-1128,8	92,9
CaO(s)	-635,1	-603,5	38,2
C(grafito)	0	0	5,69
C(diamante)	1,896	2,866	2,44
C(g)	715	669,6	158
CO(g)	-110,5	-137,2	197,5
CO ₂ (g)	-393,5	-394,4	213,7
CH ₄ (g)	-74,87	-50,81	186,1
C ₂ H ₆ (g)	-84,67	-32,89	229,5
C ₃ H ₈ (g)	-105	-24,5	269,9

	ΔH°	ΔG°	S°
C ₄ H ₁₀ (g)	-126	16,7	310,0
C ₆ H ₆ (l)	49,0	124,5	172,8
CH ₃ OH(g)	-201,2	-161,9	238,0
CH ₃ OH(l)	-238,6	-166,2	127,0
C ₂ H ₅ OH(g)	-235,1	-168,6	282,6
C ₂ H ₅ OH(l)	-277,6	-174,8	161,0
CH ₃ COOH(l)	-487	-392	160,0
Cl ₂ (g)	0	0	223,0
Cu(s)	0	0	33,1
F ₂ (g)	0	0	202,7
Fe(s)	0	0	27,3
Fe ₂ O ₃ (s)	-825,5	-743,6	87,4
H ₂ (g)	0	0	130,6

	ΔH°	ΔG°	S°
H ₂ O(g)	-241,8	-228,6	188,7
H ₂ O(l)	-285,8	-237,2	69,9
HI(g)	25,9	1,3	206,3
I ₂ (g)	62,2	19,4	260,6
N ₂ (g)	0	0	191,5
NO ₂ (g)	33,2	51,0	239,9
N ₂ O ₄ (g)	9,66	97,7	304,3
NH ₃ (g)	-45,9	-16,0	193,0
Na(s)	0	0,0	51,4
NaCl(s)	-411,1	-384,0	72,1
O ₂ (g)	0	0	205,0
SO ₂ (g)	-296,8	-300,2	248,1
SO ₃ (g)	-396,0	-371,0	256,7



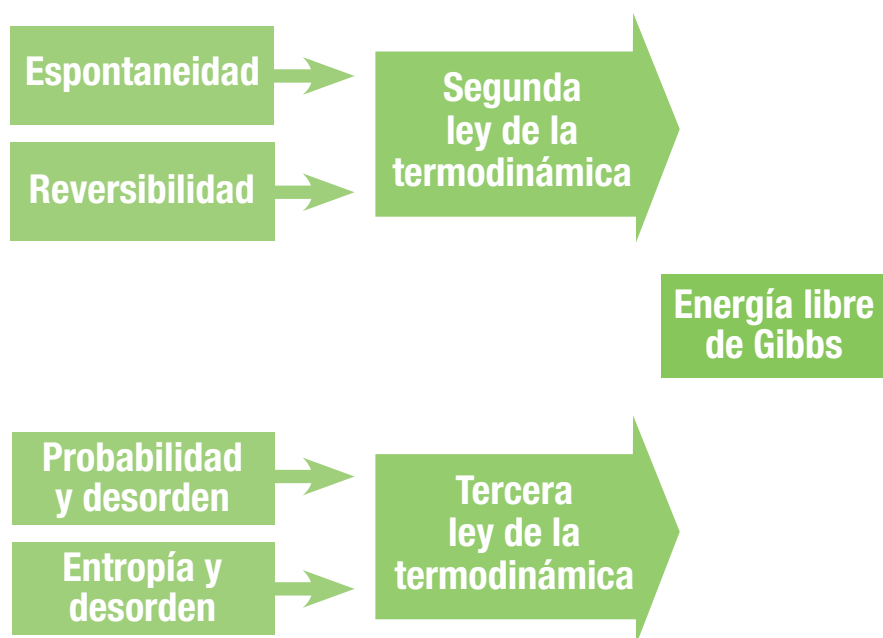
Evaluación del Capítulo

Responde en tu cuaderno las siguientes preguntas:

1. ¿Cuáles de los siguientes sistemas pueden ser considerados abiertos, cerrados o aislados?
 - a) Café en un termo.
 - b) Un reloj a pilas resistente al agua.
 - c) Una hormiga.
 - d) La Luna.
2. ¿Qué tipos de transformaciones de energía están en juego cuando un ave de rapiña en vuelo se lanza en picada en pos de la captura de un conejo que arranca?
3. Considera que tienes una lata cerrada que contiene solo aire y una pelota de fútbol inflada. Si a ambas se les propina un puntapié, ¿qué puedes decir sobre el trabajo?
4. Si te mojas una mano con unas gotas de perfume y la otra mano con la misma cantidad de agua, ¿cuál se evapora primero y por qué?
5. ¿Qué significa que una sustancia tenga un bajo o alto valor de capacidad calorífica en comparación con otra sustancia?
6. Interpreta las siguientes situaciones relacionadas con la primera ley de la termodinámica:
 - a) $q = -w$
 - b) $\Delta U = q$
 - c) $\Delta U = w$
7. Un calorímetro seco de capacidad calorífica $60 \text{ J/}^\circ\text{C}$ se encuentra internamente a $20,0^\circ\text{C}$. Al agregar 100 g de agua a $10,0^\circ\text{C}$, ¿a qué temperatura se alcanza el equilibrio térmico?
8. Considera la tabla 2 de la página 33 y determina la entalpía de reacción cuando un mol de propano se quema con suficiente oxígeno para producir dióxido de carbono y vapor de agua. ¿Cuál sería la entalpía de reacción, si la combustión fuera incompleta, formando monóxido de carbono en vez de dióxido de carbono?

2

La espontaneidad y la dirección de los procesos químicos



De manera natural sabemos que muchos procesos ocurren por sí solos, sin la acción de agentes externos. A estos se les llama procesos espontáneos. Sin embargo, hay otros procesos de interés, que no ocurren normalmente o les cuesta ocurrir. La termodinámica provee de una herramienta fundamental, la **entropía**, la que informa sobre la dirección, la espontaneidad o no espontaneidad de los procesos químicos.

Este Capítulo está destinado a que llegues a comprender los aspectos más básicos de la entropía, a través del estudio de la segunda y tercera ley de la termodinámica.

- ¿Has pensado alguna vez en la posibilidad de que se pudieran revertir en el tiempo todos los fenómenos o hechos que ocurren a diario?

Actividad exploratoria: El concepto de reversibilidad

Considera cada uno de los siguientes casos y analiza el cumplimiento de la primera ley. Señala en la dirección que ocurre el proceso y discute la posibilidad que la misma situación ocurra en el sentido contrario.

1. En básquetbol, el paso de la pelota por el cesto.



2. Crecimiento de una planta.



3. El quiebre de una copa de cristal.



4. Comportamiento durante el día y la noche de las flores como los girasoles.



5. La combustión de un fósforo.



6. En estos casos, fundamenta y discute las siguientes interrogantes:

- ¿Existe la posibilidad que mediante una acción externa se pueda revertir el suceso?
- ¿En qué situaciones, a pesar de la acción externa, es imposible revertir el proceso?
- En el caso que se revierta el proceso, ¿se llega al mismo objeto como si no hubiera pasado nada?
- Finalmente, formula tus propias conclusiones.

Habilidades y destrezas

- Comparar
- Inferir
- Analizar
- Predecir
- Discutir
- Concluir

1. Segunda ley de la termodinámica y la entropía

Actividad exploratoria: Vaporización del agua

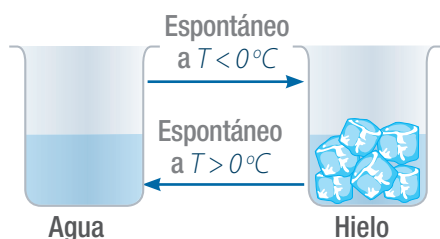
Habilidades y destrezas

- Analizar
- Discutir
- Predecir

a) Analiza qué pasa con el agua sobre y bajo $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, como también justo en $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo la presión sobre el sistema en 1 atm . Para la discusión, utiliza términos como: reversible, irreversible, espontáneo, no-espontáneo, equilibrio, entre otros.

b) **Predice**, ¿qué sucedería si la presión atmosférica o externa fuera menor o mayor que 1 atm ?

- Espontáneo
- No espontáneo
- Equilibrio
- Reversible



Vocabulario

Proceso espontáneo: es un proceso que ocurre de manera natural en una determinada dirección. Puede ocurrir lenta o rápidamente.

• Espontaneidad y reversibilidad

Considera en la siguiente descripción que la presión atmosférica se mantiene en 1 atm . Cuando en un vaso tienes agua y la colocas en un medio donde la temperatura es menor que $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, el agua se convierte en hielo. Si colocas el vaso con hielo en un lugar donde la temperatura es mayor que $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, en poco tiempo el hielo se funde y se convierte en agua.

Los dos cambios anteriores se producen en la medida que la temperatura externa se modifique. Una forma de describir la dirección de un proceso determinado es señalar si el proceso es espontáneo o no.

La congelación del agua es **espontánea** a temperaturas **inferiores a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$** y, por cierto, es **no-espontánea** a una temperatura **mayor que $0\text{ }^{\circ}\text{C}$** .

La fusión del hielo es espontánea a una temperatura mayor que $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y no espontánea a una temperatura bajo $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Cuál de estos procesos es endotérmico y cuál exotérmico?

En los casos descritos, los cambios dependen fuertemente de la temperatura en que se encuentra el sistema. Esta aparente reversibilidad no sería posible a cualquier temperatura.

Si los cambios anteriores ocurren sobre y bajo $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ¿qué sucede específicamente cuando la presión es de 1 atm y la temperatura está fija en $0\text{ }^{\circ}\text{C}$? A esta temperatura las dos fases se interconvierten con la misma rapidez, es decir,

$$\text{Rapidez de congelación} = \text{Rapidez de fusión}$$

En otras palabras, no hay preferencia o espontaneidad en ninguna dirección en particular. En esta situación el sistema está **en equilibrio** y se trata de un **proceso reversible**.

@ En la red

En la siguiente página puedes encontrar algo más sobre entropía:
http://www.cec.uchile.cl/~roroman/pag_2/entropia.htm

• Reactividad: ¿por qué ocurren los procesos?

Con lo expuesto anteriormente te has dado cuenta que los procesos que ocurren en una determinada dirección son espontáneos o irreversibles. Sin embargo, con esto no explicamos por qué suceden. El principio básico de una reacción química es la formación de una sustancia diferente a los reactivos. En forma genérica se habla de reactividad para describir la capacidad que tienen los reactivos para transformarse en productos.

Se ha observado que en una gran cantidad de procesos exotérmicos, como la combustión del gas natural, está favorecida la formación de los productos. En principio alguien podría establecer que “todos los procesos exotérmicos son espontáneos”. Sin embargo, tú conoces lo que es la evaporación de un líquido. La evaporación ocurre espontáneamente a una determinada temperatura, pero es endotérmica, o sea, necesita energía para que ocurra.

De modo que el conocimiento de la variación de entalpía de un proceso da cuenta de la energía térmica absorbida o liberada, pero no es un buen índice para predecir la espontaneidad. Es necesario que exista otra función termodinámica que dé cuenta de la espontaneidad de un proceso.

Vocabulario

Reactividad: es la capacidad de un átomo, o conjunto de átomos (moléculas, iones o radicales), para combinarse químicamente con otros.

Conceptos clave

- Probabilidad
- Desorden

• Probabilidad y desorden

Actividad exploratoria: Probabilidad y desorden

Considera que tienes un sistema como el de la figura. En el Estado 1 tienes gas atrapado en el balón de la izquierda y vacío en el balón de la derecha. Luego, abres la llave de paso alcanzándose el Estado 2.

- Observa**, ¿cuál estado te parece más desordenado?
- Predice**, ¿cuál de los dos estados es más probable?
- Infiere**, ¿en cuál estado las moléculas tienen mayor movilidad?

d) **Evalúa**, ¿qué posibilidad existe de que, sin ninguna acción externa, todas las moléculas se concentren solo en un balón como en el Estado 1?

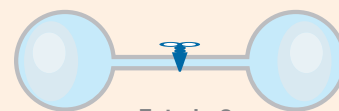
e) Piensa ahora en tu dormitorio, ¿qué es más fácil, ordenarlo o desordenarlo?

f) A la luz de la evidencia **discute** y **concluye**:

- En general, ¿qué es más natural el orden o el desorden?
- ¿El desorden coincide con lo más o menos probable?



Estado 1



Estado 2

Habilidades y destrezas

- Calcular
- Predecir
- Ordenar
- Estimar
- Discutir
- Concluir

Supón que tienes un mazo de naipes ordenados por pinta y numéricamente. Luego, barajas el naipe varias veces y observas cómo ha cambiado el orden inicial. Si continúas barajando el naipe, ¿cuál será la probabilidad de recuperar el orden inicial? No se necesita pensar mucho para concluir que es muy poco probable.

Con un naipe de 52 cartas son posibles 10^{68} ordenaciones diferentes y cada una de ellas tiene la misma **probabilidad** de producirse. El orden perfecto de las cartas solo es una de las posibles ordenaciones. Entre todas las alternativas de distribución hay más arreglos **desordenados**.

• Entropía y desorden

En termodinámica existe una propiedad de estado, la **entropía** (S), que da cuenta del desorden de un sistema. Cuanto más desordenado o aleatorio es un sistema, más crece la entropía.

Actividad de indagación: Número de distribuciones

Habilidades y destrezas

- Observar
- Predecir
- Inferir
- Evaluar
- Discutir
- Concluir

- Imagina que tienes 3 cajas y una bolita. ¿De cuántas maneras podrías colocar la bolita en las cajas?
 - Repite el ejercicio con las mismas 3 cajas, pero con 2 bolitas y luego con 3 bolitas.
- Calcula** el número de alternativas de distribución posibles de las 3 cajas.
 - Predice**, ¿cuál sería tu respuesta, en cuanto al número de distribuciones, si dispones de más cajas y más bolitas?
 - Ordena** los casos en el orden creciente de distribuciones. ¿Cuáles de estas distribuciones debieran tener mayor o menor entropía?

Cuando se funde una sustancia y se transforma en líquido y luego este se transforma en gas, se transita de lo más ordenado a lo más desordenado, lo que permite concluir una estrecha relación con la entropía.

Sólido	→	Líquido	→	Gas
Más orden				Menos orden
Menor entropía				Mayor entropía

Si disuelves azúcar en agua puedes aseverar lo siguiente:

Azúcar(s) + agua(l)	→	Disolución de azúcar
Más orden		Menos orden
Menor entropía		Mayor entropía

Cuando se disuelve un gas en un líquido como el agua se puede interpretar como:

Gas + agua	→	disolución del gas
Menos orden		más orden
Mayor entropía		menor entropía

La entropía puede parecer como algo abstracto, pero tiene mucha importancia en diferentes ámbitos del conocimiento, por ejemplo, en la química.

Termodinámicamente, un cambio de entropía se define por:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

donde q es el calor transferido en un sistema a la temperatura T en grados Kelvin.

Esta definición es muy simple, pero tiene una enorme trascendencia en la ciencia.



Lutwig Boltzmann (1844-1906). Matemático austríaco que interpretó la entropía en términos de la probabilidad W en su famosa fórmula: $S = k \ln W$, donde k es una constante universal que lleva su nombre. W representa a las diferentes maneras de acomodar átomos y moléculas en escala de nanoestados.

Para tener en cuenta

Cada vez que un sistema se desordena pasa a estados caóticos o más dispersos, los que se caracterizan, porque otorgan al sistema mayores posibilidades de distribuirse en el volumen que disponen.

• Entropía en un proceso irreversible o espontáneo

Considera dos cuerpos aislados a las temperaturas T_A y T_B , donde $T_A > T_B$. Luego, se acercan, entran en contacto por unos pocos segundos y posteriormente se separan, sin alterar sus respectivas temperaturas (ver figura a la derecha).

Ambos cuerpos configuran un universo, en que uno es el sistema y el otro el entorno.

Durante el contacto se produjo un flujo de calor (q) de A a B , que no altera significativamente la temperatura de los dos cuerpos ni el volumen de ellos, de modo que no hay un trabajo efectivo. Desde el punto de vista de la primera ley, el cuerpo A , más caliente, cedió energía al cuerpo B , más frío. Luego,

$$\Delta U_A = -q \quad (\text{A cedió energía})$$

$$\Delta U_B = +q \quad (\text{B ganó energía})$$

Se cumple que $\Delta U_A + \Delta U_B = 0$ (conservación de la energía).

¿Qué sucede con la entropía?

Para el cuerpo A , el cambio de entropía es: $\Delta S_A = \frac{-q}{T_A}$

Y para el cuerpo B es: $\Delta S_B = \frac{q}{T_B}$

Para el sistema de los dos cuerpos la variación de entropía total es la suma de ellos:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

Lo mismo se puede escribir como:

$$\Delta S = -\frac{q}{T_A} + \frac{q}{T_B} = \frac{q}{T_B} - \frac{q}{T_A}$$

El signo negativo de q revela que el cuerpo A cedió energía al cuerpo B .

En vista que $T_A > T_B$, se cumple que:

$$\frac{q}{T_B} > \frac{q}{T_A}$$

Finalmente se concluye que:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B > 0$$

En otras palabras, creció la entropía.

Cada vez que el calor fluye de un cuerpo caliente a uno más frío, la energía total no cambia, pero la entropía total aumenta.

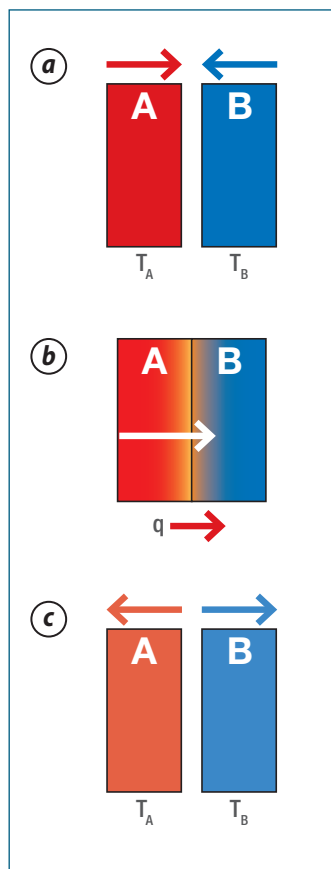
Esta es la característica fundamental de un **proceso irreversible o espontáneo**.

¿Cómo cambia la entropía en la interconversión agua-hielo?

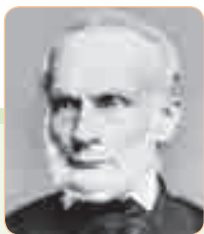
La interconversión espontánea del agua en hielo o a la inversa, estudiada en la página 40, ocurre si las temperaturas están sobre y bajo 0°C . En ambas situaciones los procesos son **irreversibles** y la **entropía total** aumenta. Para que ambos cambios ocurran se requiere de un entorno que enfríe o caliente el sistema. El sistema con su entorno constituyen un universo, el que aumenta su entropía por efecto de los cambios espontáneos.

Conceptos clave

- Proceso irreversible
- Entropía



Dos cuerpos a diferentes temperaturas se ponen en contacto por un breve tiempo, sin cambiar significativamente sus respectivas temperaturas.



Rudolf Clausius (1822-1888). Físico alemán que en 1850 propuso la segunda ley de la termodinámica como la imposibilidad de flujo espontáneo de calor de un cuerpo frío a otro caliente, sin la aplicación de un trabajo externo. En 1865 introdujo el término entropía como una medida de la dispersión de la energía.

¿Qué cambios deben operar en el hielo o el agua y su entorno para que la entropía aumente?

a) Entorno bajo 0 °C: agua → hielo

$$\Delta S_{\text{sistema}} = S_{\text{hielo}} - S_{\text{agua}} < 0 \quad (\text{¡es negativo!})$$

Para que ocurra el proceso, $\Delta S_{\text{entorno}}$ debe ser positivo y superar el valor negativo de $\Delta S_{\text{sistema}}$.

Por ejemplo, si el agua (sistema) está a 3 °C (276 K) y se sumerge en un medio (entorno) que está a -3 °C (270 K), en el proceso espontáneo el agua cede calor (-q) y el entorno lo recibe (+q) del sistema. Las correspondientes entropías son:

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{+q}{270} \quad ; \quad \Delta S_{\text{sistema}} = \frac{-q}{276}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{entorno}} + \Delta S_{\text{sistema}} = +q \left(\frac{1}{270} - \frac{1}{276} \right) > 0$$

Por efecto de la congelación el universo aumentó la entropía.

b) Entorno sobre 0 °C: hielo → agua

$$\Delta S_{\text{sistema}} = S_{\text{agua}} - S_{\text{hielo}} > 0 \quad (\text{¡es positivo!})$$

Actividad indagatoria: Cambio de entropía en la naturaleza

Habilidades y destrezas

- Asignar variables
- Hipotetizar
- Discutir
- Aplicar

- a) Asigna temperaturas al entorno y al hielo e intenta explicar que en el caso b) anterior también $\Delta S_{\text{universo}} > 0$.
- b) Debate en tu curso en términos de

variaciones de entropía acerca de:

- El calentamiento global de la Tierra.
- La teoría del Big Bang (gran explosión del Universo).

• Entropía en un proceso reversible: equilibrio

Cuando el agua, bajo la presión de 1 atm, está justo en 0 °C el agua y el hielo se interconvierten **reversiblemente**. El agua y el hielo se encuentran en **equilibrio**.

agua ↔ hielo

Como no hay preferencia en ninguna de las dos direcciones, la entropía del Universo no cambia, es decir,

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{entorno}} + \Delta S_{\text{sistema}} = 0$$

• Definiendo la segunda ley de la termodinámica

Actividad indagatoria: Comparación de entropías

- a) Usa la tabla 2 de la página 33 y establece algunas correlaciones cualitativas para la entropía, **comparando**:
 - Sustancias gaseosas, líquidas y sólidas.
 - Propano y dióxido de carbono, que tienen la misma masa.
- Una misma sustancia que se encuentre bajo más de una forma física.
- b) Considera la estructura de las moléculas. ¿A qué atribuyes las diferencias observadas?

Habilidades y destrezas

- Relacionar
- Comparar
- Analizar
- Concluir

El ejemplo del agua y el hielo es muy ilustrativo para comprender la segunda ley de la termodinámica, lo que indica que:

En un proceso espontáneo la entropía del universo aumenta y en procesos de equilibrio se mantiene constante.

En procesos espontáneos no hay limitaciones para $\Delta S_{\text{sistema}}$ o $\Delta S_{\text{entorno}}$. Uno de ellos es positivo y el otro negativo, y la suma de ambos siempre es positiva.

En el equilibrio $\Delta S_{\text{sistema}}$ y $\Delta S_{\text{entorno}}$ son iguales, pero de signo contrario, de manera que $\Delta S_{\text{universo}} = 0$.

¿Qué sucede si $\Delta S_{\text{universo}}$ es negativo? Si a través del cálculo se establece que la variación del Universo es negativa, significa que se trata de un proceso no espontáneo, o sea, que no ocurre.

• Entropía

Te has dado cuenta de que existe una estrecha relación entre la entropía y el desorden molecular. ¿Qué puede suceder si se baja la temperatura en un sistema químico? La respuesta inmediata es que debe disminuir el desorden. Si el sistema químico es un gas, al reducir significativamente la temperatura el sistema condensará y luego congelará, reduciendo al mínimo sus movimientos y, por lo tanto, la entropía del sistema debe disminuir. La tercera ley toma en cuenta este aspecto y lleva el sistema molecular a la máxima ordenación: un cristal perfecto.

La entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero en el cero absoluto de temperatura.

Esta ley otorga a las sustancias valores absolutos de la entropía a una temperatura dada. En la tabla 2 de la página 33 se incluyen valores de entropía a 25 °C y a la presión de 1 atm. Se informan como S° en unidades $J/K \text{ mol}$.

• Equilibrio en la vaporización y fusión

Si se mantienen la temperatura y la presión constante, q corresponde a la variación de entalpía ΔH , entonces:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Tanto la fusión como la vaporización de un líquido ocurren a P y T constantes. Por ejemplo, para vaporizar 1 mol de agua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (373 K) bajo la presión de 1 atm se requieren $40,6\text{ kJ}$. Por lo tanto, el cambio de entropía es:

$$\Delta S_{vap} = \frac{40600\text{ J/mol}}{373\text{ K}} = 109\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Actividad indagatoria: Determinación de la variación de entropía de fusión del hielo

MATERIALES

- El calorímetro construido en la actividad de la página 29.
- Agua caliente y cubos de hielo.
- Balanza granataria.

Habilidades y destrezas

- Calcular
- Comparar
- Estimar
- Concluir

Procedimiento:

- Diseña previamente todas las etapas y mediciones que debes ejecutar hasta la determinación de la entalpía de fusión del hielo.
 - Las mediciones son similares a las efectuadas en la calibración del calorímetro.
 - Inicialmente debes considerar agua entre 50 y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego, adicionar 2 ó 3 cubos de hielo.
- Considera que el hielo inicialmente está a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una vez que se funde, el agua resultante se calienta hasta la temperatura final de equilibrio.
 - Determina la entalpía de fusión, por gramo y por mol, del hielo y luego estima su cambio de entropía.
 - Concluye, ¿cómo es comparativamente $\Delta S_{\text{fusión}}$ con ΔS_{vap} ?
 - En la tabla de datos termodinámicos de la página 33 se encuentran valores de entropía para algunos elementos y compuestos químicos.

• Variación de entropía en una reacción química

Se estima de manera similar a la variación de entalpía, es decir:

$\Delta S_{\text{reacción}} = (\text{suma de las entropías de los productos}) - (\text{suma de las entropías de los reactantes})$

Para la combustión del propano C_3H_8 :



La variación de entropía a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ es:

$$\Delta S = [3S^{\circ}(CO_2) + 4S^{\circ}(H_2O)] - [S^{\circ}(C_3H_8) + 5S^{\circ}(O_2)]$$

$$\Delta S = [(3\text{ mol} \cdot 213,7\text{ J/K mol}) + (4\text{ mol} \cdot 69,9\text{ J/K mol})] - [(1\text{ mol} \cdot 269,9\text{ J/K mol}) + (5\text{ mol} \cdot 205,0\text{ J/K mol})] = -374,2\text{ J/K}$$

Observa que la variación de entropía es negativa y que cada entropía está multiplicada por el respectivo coeficiente de la ecuación balanceada. ¿Cuál es el resultado, si consideras el agua en forma gaseosa? ¿Cómo explicas el cambio?

• Predicción del cambio de entropía

Si conoces el estado físico de cada sustancia participante en una reacción, puedes predecir si se trata de un cambio positivo o negativo.

a) Por ejemplo, en la siguiente reacción:

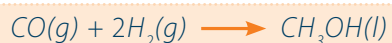


Un sólido da origen a otro sólido de baja entropía, pero se produce un gas lo que hace suponer un aumento de entropía. Efectivamente el cambio es:

$$\Delta S = +550 \text{ J/K}$$

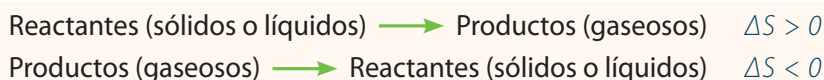
Usa la tabla 2 de la página 33 y confirma este valor.

b) En la reacción:



Dos gases dan origen a una sustancia líquida, luego se espera una disminución de la entropía de reactantes al producto. A partir de los datos de la tabla 2 (página 33), se obtiene $\Delta S = -332 \text{ J/K}$.

Las variaciones de entropías son consecuentes con las tendencias generales:



2. Energía libre de Gibbs

De acuerdo con la segunda ley, para saber si un proceso químico es espontáneo debes estimar la entropía del sistema y de su entorno. Esto implica una dificultad, porque cada vez que estudias un sistema estás preocupado de lo que ocurre en el sistema y no en lo que sucede en su entorno.

Considera que tu sistema es una reacción química que ocurre a presión constante y libera la energía $\Delta H_{\text{sistema}}$. Esta energía la recibe el entorno y, por lo tanto, según la primera ley:

$$\Delta H_{\text{entorno}} = -\Delta H_{\text{sistema}}$$

Si el sistema y su entorno están a la misma temperatura se cumple que:

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{\Delta H_{\text{entorno}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Al sustituir esta ecuación en:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

Para tener en cuenta

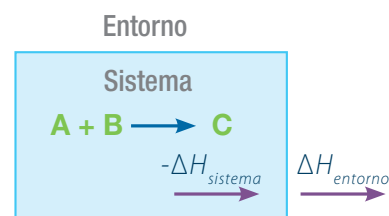
- La **energía libre** de Gibbs G , se define por:

$$G = H - TS$$

ΔG es la energía realmente disponible para realizar un trabajo.

- Diferencia entre ΔG y ΔG° :**

ΔG representa el cambio de energía libre a cualquier presión y temperatura. ΔG° es el cambio de energía libre estándar a la presión de 1 atm y una determinada temperatura.



Para tener en cuenta

- Cada vez que ocurre un determinado proceso, la variación de energía libre G disminuye.
- Observa en la tabla de la página 33 que la entalpía y la energía libre se expresan en unidades kJ/mol , mientras que la entropía en J/K mol .

El miembro derecho de la ecuación solo queda en función del sistema y la temperatura.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Reordenando esta ecuación resulta:

$$T\Delta S_{\text{universo}} = -[\Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}]$$

Cuando ocurre un **proceso espontáneo** $T\Delta S_{\text{universo}} > 0$. Lo anterior implica a su vez que:

$$\Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} < 0$$

El término de la izquierda se define como variación de energía libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

Como todo ocurre en el sistema se omite el subíndice:

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

El término $T\Delta S$ representa el desorden del sistema cuando ocurre el cambio. Es una energía que no es aprovechable por el sistema y por ello se resta a ΔH . Luego, ΔG es lo que queda de energía disponible para efectuar un trabajo.

Lo más importante es que ΔG está relacionada con la espontaneidad de un proceso. Hay tres alternativas a presión y temperatura constantes:

$\Delta G < 0$	proceso espontáneo (¡ocurre!).
$\Delta G > 0$	proceso no espontáneo (¡no ocurre!).
$\Delta G = 0$	estado de equilibrio, donde $\Delta H = T\Delta S$

El conocimiento de ΔG en una reacción química es una de las herramientas termodinámicas más importantes para establecer criterios de reactividad en procesos químicos.

• Predicción de la espontaneidad de un proceso

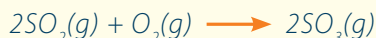
Para un determinado proceso los signos de ΔH y ΔS pueden determinar si el proceso va a ocurrir o no. La siguiente tabla permite varias alternativas de análisis.

Tabla 3. Predicción de la espontaneidad de un proceso.

ΔH	$T\Delta S$	ΔG	Proceso
–	+	–	Espontáneo a cualquier temperatura
+	–	+	No espontáneo a cualquier temperatura
+	+	+	No espontáneo a baja temperatura
		–	Espontáneo a alta temperatura
–	–	+	No espontáneo a alta temperatura
		–	Espontáneo a baja temperatura

Ejercicio:

La siguiente reacción forma parte de la lluvia ácida.



Investiga si es posible la reacción a 25 °C (298 K) y a 827 °C (1100 K) y luego averigua, ¿a partir de qué temperatura la reacción es no espontánea?

Respuesta:

- A partir de los valores de ΔH°_f y S° de la tabla (página 33) se determinan las variaciones de entalpía y entropía para la reacción.

$$\Delta H^\circ_{\text{reacc}} = (2\Delta H^\circ_{\text{SO}_3}) - (2\Delta H^\circ_{\text{SO}_2} + \Delta H^\circ_{\text{O}_2})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacc}} = 2(-396,0) - [2(-296,8) + 0] = -198,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacc}} = 2(256,7) - [2(248,1) + 205,0] = -187,8 \text{ J/K}$$

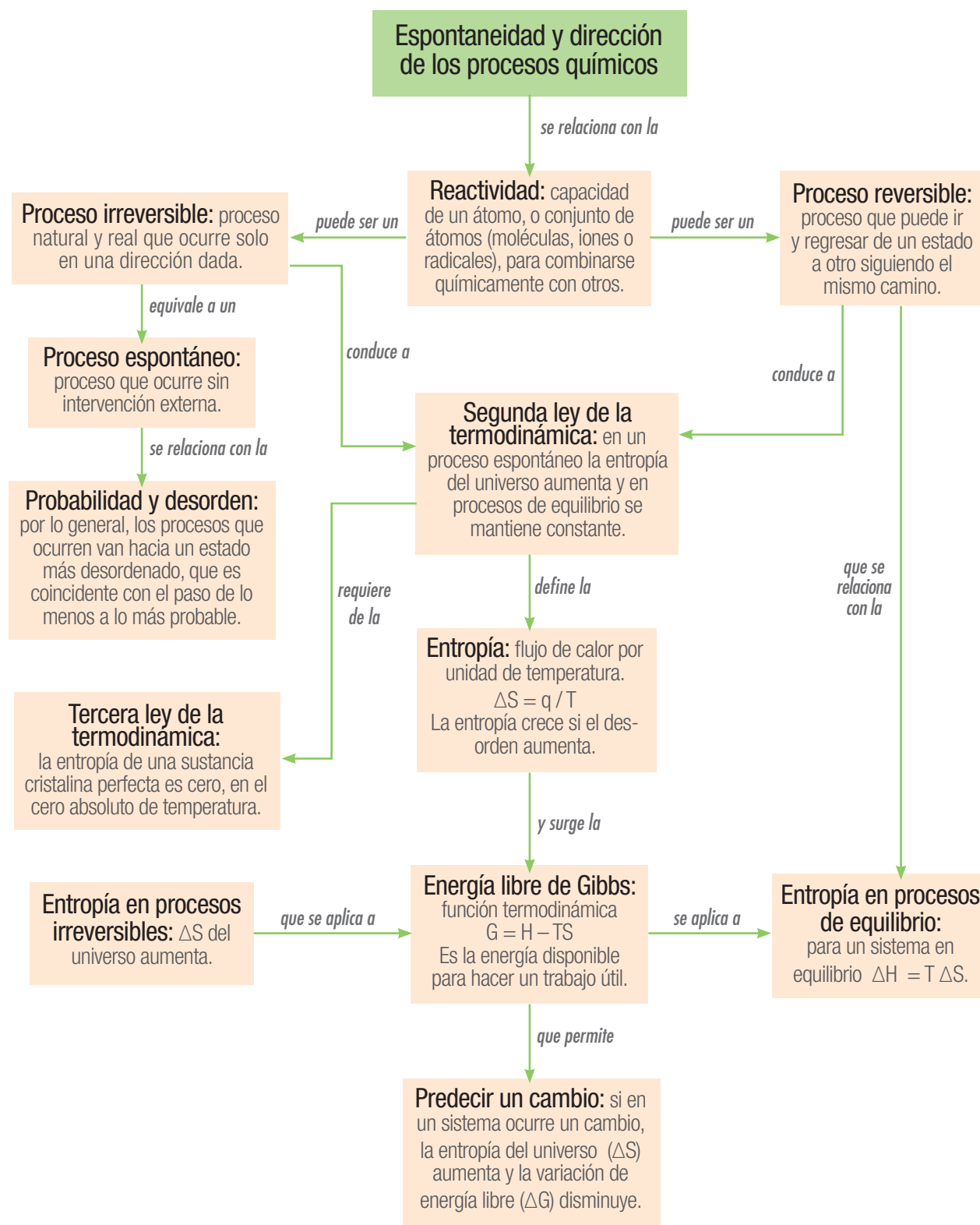
- Considera la tabla anterior y predice a qué temperatura la reacción es espontánea, lo que se confirma con el siguiente cálculo.

$$\Delta G^\circ_{\text{reacc}} = \Delta H^\circ_{\text{reacc}} - T \Delta S^\circ_{\text{reacc}}$$

- A una temperatura (T) esta variación en kJ (kiloJoule) es:

$$\Delta G^\circ_{\text{reacc}}(T) = -198,4 - T(-0,1878)$$

- A 25 °C el cambio de energía libre es –142,2 kJ, en cambio a 827 °C el resultado es + 8,18 kJ.
- A 25 °C la reacción es espontánea, pero a 827 °C la reacción no es posible.



Evaluación del Capítulo

Responde en tu cuaderno las siguientes preguntas:

1. En torno a una mesa cuadrada hay cuatro sillas. Primero se sienta una persona, luego, dos, tres y cuatro personas. ¿De cuántas maneras se pueden sentar las personas en cada caso?
2. Predice el signo del cambio de la entropía en los siguientes procesos:
 - a) $\text{NaNO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{agua}} \text{NaNO}_3(\text{ac})$
 - b) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - c) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})(50\text{ }^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})(20\text{ }^\circ\text{C})$
 - d) $\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$
3. ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos?
 - a) Disolución de azúcar en el agua.
 - b) El vapor de agua se deposita en los vidrios de la ventana.
 - c) Una gota de tinta se disuelve en el agua.
 - d) Difusión de un perfume.
4. ¿Cómo expresarías termodinámicamente la siguiente situación hipotética?
"Los gases que salen por el tubo de escape de un automóvil de pronto retornan al interior del tubo".
5. El punto de ebullición del metanol es 65°C a 1 atm de presión. Supón que estás calentando continuamente un determinado volumen de metanol en un sistema cerrado. Considera las alternativas a), b) y c) siguientes y declara si en ese estado el proceso es endo- o exotérmico y si hay espontaneidad o equilibrio.
El calentamiento alcanza una temperatura
 - a) bajo el punto de ebullición.
 - b) exactamente en el punto de ebullición.
 - c) sobre el punto de ebullición.
6. Considera la siguiente reacción utilizada en la fabricación del cemento.
$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
Consulta la tabla de la página 33 y determina:
 - a) Si la reacción es endo o exotérmica.
 - b) La espontaneidad a $25\text{ }^\circ\text{C}$.
 - c) La temperatura a la cual se produce el cambio de espontánea a no espontánea.
7. Consulta la tabla 2 (página 33) y determina: ΔH° , ΔS° y ΔG° para las siguientes reacciones químicas a $25\text{ }^\circ\text{C}$.
$$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$$
$$\text{Na}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{s})$$
$$\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$$
¿Cuál o cuáles reacciones son posibles?

Equilibrio químico



Muchas de las reacciones que se producen en la naturaleza son irreversibles. Una reacción irreversible es aquella en que los reactantes se transforman en productos, sin que estos reaccionen entre sí para restituir a los reactantes. Estas reacciones se desarrollan hasta que, por lo menos, uno de los reactantes se consume totalmente.

Sin embargo, hay una gran cantidad de reacciones en que los productos, en la medida que se van formando, reaccionan entre sí regenerando los reactantes originales. Este es un proceso dinámico y reversible que conduce a un estado de equilibrio químico. En este Capítulo estudiarás este tipo de reacciones.

¿Puede completarse una reacción cuando se consume totalmente, a lo menos, uno de los reactantes?

¿En qué extensión puede proceder una reacción química?

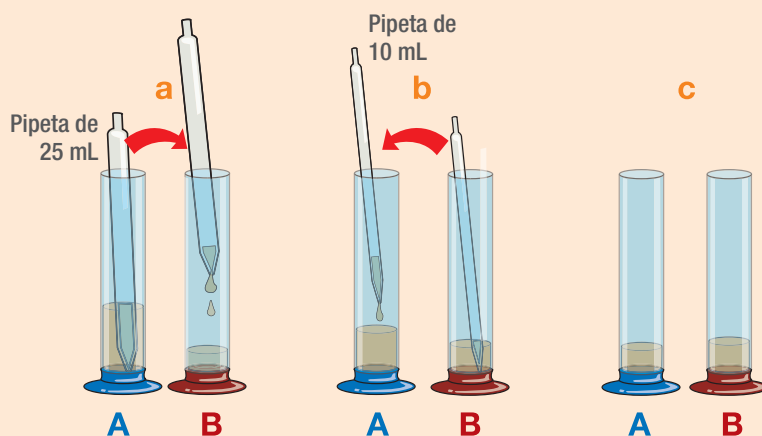
¿Podría ocurrir que en la reacción no se produjera o no hubiese algo visible o detectable?

¿En qué proporciones podrían coexistir los reactantes y los productos?

Actividad exploratoria: Un símil de equilibrio

Procedimiento:

1. Designa una probeta con la letra A y la otra, con la letra B. Coloca 50 mL de agua coloreada en la probeta A. La probeta B se deja inicialmente vacía.
2. Introduce la pipeta de 25 mL en la probeta A hasta que el vástago toque el fondo de la probeta. Espera que los niveles se igualen. Tapa con un dedo la boca superior de la pipeta y transfiere el líquido de la pipeta a la probeta B. Después de la transferencia anota los volúmenes que quedan en las probetas A y B.
3. Introduce la pipeta de 10 mL en la probeta B. Espera que los niveles se igualen. Tapa con un dedo la boca superior de la pipeta y transfiere el líquido de la pipeta a la probeta A. Anota los volúmenes de ambas probetas.
4. Repite los procedimientos 1 y 2 hasta que no se observen cambios en los volúmenes remanentes.
5. Numera correlativamente cada medición (medición 1, medición 2, etc.).
6. Con los datos obtenidos se confecciona un gráfico: volumen remanente en cada probeta versus el número de cada transferencia.
7. **Identifica**, ¿qué representan los 50 mL de agua iniciales en la probeta A?
8. **Observa**, ¿se ha transferido todo el líquido de la probeta A a la B?
9. **Infiere**, ¿qué pasaría si las pipetas fueran iguales?
 - ¿Qué observas en el gráfico a medida que se van transfiriendo los líquidos?



MATERIALES

- 2 probetas graduadas de 100 mL cada una.
- 1 pipeta graduada de 25 mL y otra pipeta graduada de 10 mL.
- 1 colorante vegetal.
- Agua.

10. Calcula el cociente.

$$\frac{\text{Volumen de agua en B}}{\text{Volumen de agua en A}}$$

- ¿Qué relación de volúmenes se obtiene?
- ¿Se mantiene esta relación o cambia?
- ¿Se puede hablar de una constante?
- ¿Cómo se puede reconocer si se ha alcanzado un estado de equilibrio?
- Establece qué relación existe entre una reacción química con la experiencia realizada.
- ¿Cómo se puede comparar este modelo con el desarrollo de una reacción?

Habilidades y destrezas

- Aplicar
- Calcular
- Comprobar
- Resolver
- Verificar
- Comprender
- Analizar

Para tener en cuenta

- No solo existen equilibrios químicos. También hay procesos físicos que alcanzan estados de equilibrio, como el equilibrio entre el hielo y el agua (página 42). Se trata de un equilibrio físico entre fases de una misma sustancia.
- La doble flecha \rightleftharpoons entre reactivos y productos indica que se trata de un proceso reversible característico de un equilibrio dinámico.

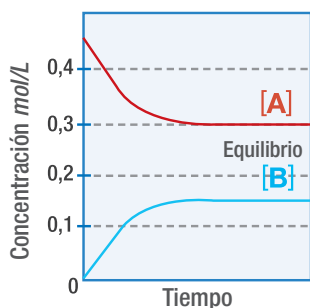


Figura 1

Variación de las concentraciones entre dos especies hasta alcanzar el equilibrio.

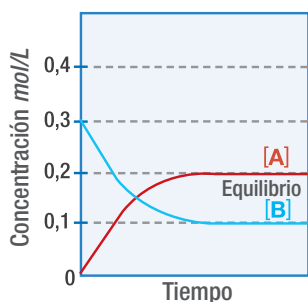


Figura 2

Variación de las concentraciones entre dos especies hasta alcanzar el equilibrio.

1. Condiciones del equilibrio

• Hasta qué punto reaccionan las sustancias

Al intentar efectuar una reacción química bajo determinadas condiciones, podrían distinguirse tres situaciones:

Situación 1. La reacción química puede proceder en forma total, donde los reactivos se transforman completamente en productos. Por ejemplo, cuando se prepara un huevo duro y cuando se quema gas licuado en una estufa. En estos ejemplos, no hay posibilidad de que los procesos vuelvan atrás. **Se trata de reacciones irreversibles.**

Situación 2. La reacción podría **no ocurrir** o fuera **indetectable** la formación de productos. Por ejemplo, no se puede disolver un trozo de cobre en agua.

Situación 3. La reacción podría proceder en una **extensión limitada**, alcanzándose al final un estado en que las concentraciones de los reactivos y de los productos permanezcan constantes en el tiempo.

La mayoría de las reacciones químicas se asimilan a la situación 3.

• Naturaleza y características de un equilibrio químico

¿Son iguales o diferentes las concentraciones finales de reactivos y productos? ¿Cuándo se alcanza el equilibrio?

Cuando se llega al estado final se dice que se ha establecido el equilibrio químico.

Una vez alcanzado el equilibrio, ¿se detiene la reacción? ¿Puede decirse que se ha establecido un equilibrio dinámico?

La **Figura 1** representa la reacción $A \longrightarrow B$

La reacción se inicia con una concentración $0,46\text{ M}$ de A y nada del compuesto B . Observa cómo disminuye en el tiempo la concentración de A y como aumenta la concentración de B .

En otro experimento, la reacción se inicia con una concentración $0,3\text{ M}$ del componente B , produciéndose la reacción inversa a la anterior, es decir, $B \longrightarrow A$ como la **Figura 2**.

Compara las dos figuras. Al final, ¿son iguales las concentraciones de A y B ?

¿Qué significado tiene que las concentraciones no varíen en el tiempo?

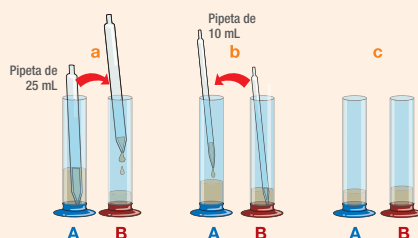
El estado de equilibrio entre A y B se representa mediante la ecuación $A \rightleftharpoons B$.

Actividad de aplicación: Cálculo de la constante de equilibrio K

- a) Mide en las figuras 1 y 2 las concentraciones finales de los componentes A y B, y determina el cociente.

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

- b) ¿Qué similitud existe con la actividad de la página 51?



Habilidades y destrezas

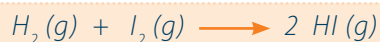
- Comparar
- Comprender
- Analizar
- Calcular

• Equilibrio dinámico

Para alcanzar un valor constante del cociente, ¿cómo deben ser comparativamente las velocidades de reacción del proceso directo e inverso?

Este estado se logra por el carácter reversible de la reacción. Esto significa que los reactantes se combinan para dar productos y, a su vez, estos reaccionan entre sí para regenerar los reactantes. Por este motivo, se dice que se ha alcanzado un **equilibrio químico**. Es importante señalar que el estado de equilibrio es un **estado dinámico**. Cuando la reacción llega a esta condición no se detiene, sino que sigue desarrollándose en ambos sentidos. No se producen más cambios en las concentraciones, porque las velocidades de reacción directa e inversa son iguales. Es importante señalar que la mayoría de los equilibrios solo se logran en sistemas cerrados.

Un ejemplo químico real en un sistema cerrado es:



A una determinada temperatura este equilibrio se puede alcanzar de diferentes maneras:

- Haciendo reaccionar H_2 con I_2 .
- Descomponiendo HI .
- Haciendo reaccionar una mezcla de H_2 , I_2 y HI .

Investiga, ¿existen otras combinaciones de las sustancias participantes para llegar al equilibrio?

Conceptos clave

- Equilibrio químico reversible
- Estado dinámico

Para tener en cuenta

Se acostumbra escribir la concentración molar (mol/L) de una especie química A en la forma $[A]$.

@ En la red

Encontrarás información complementaria en las siguientes páginas web:

http://www.netcom.es/pilar_mu/equilibrio.htm

<http://www.monografias.com/trabajos15/equilibrio-quimico/equilibrio-quimico.shtml>

<http://depa.fquim.unam.mx/equilibrio/index.htm>

Para tener en cuenta**Relación K_p con K_c**

La constante de equilibrio en términos de las concentraciones se simboliza por K_c y en términos de las presiones parciales por K_p .

La relación entre K_c y K_p es la siguiente $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, donde R es la constante de los gases (0,082 atmL/K mol), T la temperatura Kelvin y Δn , la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los productos y reactantes. Si $\Delta n = 0$, entonces $K_p = K_c$.

Por convenio, las constantes de equilibrio (K_c o K_p) son adimensionales, o sea, no tienen unidades.

2. La constante de equilibrio

En términos generales, una reacción en estado de equilibrio químico se puede representar por la siguiente ecuación balanceada:



La constante de equilibrio K_c para esta reacción es:

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

La constante de equilibrio no incluye las concentraciones de disolventes en grandes cantidades ni líquidos puros ni sólidos.

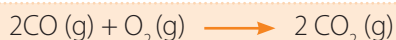
La expresión se conoce como la **Ley del equilibrio químico**.

En esta expresión se escriben en el numerador las concentraciones de los productos C y D , cada uno elevado a una potencia igual al coeficiente estequiométrico. En el denominador se escriben las concentraciones de los reactantes A y B , cada uno elevado a una potencia igual al coeficiente estequiométrico. Cuando la reacción alcanza el equilibrio químico, el valor de la constante de equilibrio depende solo de la temperatura y de la naturaleza específica de la reacción.

• ¿Qué informa la constante de equilibrio?

La magnitud de la constante de equilibrio puede informar si en una reacción en equilibrio está favorecida la formación de los productos o de los reactantes. Si la constante de equilibrio es mucho mayor que 1, el equilibrio está desplazado hacia la derecha, favoreciendo la formación de los productos. Al contrario, si la constante es mucho menor que 1, el equilibrio está desplazado hacia la izquierda, favoreciendo la formación de los reactantes. Sin embargo, este pronóstico no es tan evidente cuando las concentraciones están elevadas a exponentes mayores que 1. En estos casos, hay que calcular las concentraciones en el estado de equilibrio para hacer una predicción segura.

Otro ejemplo de equilibrio químico, se puede ilustrar por la siguiente ecuación:



Donde
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}$$

Ejercicio:

Considera el equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 \text{ (g)}$

- ¿Cuál es la expresión de constante de equilibrio K_c ?
- Calcula la constante de equilibrio K_c para esta reacción a 25 °C y a 52 °C, a partir de las concentraciones en el estado de equilibrio de N_2O_4 y NO_2 , dadas en la tabla de la izquierda.
- Determina K_p a partir de K_c en ambos casos.
- ¿Cuál está más favorecido en el equilibrio: el reactante o el producto?
- ¿De qué manera influye la temperatura en el desplazamiento del equilibrio?

Temp °C	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ mol L ⁻¹	$[\text{NO}_2]$ mol L ⁻¹
25	0,0272	0,0113
52	0,0206	0,0249

Actividad experimental: Perturbación del equilibrio químico

Procedimiento:

- Prepara en un vaso de precipitado 5 mL de solución acuosa de cromato de potasio (K_2CrO_4) 0,10 molar y en otro, 5 mL de solución acuosa de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,1 molar. Registra el color de cada solución.
- Marca los tubos de 1 hasta 4. En el tubo 1 y en el 3 coloca 0,5 mL de solución de cromato de potasio y en el tubo 2 y 4 la misma cantidad de dicromato de potasio.
- En los tubos 1 y 2 agrega cuidadosamente, gota a gota, hidróxido de sodio 1,0 molar, hasta que observes un cambio de color. ¿Cuál solución cambió de color? Registra tu observación.
- Repite el experimento anterior con los tubos 3 y 4, pero agregando esta vez gota a gota una solución de ácido clorhídrico 1 molar, hasta que veas un cambio de color. ¿Qué cambios de color observas? Anótalo en tu cuaderno.
- En los tubos 1 y 2 ahora agrega, gota a gota, la solución de ácido clorhídrico 1 molar hasta que observes un cambio de color. ¿Cuál solución cambia de color? Anota los resultados.
- En los tubos 3 y 4 ahora agrega, gota a gota, la solución de hidróxido de sodio hasta que observes cambio de color. ¿Cuál solución cambia de color? Anota los resultados.
- Los equilibrios entre CrO_4^{2-} y $Cr_2O_7^{2-}$ en presencia de ácido (H^+) o base (OH^-) se pueden expresar por las siguientes ecuaciones iónicas:

$$2CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2 OH^-$$

$$2CrO_4^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Preguntas:

- ¿Cómo afecta la adición de un ácido o de una base a la coloración de las soluciones?
- ¿Qué ocurre con el equilibrio en cada caso?

MATERIALES

- Cromato de potasio, dicromato de potasio.
- Solución 1 molar de ácido clorhídrico.
- Solución 1 molar de hidróxido de potasio.
- 4 tubos de ensayo.
- 2 vasos de precipitado.
- Gradilla de tubos de ensayo.

Habilidades y destrezas

- Comprender
- Comparar
- Relacionar
- Concluir

• Equilibrios homogéneos y heterogéneos

Los equilibrios en los cuales todos los componentes se encuentran en la misma fase se consideran **equilibrios homogéneos**.

¿Cuáles de las reacciones anteriores corresponden a equilibrios homogéneos? ¿Podrían existir equilibrios homogéneos en otras fases?

¿Puede hablarse de equilibrio homogéneo en el caso de una solución acuosa de ácido acético (principal constituyente del vinagre)?

¿Pueden existir otros casos de equilibrio en que participen reactantes y productos en diferentes estados físicos?

Un ejemplo muy sencillo de equilibrio heterogéneo es la descomposición del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono, en la ecuación:



En la constante de equilibrio K_c , no se incluyen las concentraciones de sólidos, líquidos puros y disolventes (en grandes cantidades). El fundamento de esto es que solo se deben incluir en la constante de equilibrio los reactantes o productos, cuyas concentraciones pueden experimentar cambios en el transcurso de la reacción química. Como las concentraciones de un sólido o un líquido puro de un componente no pueden alterarse, no se incluyen en la constante de equilibrio. Por lo tanto, la constante de equilibrio es:

$$K_c = [CO_2]$$

Conceptos clave

- Equilibrio homogéneo
- Estado heterogéneo

Para tener en cuenta

Los equilibrios en que interviene más de una fase se llaman equilibrios heterogéneos, para diferenciarlos de aquellos equilibrios en que participa una sola fase, equilibrios homogéneos

Comparación	Sentido de desplazamiento de la reacción
$Q < K$	Reactantes \Rightarrow Productos
$Q = K$	Reacción en equilibrio
$Q > K$	Reactantes \Leftarrow Productos

• La constante de equilibrio K y el cociente de concentraciones Q

Cuando se estudian sistemas que pueden alcanzar el equilibrio, en el laboratorio se pueden mezclar reactantes y/o productos, que por lo general inicialmente no están en equilibrio. A medida que transcurre el tiempo las concentraciones de las especies participantes se modifican, hasta finalmente alcanzar el estado de equilibrio.

¿Cómo se desarrolla una reacción hasta alcanzar el equilibrio?

Para la reacción general: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Se define el cociente Q

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

donde las concentraciones de A, B, C y D corresponden a las concentraciones de estas especies en el **estado inicial** de la reacción. A medida que se desarrolla la reacción el valor de Q se va modificando hasta alcanzar el valor de la constante de equilibrio K .

Por ejemplo, la siguiente reacción: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

se efectúa a la temperatura de 472°C (745 K).

Las concentraciones **iniciales** de los reactantes y del producto son:

Concentraciones	$[H_2] / M$	$[I_2] / M$	$[HI] / M$
iniciales	0,200	0,200	0,300

Si se sustituyen las concentraciones iniciales en la expresión del cociente Q , se obtiene

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0,300)^2}{(0,200)(0,200)} = 2,25$$

Cuando el sistema alcanza el equilibrio las concentraciones son:

Concentraciones	$[H_2] / M$	$[I_2] / M$	$[HI] / M$
iniciales	0,0772	0,0772	0,546

Por lo tanto, la constante de equilibrio es

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0,546)^2}{(0,0772)(0,0772)} = 50$$

Claramente la constante K es mayor que Q , lo que indica que la concentración de HI aumentó a expensas de las concentraciones de H_2 e I_2 . En otras palabras, la reacción se desplazó hacia la derecha para alcanzar el estado de equilibrio.

3. Principio de Le Châtelier

Actividad indagatoria: Alteración del estado de equilibrio

Procedimiento:

- Coloca en ambas probetas los mismos volúmenes finales de la actividad de la página 51. ¿Qué ocurre si se agregan 10 mL de agua a la probeta A?
- Transfiere líquido desde la probeta A a la probeta B y luego de la B a la A, siguiendo el mismo procedimiento de la actividad de la página 51. Anota los volúmenes remanentes en cada transferencia.
- Sigue hasta que los volúmenes de cada probeta sean constantes.

Preguntas:

- ¿Se mantiene o cambia la relación de volúmenes encontrada en la actividad a)? Dibuja un gráfico con los resultados.
- ¿Qué ocurre si partes agregándole 10 mL a la probeta B? ¿Se llega a los mismos resultados? ¿Cambia la relación entre los nuevos volúmenes de los contenidos en las probetas A y B después que se ha alcanzado el equilibrio?
- ¿Es posible comparar un sistema químico en equilibrio con un equilibrista sobre una cuerda?
- ¿Cómo crees que reaccionará el equilibrista si alguien mueve la cuerda o le tira una pelota al cuerpo?
- ¿Qué efectos podrían alterar el equilibrio químico?

MATERIALES

- Los mismos de la actividad "Un símil de equilibrio" (página 51).

Habilidades y destrezas

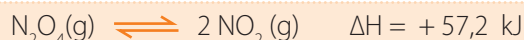
- Observar
- Comprender
- Graficar
- Comparar
- Relacionar
- Inferir

Ya sabes que, mientras no se perturbe el sistema, las concentraciones de los reactantes y de los productos se mantienen constantes en una reacción en estado de equilibrio.

Cambios en las concentraciones de los reactantes o de los productos, en la presión, en el volumen o en la temperatura, pueden desplazar la posición de equilibrio, determinando que se forme mayor o menor cantidad de reactantes o de productos. Se puede predecir, en forma cualitativa, la dirección en que se desplazará el equilibrio, utilizando el Principio de Le Châtelier, que establece lo siguiente:

"Si mediante una acción externa se perturba el estado de equilibrio de un sistema, este se desplaza en el sentido que tiende a reducir el cambio".

Un sistema en estado de equilibrio puede ser perturbado de diferentes maneras mediante cambios de concentración, de presión y temperatura. Todos estos efectos pueden ser ilustrados con la siguiente reacción en estado gaseoso:



La constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$



Henry Louis Le Châtelier (1859-1936). Fue un connotado químico francés. Es conocido por su Principio de equilibrios químicos, también llamado Principio de Le Châtelier, formulado en 1884.

Para tener en cuenta

La presencia de un catalizador no modifica la posición de un equilibrio químico, porque afecta igualmente las velocidades directa e inversa de la reacción. Lo que hace un catalizador es permitir que la reacción alcance el equilibrio más rápidamente.

• Efecto de la concentración

Considerando que mientras la temperatura no se modifique, la constante de equilibrio no cambia, ¿cómo reacciona el sistema que se encuentra en estado de equilibrio, si se le agrega, a una temperatura dada, una cantidad adicional de NO_2 o de N_2O_4 ?

Le Chatelier establece que en un sistema en equilibrio, al agregar una sustancia, sea reactante o producto, la reacción se desplazará en el sentido de restablecer el equilibrio, consumiendo parte de la sustancia agregada.

Si aumenta la concentración de N_2O_4 crecerá el denominador en la expresión de equilibrio. Para anular este efecto el punto de equilibrio se desplazará hacia la derecha, aumentando la concentración de NO_2 y disminuyendo la concentración de N_2O_4 , hasta que el valor del cociente entre el numerador y denominador sea igual al valor de la constante de equilibrio. En el caso contrario, si se agrega una mayor cantidad de NO_2 crecerá el numerador en la expresión de equilibrio. Para compensar este efecto, el punto de equilibrio se desplazará hacia la izquierda, aumentando la concentración de N_2O_4 y disminuyendo, en consecuencia, la concentración de NO_2 hasta que el cociente de la expresión de equilibrio vuelva a tener el valor de K_c . En resumen, dado que la constante de equilibrio K_c no puede cambiar, a una temperatura dada, las concentraciones de los reactantes y productos deben readecuarse para mantener el valor de dicha constante.

• Efecto de la presión o el volumen

Los cambios de presión o de volumen no afectan el punto de equilibrio de reacciones que se desarrollan en estado sólido o líquido, porque estos estados son prácticamente incompresibles. Sin embargo, ¿qué ocurre en una reacción en que participan gases?

Según le Chatelier, por aumento de presión en un sistema en equilibrio, este se desplaza en el sentido del menor número de moléculas de la reacción.

En el equilibrio entre NO_2 y N_2O_4 , un aumento de la presión desplazará el punto de equilibrio hacia la izquierda, o sea, en la dirección en que disminuye el número total de moléculas de gases para anular el efecto de la presión. Lo mismo ocurrirá, si disminuye el volumen del sistema. Al contrario, si disminuye la presión, el punto de equilibrio se desplazará hacia la derecha, aumentando el número total de moléculas de gases para anular el efecto. Igual fenómeno se producirá, si aumenta el volumen del sistema.

• Efecto de la temperatura

¿Qué ocurre cuando se modifica la temperatura de un sistema en equilibrio?

El principio de Le Chatelier establece que un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio del sistema en el sentido endotérmico de la reacción.

En el caso de la reacción química de nuestro ejemplo, $(N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g))$, que es endotérmica (su ΔH es positivo) en la dirección de N_2O_4 a NO_2 ; si se aumenta la temperatura se descompone N_2O_4 formando más NO_2 , desplazando el punto de equilibrio de la reacción hacia la derecha. Sin embargo, los cambios de temperatura no sólo alteran la posición del equilibrio sino que también modifican el valor de la constante de equilibrio.

En el caso de la reacción exotérmica (ΔH negativo) siguiente:

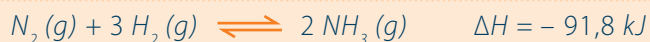


Un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda, favoreciendo la descomposición del trióxido de azufre.

• Un equilibrio de gran importancia industrial: el proceso Haber

La utilización de fertilizantes nitrogenados ha sido fundamental para el gran desarrollo de la agricultura. Estos fertilizantes contienen sales de amonio y amoniaco. En 1909, el químico alemán Fritz Haber logró sintetizar amoniaco a partir de nitrógeno (atmosférico) e hidrógeno. La producción mundial de amoniaco en la actualidad es de alrededor de 110 millones de toneladas al año. El amoniaco obtenido por este procedimiento se usa, además, como materia prima para obtener nitratos de amonio y ácido nítrico. También se utiliza amoniaco en la fabricación de algunos polímeros, en la síntesis de compuestos orgánicos y de fármacos, entre otros.

La reacción química de obtención del amoniaco se puede representar por la siguiente ecuación:



La implementación industrial para la producción de amoniaco fue ideada por Karl Bosch, es por ello que el proceso se conoce como Proceso Haber-Bosch. Su aplicación significó el colapso de la mayor fuente de nitratos del mundo, en las salitreras del norte chileno.



Fritz Haber (1868-1934). Químico alemán galardonado con el Premio Nobel de Química del año 1918. El proceso Haber-Bosch fue un hito para la industria química, pues sintetizó productos químicos nitrogenados –tales como fertilizantes y explosivos– perjudicando la industria del salitre chileno.

A inicios del siglo XX la principal fuente de ingresos económicos chilenos provenía de la explotación del salitre y el guano en el norte. Con el descubrimiento e implementación industrial del proceso de Haber comienza la producción de los productos nitrogenados sintéticos a gran escala, desencadenando la crisis de las salitreras y guaneras en nuestro país. En la foto se muestra la oficina salitrera María Elena, una de las más importantes de la época.



¿Qué pasos convendría dar para optimizar la producción de amoníaco? ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción? ¿Cómo se afectaría la producción de amoníaco al cambiar las concentraciones de los reactantes y del producto? ¿Favorecería modificar la presión? ¿Cómo ayudaría elevar o bajar la temperatura? ¿Convendría utilizar un catalizador?

El proceso es exotérmico, por lo tanto, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier conviene hacer lo siguiente:

- a) Remover continuamente el amoníaco a medida que se forma para desplazar el equilibrio hacia la derecha, produciendo mayor cantidad de amoníaco.
- b) Elevar la presión, con lo cual el equilibrio se desplazará hacia la derecha para reducir el número total de moles. Esto llevará hacia una mayor formación de amoníaco.
- c) Dado que la reacción es exotérmica, convendrá disminuir la temperatura.

Sin embargo, surge un problema al disminuir la temperatura. Puede disminuir la velocidad de formación hasta el punto que el proceso no sea viable desde la perspectiva económica. Para superar este problema, se utiliza un catalizador que aumenta la velocidad de la reacción. El catalizador consiste en cristales de hierro mezclados con SiO_2 y Al_2O_3 . Las plantas modernas de obtención de amoníaco operan actualmente con presiones de alrededor de 200 a 300 *atm* y temperaturas de 400 °C. La mezcla en el equilibrio contiene un 35% de amoníaco, luego se enfría hasta que el amoníaco se condense. El punto de ebullición del amoníaco es de $-33,4$ °C. Hoy en día, el amoníaco y el ácido sulfúrico son los compuestos químicos más producidos en la industria mundial.



4. Aspectos termodinámicos del equilibrio

En termodinámica se deriva la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

que relaciona ΔG , medido a cualquier temperatura y presión, con ΔG° , determinado en condiciones estándar y con el cociente Q . Por lo general, este cociente en sistemas gaseosos se expresa en términos de presiones parciales de los gases participantes. En reacciones homomoleculares el cociente Q tiene el mismo valor ya sea en términos de presiones parciales o de concentraciones.

Para la reacción de formación de HI descrita en la página 56, realizada a 745 K, la entalpía y la entropía de reacción a esta temperatura son $-13,5 \text{ kJ/mol}$ y $14,4 \text{ J/K mol}$, respectivamente.

A partir de estos datos se obtiene $\Delta G^\circ = -24,23 \text{ kJ}$

Considerando el cociente Q inicial que es de $Q = 2,25$, (ver página 56) se determina que ΔG es:

$$\Delta G = -24230 \text{ J/mol} + R (745 \text{ K}) \ln (2,25) = -19207 \text{ J}$$

Esto indica que en las condiciones iniciales dadas, la reacción es espontánea de izquierda a derecha, o sea, en el sentido de la formación de HI .

Cuando se alcanza el estado de equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K$

Este resultado permite establecer una expresión general que relaciona ΔG° con K , a saber:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Si conoces ΔG° puedes determinar la constante K a la temperatura T .

Tomando el antilogaritmo de la ecuación anterior se obtiene:

$$K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)}$$

Al sustituir los valores de temperatura y ΔG° para el equilibrio de HI resulta:

$$K = e^{-[(-24230 \text{ J/mol})/(8,314 \text{ J/K mol}) \cdot (745 \text{ K})]} = 50$$

El valor de la constante, $K = 50$, es consistente con el calculado en la página 56.

Para tener en cuenta

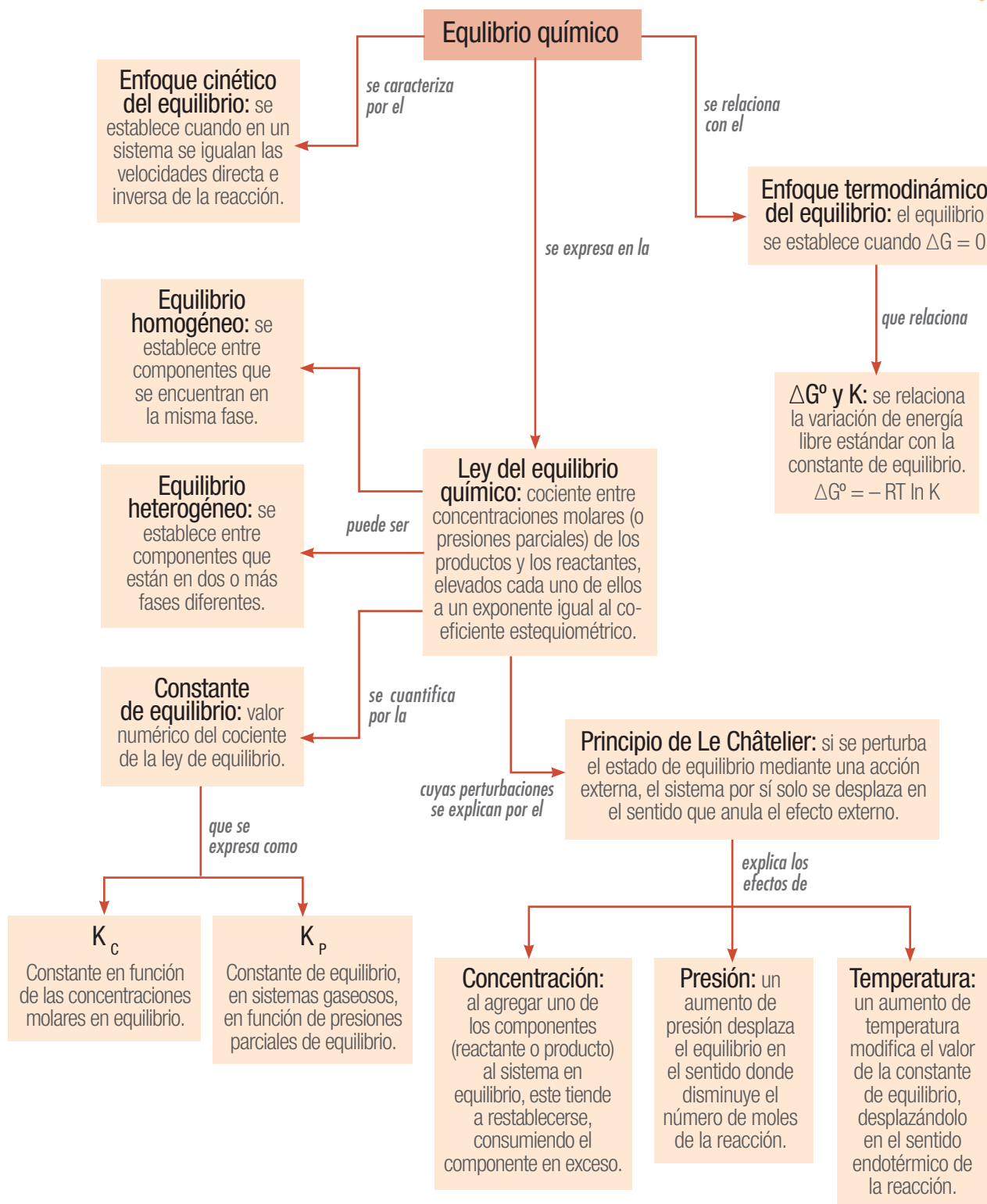
En sistemas gaseosos la constante de equilibrio en la ecuación

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

corresponde a K_p .

Para tener en cuenta

Una reacción homomolecular se caracteriza porque la cantidad de moléculas de reactantes y productos son iguales. Ejemplo, la reacción de formación de HI a partir de H_2 e I_2 . En este caso $Q_p = Q_c$. En cambio, en las reacciones heteromoleculares, como la formación de dióxido de nitrógeno a partir de tetróxido de nitrógeno, $Q_p \neq Q_c$.

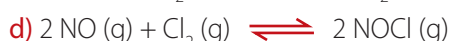
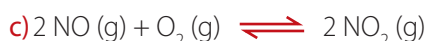
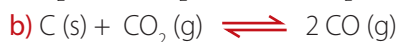


Evaluación del Capítulo

Responde en tu cuaderno las siguientes preguntas:

1. ¿Por qué debe especificarse la temperatura cuando se da el valor de la constante de equilibrio de una determinada reacción?

2. Escribe la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones:



3. El gas de agua es un combustible industrial que se forma mediante la siguiente reacción endotérmica:



Si esta reacción se encuentra en estado de equilibrio, ¿qué sucede si aumenta:

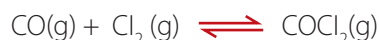
a) la temperatura?

b) la presión?

c) la concentración de $\text{H}_2(\text{g})$?

4. A 800 K una mezcla en equilibrio contiene 0,30 mol de $\text{CO}(\text{g})$, 0,20 mol de Cl_2 y 0,90 mol de COCl_2 en un volumen de 5,0 L.

a) Calcula la constante de equilibrio K_c para la reacción



b) Si las concentraciones iniciales son 0,30 mol de CO , 0,30 mol de Cl_2 y 0,20 mol de COCl_2 . Calcula el cociente Q y determina en qué sentido se desplaza la reacción para alcanzar el equilibrio.

5. A 4000 K la constante K_p para la reacción es 2550.



¿Cuál es el valor de K_c ?

6. ¿Es posible que bajo ciertas condiciones se alcance un estado de equilibrio donde la concentración del reactante sea igual a la del producto? Fundamenta tu respuesta.

7. Para la reacción en equilibrio en fase gaseosa:

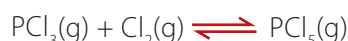


Las energías libres de formación son:

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta G^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	97,7	51,0

Calcula la constante de equilibrio K_p a 25 °C.

8. Para la reacción



$\Delta H^\circ = -87,9 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = -170,3 \text{ J/K mol}$

Determina a 300 K y 500 K

a) ΔG°

b) K_p

9. El sistema en equilibrio:



a 745 K tiene una constante $K_c = 50$.

Considera que las concentraciones iniciales son 0,200 mol/L para H_2 , 0,200 mol/L para I_2 y 1,6 mol/L para HI .

a) ¿En cuál sentido se desplaza la reacción?

b) ¿Cuáles son las concentraciones del equilibrio?

Camino al Bicentenario

El 29 de mayo de 1953, el alpinista y explorador neozelandés, Sir Edmund Hillary, alcanzó la cumbre del Everest, la cumbre más alta del mundo de 8.848 metros. Lo acompañó en esta hazaña, el sherpa Tenzing Norgay. Sir Edmond continuó en los años siguientes realizando exploraciones y conquistó 10 picos de los Himalaya entre 1956 y 1965.

CASETA PARA LOS HIMALAYAS



Lady Hillary, esposa del explorador Sir Edmund Hillary, prueba el peso de uno de los paneles de la choza que ha sido especialmente diseñada para su marido, que realizará una expedición al Himalaya. Hillary (izquierda) contempla el refugio. Es en Maidenhead, Inglaterra. El refugio, que aquí se muestra, está hecho con cerca de 100 paneles curvos prefabricados de madera terciada, entrecruzados para formar una estructura de siete metros de largo por 3 metros de diámetro. Destinada a servir de base a la expedición, tiene capacidad para 8 personas y hasta un laboratorio perfectamente equipado. La expedición, conocida como la Expedición de 1960 de Fisiología y Montañismo, atacará algunos de los picachos no conquistados del mundo,

en los Himalaya y el refugio será instalado y desmantelado a diferentes alturas, la última a 6 mil metros de altura, en noviembre de este año.

Fuente: Archivo Editorial Zig - Zag.

Hoy tu desafío será:

Con la información del artículo te invitamos a desarrollar y resolver las siguientes interrogantes:

¿Qué condiciones termodinámicas deben cumplir los materiales utilizados en la construcción de una caseta para expediciones de alta montaña?

¿Cuáles son los materiales e implementos que se utilizan actualmente en el montañismo?

¿De qué manera se puede aislar una casa contra las bajas y altas temperaturas?

Proyecto de la Unidad

Fuentes de energía

Chile es un país que necesita diversificar sus fuentes de energía en los próximos años a fin de transformarse en el Siglo XXI en un país desarrollado.

El presente proyecto consiste en realizar una investigación sistemática sobre la realidad energética del país, con el propósito de dar a conocer a la comunidad del curso o el colegio lo que se está haciendo por este tema, y las medidas en el corto, mediano y largo plazo que deberían tomarse para superar la deficitaria situación energética actual.

Como una forma de integrar, revisar y aplicar los conceptos estudiados en esta Unidad, te invitamos a formar varios grupos de trabajo para desarrollar este proyecto, en el que tendrás la oportunidad de planificar, recolectar información, ordenarla, discutirla y presentarla a la comunidad del curso.

Algunas preguntas referentes al tema que debieran ser respondidas en el desarrollo del proyecto son:

- ¿Cuál es el origen de la energía en la Tierra?
- ¿Cuál es la actual situación de dependencia energética de Chile?
- ¿Cuáles son las materias primas actuales y futuras para generar energía?
- ¿Cuáles son los costos de generar energía con diferentes alternativas?
- ¿Cuál es la producción actual de energía y cuánto se requiere en 30 años más?
- ¿Qué formas de generación de energía son alcanzables en la actualidad, en el mediano plazo o en el futuro?
- ¿Cuáles son los sistemas de generación de energía contaminantes y cuáles los más limpios?
- ¿Existen leyes en Chile relacionadas con la generación de energía?
- ¿Qué tipo de instituciones se necesitan para mejorar el abastecimiento energético?

Una vez recolectada la información, puede ser divulgada mediante: papelógrafos, fotografías, afiches e incluso, si dispones de la tecnología adecuada, puedes realizar una presentación digital o hasta un video.

Cada pregunta que te hemos planteado abre un sinfín de posibilidades para abordar diversos tópicos dentro de su contexto. En general, describe las ventajas, desventajas, amenazas y fortalezas de cada una de las interrogantes, enfocándose en nuestra realidad como país. Por ello resultaría muy enriquecedor para la discusión, que en conjunto, el curso y su profesor(a), distribuyeran las preguntas en los distintos grupos de estudiantes, para abordar es su globalidad este tema.

¿En qué consiste un proyecto?

Un proyecto es una serie de actividades para lograr un objetivo.

Tienes que tener claridad sobre qué quieres hacer y para qué lo quieres hacer.

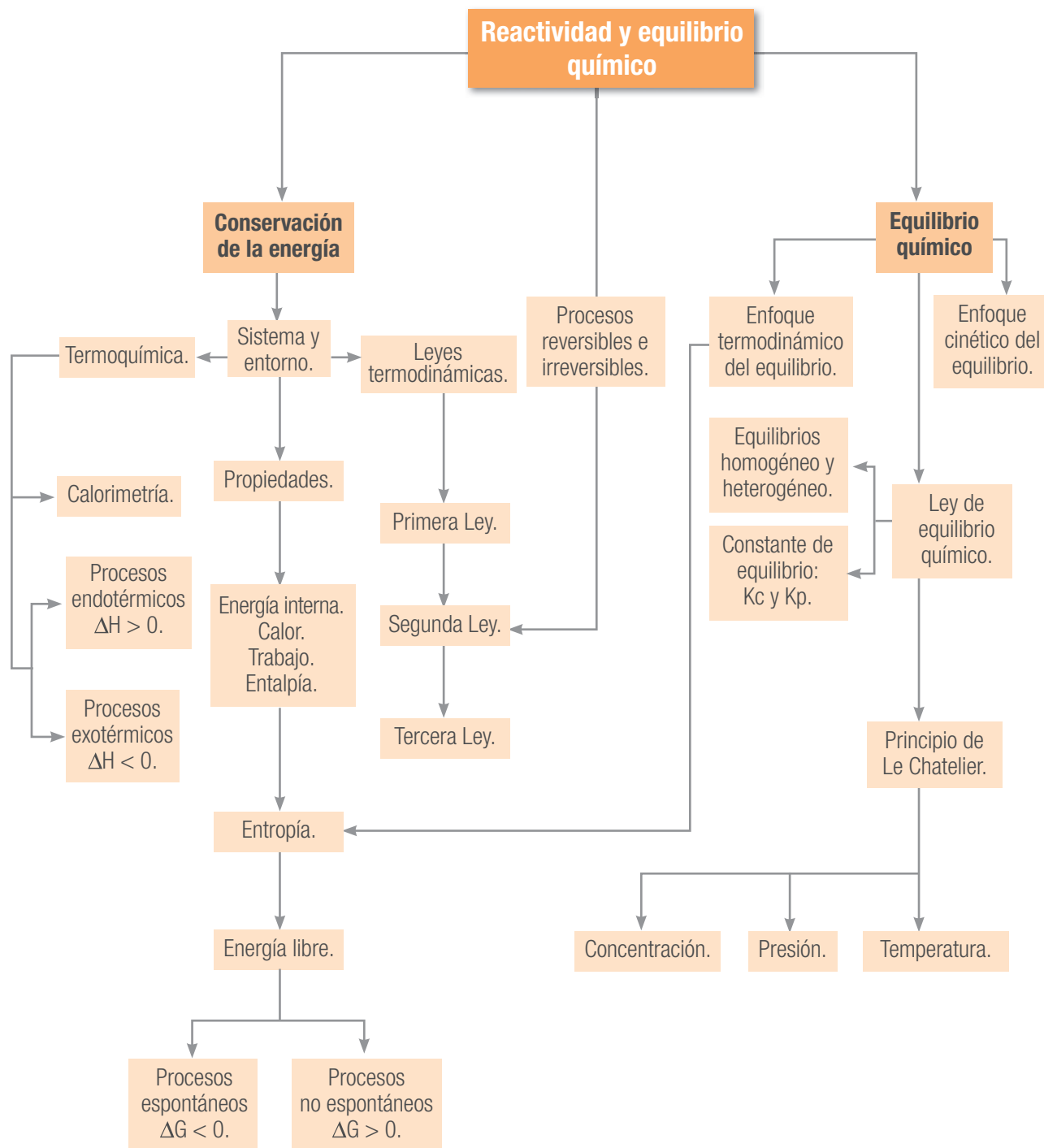
Un proyecto requiere como mínimo estas tres etapas:

Planificación: etapa de un proyecto en la que se organiza lo que se va a realizar, las actividades y tareas necesarias a realizar para cumplir con el objetivo propuesto.

Ejecución: etapa de acción en la que se desarrolla el proyecto.

Evaluación: etapa final de un proyecto en la que se analizan los resultados obtenidos y el cumplimiento de los objetivos propuestos.

Síntesis de Unidad



Evaluación de Unidad

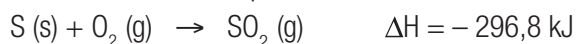
Preguntas de selección múltiple

1. ¿Cuáles de los siguientes procesos son exotérmicos?

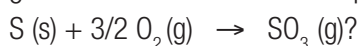
- I) Combustión del carbono.
- II) Fusión del hielo.
- III) Condensación del vapor de agua.
- IV) Metabolismo de la glucosa.

- a) Solo I.
- b) Solo II.
- c) Solo III.
- d) Solo I, III y IV.
- e) Todos.

2. Considera las siguientes reacciones con sus respectivos cambios de entalpía.



¿Cuál es la variación de la entalpía para la reacción



- a) $(-296,8 \text{ kJ}) - (-198,4 \text{ kJ})$
- b) $-(-296,8 \text{ kJ}) + (-198,4 \text{ kJ})$
- c) $(296,8 \text{ kJ}) + 1/2 (198,4 \text{ kJ})$
- d) $1/2 (-296,8 \text{ kJ}) + (-198,4 \text{ kJ})$
- e) $(-296,8 \text{ kJ}) + 1/2 (-198,4 \text{ kJ})$

3. ¿Qué intercambian un sistema abierto y uno cerrado con su entorno?

	Sistema abierto	Sistema cerrado
a)	Energía	Nada
b)	Masa	Nada
c)	Energía y masa	Solo energía
d)	Solo masa	Solo energía
e)	Solo energía	Solo masa

4. Una reacción endotérmica se caracteriza, porque:

- a) No es espontánea.
- b) Se observa un enfriamiento del sistema.
- c) Se observa un calentamiento del sistema.
- d) Ocurre generalmente a bajas temperaturas.
- e) Su ΔG es positivo.

5. ¿Cuál(es) de los siguientes procesos son espontáneos?

- I) Expansión del aire caliente.
- II) Fusión del hielo a -5°C .
- III) La oxidación del hierro.

Es (son) correcta(s):

- a) Solo I.
- b) Solo II.
- c) Solo III.
- d) Solo I y II.
- e) Solo I y III.

6. ¿Cuál es el signo de la variación de entropía en los procesos que se indican?

	Evaporación del alcohol	Disolución de CO_2 en agua	Condensación de la humedad en una ventana
a)	+	-	-
b)	-	-	+
c)	-	-	-
d)	+	+	+
e)	+	+	-

7. Considera las reacciones siguientes:



Para que la reacción $A + 2B \rightarrow AB_2$ sea espontánea debe cumplirse:

- a) $\Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$
- b) $\Delta G_1 = \Delta G_2$
- c) $\Delta G_1 > \Delta G_2$
- d) $\Delta G_1 + \Delta G_2 > 0$
- e) $\Delta G_1 < \Delta G_2$

8. En un proceso exotérmico espontáneo siempre se cumple que:

- I) $\Delta G < 0$
- II) $\Delta H < 0$
- III) $\Delta S > 0$

Es (son) correcta(s):

- a) Solo I.
- b) Solo II.
- c) Solo III.
- d) Solo I y II.
- e) I, II y III.

9. Para la reacción en estado de equilibrio:



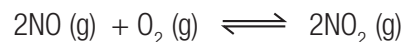
la constante K_c se modifica por un cambio en:

- I) la temperatura.
- II) las concentraciones.
- III) la presión.

Es (son) correcta(s):

- a) Solo I.
- b) Solo II.
- c) Solo III.
- d) Solo I y II.
- e) Solo II y III.

10. Para la siguiente reacción en estado de equilibrio:



La constante de equilibrio K_c es:

- a) $K_c = \frac{[NO_2]}{[NO][O_2]}$
- b) $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$
- c) $K_c = \frac{[NO][O_2]}{[NO_2]}$
- d) $K_c = \frac{[NO]^2[O_2]}{[NO_2]^2}$
- e) $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$

11. La constante de equilibrio, K_c , para la reacción:



es 63 a una determinada temperatura. ¿Cuál es la concentración de H_2 en el estado de equilibrio si la concentración de HI es 0,20 M y la de I_2 es 0,10 M?

- a) 0,030 M
- b) 0,10 M
- c) 0,20 M
- d) $3,2 \cdot 10^{-2}$ M
- e) $6,3 \cdot 10^{-3}$ M

Preguntas abiertas

12. ¿Por qué se requiere más energía para calentar 10 g de agua que 10 g de cobre para elevar en 10°C su temperatura?
13. ¿Qué información nos proporciona una ecuación termoquímica?
14. A partir de los valores de la tabla de la página 33, calcula la variación de entalpía para la siguiente reacción:

$$\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO (g)}$$
15. Escribe la ecuación que representa la entalpía de formación de los siguientes compuestos:
 - a) Metanol (CH_3OH).
 - b) Dióxido de nitrógeno (NO_2).
 - c) Ácido nítrico (HNO_3).
 - d) Cloruro de hidrógeno (HCl).
 ¿Cuáles reacciones de formación son posibles en la realidad?
16. ¿Qué condiciones debe cumplir un dispositivo para que funcione como calorímetro? ¿Qué se puede medir en un calorímetro?
17. Para un proceso dado, experimentalmente se puede medir el cambio de energía interna o el cambio de entalpía. ¿Por qué no es posible medir U o H para un estado determinado de un sistema?
18. Sin consultar una tabla de datos termodinámicos (pág. 33), puedes predecir si $\Delta S_{\text{sistema}}$ es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones.
 - a) $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3\text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \text{ (g)}$
 - b) $2\text{O}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons 3\text{O}_2 \text{ (g)}$
 - c) $2\text{K (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2\text{KCl (s)}$
19. Señala si aumenta o disminuye la entropía de la sustancia que se indica cuando experimenta el siguiente proceso:
 - a) Evaporación de la acetona.
 - b) Congelación del agua.
 - c) Fusión de un metal.
20. ¿Cómo afecta un aumento de la temperatura el estado de equilibrio de una reacción exotérmica y en una endotérmica?
21. ¿Cómo podemos utilizar el valor de K_c o el de K_p para decidir el grado de extensión en que se desarrolla una reacción?
22. ¿Cómo se puede estimar la constante de equilibrio cuando se invierte una reacción?
23. ¿En qué se parecen y en qué se diferencian el cociente de reacción (Q) con la constante de equilibrio (K)?
24. El hidrógeno puede obtenerse comercialmente mediante la siguiente reacción:

$$\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$$
 ¿Qué le ocurre a este sistema en estado de equilibrio cuando se le agrega vapor de agua o se aumenta la presión?
25. ¿Cuál es la diferencia entre ΔG y ΔG° ?
26. ¿Qué significa un equilibrio dinámico?
27. ¿Es posible que ocurra una reacción espontánea aunque el valor de ΔG° sea positivo?

Reacciones de ácido-base y redox

Las reacciones químicas son procesos en los que se producen cambios químicos, que generan nuevas sustancias, acompañados de cambios energéticos. Entre las reacciones químicas más importantes se encuentran las reacciones de ácido-base y las reacciones oxidación y reducción. En términos generales, se caracterizan, porque corresponden a procesos dador-aceptor, en los cuales se produce la cesión y captación de partículas. En efecto, en las reacciones de ácido-base se intercambian protones y en las reacciones redox, electrones. Si bien estas reacciones se estudian en forma separada, en muchos casos existe una importante relación entre ellas. Por ejemplo, hay una gran cantidad de reacciones redox que se llevan a cabo en medio ácido o en medio básico. Ambos tipos de reacciones tienen una participación decisiva en los procesos que ocurren en los sistemas químicos y biológicos.



Al finalizar esta Unidad serás capaz de:

Identificar las reacciones de ácido-base.

pH de soluciones de ácidos y bases, fuertes y débiles.

Determinar concentraciones de ácidos y bases mediante titulaciones.

Identificar reacciones redox

Identificar el número de oxidación

Igualar ecuaciones redox.

Identificar y distinguir celdas electroquímicas.

Conocer potenciales de celda.

Reconocer usos de diferentes tipos de celdas.

Identificar procesos de corrosión.

CAPÍTULO 1
Reacciones de ácido base

CAPÍTULO 2
Reacciones redox

Temas a estudiar en esta Unidad:

- Electrolitos y no electrolitos

- Ácidos y bases según Brönsted y Lowry

- Concepto de pH y pOH
- Neutralización

- Producto iónico del agua, K_w

- Fuerzas de ácidos y bases
- Constantes de equilibrio: K_a y K_b

- Soluciones reguladoras

- Titulaciones de ácido-base
- Indicadores

- Oxidación y reducción

- Números de oxidación

- Método de ion-electrón

- Celdas galvánicas y electrolíticas

- Potenciales de celda y electrodos

- Pilas y baterías de uso industrial

- Corrosión

1

Reacciones de ácido-base



Los ácidos y las bases cumplen un papel extraordinariamente importante en la mayoría de los procesos químicos y biológicos que se desarrollan tanto en la naturaleza como en los laboratorios químicos. Es así como los ácidos y las bases participan en muchos tipos de reacciones. Por ejemplo, el ácido sulfúrico, la sustancia química que más se produce en el mundo, se utiliza en la fabricación de fertilizantes, productos derivados del petróleo, detergentes, insecticidas, colorantes, baterías, medicamentos, plásticos, acero, explosivos, etcétera. Una base como el amoníaco se requiere en la producción de ácido nítrico, fertilizantes, explosivos, entre otros. Por otra parte, el equilibrio ácido-base es fundamental en el crecimiento de las plantas. La digestión de los alimentos en nuestro estómago ocurre en un medio ácido. La sangre debe mantener un valor de pH muy preciso. Incluso, la presencia de ciertos ácidos en la atmósfera causa un fenómeno tan relevante como la lluvia ácida.

¿Con qué aliñas una ensalada?
 ¿Qué has tomado cuando te has resfriado?
 ¿Qué tomas cuando después de una comida sientes acidez en el estómago?
 ¿Cómo puedes eliminar la herrumbre que se produce algunas veces en las tinas de baño?
 ¿Con qué producto se limpian los pisos? ¿Qué contienen?

Actividad exploratoria: Investigando productos del hogar

1. Existen muchos productos que se utilizan en el hogar que presentan características ácidas o básicas. En esta actividad te proponemos investigar a cuál de estas dos categorías corresponden los siguientes productos:

- Vinagre
- Jugo de limón
- Vino blanco
- Aspirina
- Bicarbonato de sodio
- Leche de magnesia
- Limpiadores líquidos para pisos
- Vitamina C.

2. ¿Conoces otros ejemplos de ácidos y bases empleados en la vida diaria?

3. ¿Conoces ácidos y bases utilizados en los laboratorios de química?

4. Averigua si en la contaminación del aire y del agua participan ácidos y bases.

5. ¿Cómo podrías distinguir entre ácidos y bases? Fundamenta y discute con tus compañeros.

Habilidades y destrezas

- Identificar
- Inferir
- Clasificar
- Reconocer
- Indagar
- Predecir
- Discutir



Vocabulario

Disociación: se refiere al proceso en el cual un compuesto iónico sólido, como el NaCl, se separa en iones en solución.

Ionización: se refiere al proceso en el que un compuesto molecular, como el HCl, se separa en solución formando iones.



Svante Arrhenius (1859-1927). Físico-químico sueco que explicó la conductividad eléctrica de algunos solutos (electrolitos) suponiendo la disociación en dos o más iones, y además que la fuerza de un ácido o una base está relacionada con su capacidad de disociación. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en el año 1903 por sus trabajos en la teoría de la disociación electrolítica.

1. Comportamiento ácido-base

• Electrolitos y no electrolitos

Los solutos solubles en agua pueden clasificarse como **electrolitos** y **no electrolitos**.

Los electrolitos son sustancias que en estado líquido o en solución conducen la electricidad por el movimiento de sus iones. Los electrolitos se clasifican en **fuertes** y **débiles**. Los electrolitos fuertes son sustancias que conducen bien la electricidad en disoluciones acuosas y están totalmente disociadas o ionizadas en solución. Los electrolitos débiles conducen débilmente la corriente eléctrica en disoluciones acuosas. Son sustancias que están parcialmente ionizadas en solución.

Las disoluciones acuosas de **no electrolitos** no conducen la electricidad. Estas sustancias no están ionizadas en solución. La fuerza de un electrolito depende del número de iones presentes en la disolución y de las cargas de estos iones.

En forma general, como se ilustra en la Tabla 1, todos los compuestos iónicos solubles y algunos compuestos moleculares son electrolitos fuertes, mientras que la mayor parte de los compuestos moleculares son electrolitos débiles o no electrolitos. Por ejemplo, un compuesto iónico como el cloruro de sodio (*NaCl*) se disocia en agua, como muestra la siguiente ecuación:



O un compuesto molecular como el cloruro de hidrógeno (*HCl*) se ioniza en agua del modo siguiente:

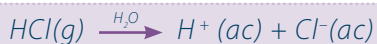


Tabla 1. Comportamiento de algunos solutos en disolución acuosa

Electrolito fuerte	Electrolito débil	No electrolito
Ácido perclórico, HClO_4	Ácido fluorhídrico, HF	Metanol, CH_3OH
Ácido clorhídrico, HCl	Ácido nitroso, HNO_2	Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Ácido nítrico, HNO_3	Ácido acético, CH_3COOH	Glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Ácido sulfúrico, H_2SO_4	Ácido fosfórico, H_3PO_4	Sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
Hidróxido de sodio, NaOH	Amoniaco, NH_3	Urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
Sales: Cloruro de sodio, NaCl , Nitrato de potasio, KNO_3	Agua, H_2O	Benceno, C_6H_6

• Ácidos y bases según Brønsted y Lowry

Hay varios conceptos de ácido-base. Sin embargo, por su sencillez y amplio rango de aplicación, se utiliza comúnmente el concepto enunciado por Brønsted y Lowry:

*“Un **ácido** es una sustancia que dona o cede protones y una **base** es una sustancia que acepta protones”.*

Los protones son átomos de hidrógeno que han perdido un electrón, o sea, son iones hidrógeno (H^+). Por su carga y tamaño, el protón no puede existir en estado libre, sino hidratado en solución acuosa.

Para que un ácido pueda comportarse como tal, siempre debe haber una base capaz de aceptar dicho protón.

Por ejemplo, el ácido nítrico (HNO_3) es un ácido, porque en solución acuosa dona un protón al **agua**, que actúa como **base**.



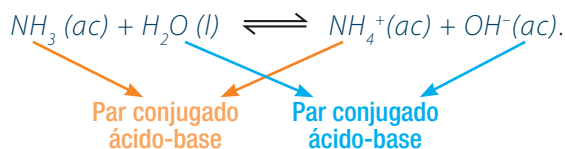
Por otra parte, el amoníaco (NH_3) es una base, porque acepta un protón del agua, la que actúa como ácido, según la ecuación:



¿Qué otros ácidos y bases conoces? Escribe sus fórmulas y ecuaciones en disolución acuosa.

Pares conjugados ácido-base

Observa en las ecuaciones anteriores los pares HNO_3/NO_3^- , NH_4^+/NH_3 , H_3O^+/H_2O y H_2O/OH^- . En estos casos se ha escrito, en primer lugar, el ácido y luego la correspondiente base. Estos pares se llaman **pares conjugados ácido-base**. Se caracterizan, porque solo se diferencian en un protón. Observa cuáles son los pares ácido-base conjugados en la reacción del amoníaco con el agua.



¿Cuáles son los pares conjugados en ácido sulfúrico, ácido acético, ion fluoruro e ion bicarbonato?

En conclusión, una reacción de ácido-base es una reacción que se caracteriza por un intercambio de protones entre dos pares conjugados, lo que se puede representar en forma general como:



donde $\text{Ácido}_1/\text{Base}_1$ y $\text{Ácido}_2/\text{Base}_2$ son los pares conjugados.

Vocabulario

H_3O^+ : ion hidronio (ion hidratado).

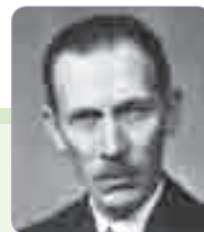
NO_3^- : ion nitrato.

OH^- : ion hidroxilo.

NH_4^+ : ion amonio



Thomas M. Lowry (1874-1936). Químico inglés, que en 1923 enunció, en forma independiente, el concepto protónico de ácido-base.



Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947). Químico danés que en 1923 anunció, en forma independiente, el concepto protónico de ácido-base.

Para tener en cuenta

Las reacciones ácido-base, según Brønsted y Lowry, se caracterizan, porque se producen mediante un intercambio de protones.

Sabores de los ácidos y las bases

Los ácidos tienen sabor agrio y las bases son amargas. Sin embargo, no debes probar ni tocar ningún ácido o base a menos que tengas la seguridad absoluta de que es inocuo y no produce quemaduras.

MATERIALES

- 1 gradilla con 8 tubos de ensayo.
- 1 pipeta.
- 1 gotario.
- Vasos pequeños.
- Fenolftaleína.
- Solución diluida de ácido clorhídrico u otro con el que cuente tu establecimiento.
- Solución diluida de hidróxido de sodio.
- Muestras de las sustancias que investigaste en la actividad indagatoria inicial.

Habilidades y destrezas

- Experimentar
- Observar
- Clasificar
- Contrastar

Para tener en cuenta

Al agua por tener comportamiento ácido y base se le denomina, a veces, **anfólitro** o **anfiprótico**.



Actividad experimental: Reconocimiento de ácidos y bases

Esta actividad puede ser realizada por grupos de 4 estudiantes.

Procedimiento:

- A un tubo de ensayo añade 1 mL de solución de hidróxido de sodio. En otro tubo de ensayo añade 1 mL de solución de ácido clorhídrico. Con un gotario deja caer unas dos gotas de fenolftaleína sobre cada solución. ¿Qué observas? Anota estos resultados. Utiliza estas soluciones como patrones de comparación.
- Disolver en agua destilada pequeñas cantidades de las sustancias sólidas indicadas en la actividad indagatoria inicial.
- En cada tubo de ensayo coloca aproximadamente 1 mL de las soluciones a investigar y dos gotas de fenolftaleína con un gotario.
- Comparando con las soluciones patrones, clasifica cada sustancia como ácido o base.
- Contrasta tus resultados experimentales con lo investigado en la actividad de indagación.

• Autoionización del agua

Como viste anteriormente, el agua tiene la capacidad de actuar como ácido o base. Por ejemplo, frente al HNO_3 el agua actúa como base aceptando un protón y ante el NH_3 como ácido donando un protón. Entonces, surge la pregunta: ¿qué podría ocurrir cuando se encuentra una molécula de agua con otra molécula de agua? Experimentalmente se ha determinado que ocurre la siguiente reacción:



en la que una de ellas actúa como ácido, cediéndole un protón a la otra molécula, la que al recibirlo se comporta como base.

Este proceso se llama **autoionización del agua**, porque dos moléculas de agua se disocian en iones cuando reaccionan entre sí. En esta reacción se establece un equilibrio químico, que corresponde al equilibrio iónico del agua, debido a la presencia de los iones H_3O^+ y OH^- .

@ En la red

Averigua cómo se produce la coloración en los alimentos que tienen almidón:
http://web.educastur.princast.es/proyectos/biogeo_ov/2BCH/B1_BIOQUIMICA/t13_GLUCIDOS/diapositivas/Diapositiva85.JPG

Consulta una lista de alimentos y su contenido de almidón en:
<http://www.izorrategi.org/zalmidoia.htm>

Producto iónico del agua K_w

La constante de equilibrio para la autoionización del agua puede escribirse como:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Sin embargo, se ha determinado mediante mediciones de conductividad eléctrica que la cantidad de iones H_3O^+ y OH^- producidos en la autoionización del agua es **extraordinariamente pequeña**. Esto significa que casi toda el agua existe en forma de moléculas y, por lo tanto, la concentración del agua prácticamente no se modifica. El agua es, en consecuencia, un electrolito extraordinariamente débil. Como consecuencia, el término $[H_2O]$ se considera constante y se une con la constante K para dar una nueva constante K_w . Entonces,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

La constante K_w se llama **constante del producto iónico del agua** y representa el producto de las concentraciones molares de los iones H_3O^+ y OH^- , a una determinada temperatura. En forma abreviada, esta constante se puede expresar como:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

A 25 °C, la constante K_w vale $1,0 \cdot 10^{-14}$. Según la ecuación de autoionización, en el agua pura las concentraciones de H_3O^+ y OH^- deben ser iguales. Por lo tanto, se pueden determinar dichas concentraciones de la siguiente manera:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Pero como:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Se sustituye $[OH^-]$ por $[H_3O^+]$, y se obtiene:

$$K_w = [H_3O^+]^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

De aquí,

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Para tener en cuenta

En la definición de pH se usa el logaritmo de base 10. Hay que tener cuidado y no confundir con la base e de los logaritmos naturales.

Para tener en cuenta

A 25 °C el producto iónico del agua es $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Pero si cambia la temperatura esta constante también cambia.

Temperatura	10/°C	40/°C
K_w	$2,96 \cdot 10^{-15}$	$2,87 \cdot 10^{-14}$



Un ejemplo del balance entre los iones hidronio o hidróxilo es el agua pura o neutra que podemos encontrar, por ejemplo, en las nubes.



Søren Peter Sørensen (1868-1939) Bioquímico danés. Sus estudios sobre ácidos y bases le condujeron a la introducción del concepto de pH (1909) para indicar la concentración de iones hidrógeno en las disoluciones acuosas de los electrólitos.

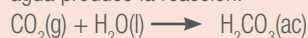
Para tener en cuenta

• pH en las plantas

La mayoría de las plantas se desarrollan mejor cuando el pH del suelo es alrededor de 7. En suelos muy ácidos o básicos las plantas no crecen bien. Por este motivo, se añaden productos químicos al suelo para regular el pH. Como en la mayoría de los casos los suelos son ácidos, se tratan con bases como cal viva (óxido de calcio) o carbonato de calcio.

• El pH del agua pura a 25 °C es 7.

Sin embargo, lo más aproximado al agua pura es el agua destilada, cuyo pH es alrededor de 6. Esto significa que el agua destilada contiene una pequeña cantidad de un ácido. Efectivamente, como el dióxido de carbono es componente de la atmósfera al disolverse en agua produce la reacción:



El ácido carbónico es un ácido débil que origina una pequeña cantidad de hidronio, que disminuye levemente el pH.

Como consecuencia de la igualdad de concentraciones de iones hidronio e hidroxilo, el agua si está pura es neutra. Sin embargo, en una solución ácida hay más iones H_3O^+ que OH^- . En cambio, en una solución básica hay mayor número de iones OH^- que H_3O^+ . Mediante la expresión del producto iónico del agua, puedes calcular las concentraciones de estos iones. Por ejemplo, si en una solución $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, se puede determinar la concentración de OH^- .

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{1,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Ejercicio:

- Calcula $[\text{OH}^-]$ en una solución donde $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. ¿La solución es ácida o básica?
- Calcula $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en una solución donde $[\text{OH}^-] = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. ¿Es ácida o básica la solución?

• pH y pOH

Søren Sørensen definió el concepto de pH para facilitar el trabajo con las concentraciones de iones H_3O^+ , que son generalmente cantidades muy pequeñas expresadas en potencias negativas de diez. Sørensen propuso la siguiente definición:

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

La concentración de H_3O^+ se divide por 1 mol/L para eliminar las unidades y dejar solo el valor numérico de la concentración. Esto se hace, porque solo se puede tomar el logaritmo de una cantidad adimensional. En términos más simples, el pH se abrevia de la siguiente forma:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

En la siguiente tabla se resumen las condiciones requeridas por las disoluciones para ser ácidas, básicas o neutras.

$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ mol/L}^{-1}$	pH	Solución
$>1,0 \cdot 10^{-7}$	$<7,0$	ácida
$=1,0 \cdot 10^{-7}$	$=7,0$	neutra
$<1,0 \cdot 10^{-7}$	$>7,0$	básica

Tabla 2. Relación $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y pH.

Ejercicio:

Calcula el pH de las siguientes soluciones, cuyas concentraciones de H_3O^+ son: $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

El pOH se define como:

$$pOH = -\log \frac{[OH^-]}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

En la práctica se utiliza la expresión:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Ejercicio:

Calcula el pOH de soluciones que tienen las siguientes concentraciones de OH^- : $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$; $6,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$. Estas soluciones, ¿son ácidas, básicas o neutras?

Para tener en cuenta

Las glándulas del epitelio mucoso del estómago secretan jugo gástrico, que es una solución de ácido clorhídrico de pH entre 1 y 1,5. El ácido cumple la función de digerir los alimentos y activar determinadas enzimas digestivas. Sin embargo, cuando el estómago de una persona produce más ácido del requerido, burbujas de ácido suben por el esófago dando la sensación de acidez. Para superar la acidez, las personas toman antiácidos. Los antiácidos comerciales más conocidos son a base de hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, bicarbonato de sodio y carbonato de sodio.

Actividad experimental: Determinación del carácter ácido, básico o neutro de algunas sustancias

Procedimiento:

- Mezcla 50 mL de agua con 50 mL de etanol.
- Corta finamente una hoja de repollo morado. Coloca los trozos en un vaso de precipitado u otro recipiente, agrégale a la mezcla agua-etanol y déjalo reposar hasta el día siguiente.
- Filtra la solución utilizando un embudo y papel filtro. Guarda la solución coloreada en un frasco con tapa.
- Coloca en un vaso unos 20 mL de la solución coloreada e introduce un papel filtro en la solución. Mantén el papel filtro a lo menos 30 minutos en la solución. Luego retira el papel filtro mojado y déjalo secar de un día para otro. Corta el papel seco en tiras.
- Coloca unos 3 mL de solución de ácido clorhídrico, de solución de hidróxido de sodio y agua pura en

3 tubos. Agrega a cada tubo 1 mL de solución de repollo morado. Observa y anota los colores obtenidos. También puedes impregnar las tiras de papel coloreadas con gotas de ácido, hidróxido y agua. ¿Cuáles son los colores en los diferentes medios? Determina el pH utilizando papel pH y anota los resultados.

- Coloca en tubos de ensayo numerados soluciones de vinagre blanco, sal, bicarbonato de sodio, lavalozas y jugo de limón. Agrégales 1 mL de solución de repollo morado.
- Determina el pH de cada una de las soluciones problema con papel pH.
- Compara los colores de las distintas soluciones. A cada solución que contiene extracto de repollo morado asígnale un valor numérico de pH, comparando con el papel pH estándar. Anota los resultados. ¿Qué puedes concluir?

MATERIALES

- 1 repollo morado.
- Agua destilada.
- Etanol.
- Solución de ácido clorhídrico.
- Solución de hidróxido de sodio.
- Papel filtro.
- Papel pH comercial.
- Gotario.
- Pipeta.
- Vasos de precipitado.
- Embudo.
- Gradilla con tubos de ensayo.
- Frasco con tapa.
- Recipientes de vidrio.
- 1 plumón marcador.
- Vinagre blanco.
- Sal, bicarbonato de sodio.
- Lavalozas.
- Jugo de limón.

Habilidades y destrezas

- Reconocer
- Aplicar
- Experimentar
- Analizar
- Concluir

@ En la red

http://www.visionlearning.com/library/modulo_espanol.php?mid=58&l=s&c3

Para tener en cuenta

Picada de abeja

Cuando una abeja te pica, te introduce en la piel un líquido que contiene ácido fórmico. En ese caso puedes neutralizar la acción del ácido con una base como bicarbonato de sodio o alguna loción que contenga una base apropiada.



Más básico

Más ácido

	pH	[H ⁺]	[OH ⁻]	pOH
NaOH, 0.1 M	14	1 • 10 ⁻¹⁴	1 • 10 ⁻⁰	0
Blanqueador casero	13	1 • 10 ⁻¹³	1 • 10 ⁻¹	1
Amoniaco doméstico	12	1 • 10 ⁻¹²	1 • 10 ⁻²	2
	11	1 • 10 ⁻¹¹	1 • 10 ⁻³	3
Agua de cal	10	1 • 10 ⁻¹⁰	1 • 10 ⁻⁴	4
Leche de magnesia	9	1 • 10 ⁻⁹	1 • 10 ⁻⁵	5
Bórax	8	1 • 10 ⁻⁸	1 • 10 ⁻⁶	6
Bicarbonato de sodio	7	1 • 10 ⁻⁷	1 • 10 ⁻⁷	7
Clara de huevo, agua de mar	6	1 • 10 ⁻⁶	1 • 10 ⁻⁸	8
Sangre humana, lágrimas	5	1 • 10 ⁻⁵	1 • 10 ⁻⁹	9
Leche	4	1 • 10 ⁻⁴	1 • 10 ⁻¹⁰	10
Saliva	3	1 • 10 ⁻³	1 • 10 ⁻¹¹	11
Agua de lluvia	2	1 • 10 ⁻²	1 • 10 ⁻¹²	12
Café negro	1	1 • 10 ⁻¹	1 • 10 ⁻¹³	13
Plátano	0	1 • 10 ⁻⁰	1 • 10 ⁻¹⁴	14
Tomates				
Vino				
Bebida gaseosa, vinagre				
Jugo de limón				
Jugo gástrico				

(Modificada de Brown- Le-May y Bursten, Química: La Ciencia Central, 2004, Cap. 16).

Para tener en cuenta

¿Recuerdas cómo operar con logaritmos?

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b$$

$$\log(a / b) = \log a - \log b$$

Relación entre pH, pOH y pK_w

Al tomar el logaritmo decimal del producto iónico del agua:

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-], \text{ resulta:}$$

$$\log K_w = \log ([H_3O^+] [OH^-])$$

$$\log K_w = \log [H_3O^+] + \log [OH^-]$$

Al multiplicar por -1 se obtiene:

$$(-\log K_w) = (-\log [H_3O^+]) + (-\log [OH^-])$$

Empleando la terminología pH y pOH se define:

$$pK_w = -\log K_w \text{ resultando:}$$

$$pK_w = pH + pOH$$

Dado que:

$$pK_w = -\log (1,0 \cdot 10^{-14}) = 14, \text{ entonces:}$$

$$pH + pOH = 14$$

Esta relación es muy útil, porque permite calcular el pH a partir del pOH y viceversa.

Ejercicio:

Calcula el pOH de una solución, cuyo pH es 6,5.

Neutralización

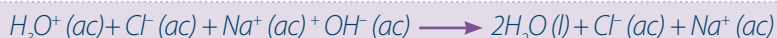
La neutralización es la reacción entre un ácido y una base.

El término **neutralización** surgió del hecho de que si cantidades estequiométricas de un ácido fuerte con una base fuerte reaccionan, las propiedades ácidas y básicas de las soluciones iniciales desaparecen, o sea, se neutralizan.

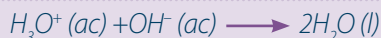
Por ejemplo, si se hacen reaccionar cantidades equivalentes de HCl y $NaOH$ se producen sal y agua, según la ecuación:



Sin embargo, como HCl , $NaOH$ y $NaCl$ son electrolitos fuertes solubles, se debe escribir estos compuestos en forma iónica de la siguiente forma:



De tal manera que la ecuación neta es:



Esta ecuación representa la reacción fundamental del proceso de neutralización.

En forma general, se puede decir que cualquier reacción entre un ácido y una base puede ser considerada como neutralización. Sin embargo, cuando en la neutralización participan ácidos y bases débiles el pH resultante es generalmente distinto de 7.

Para tener en cuenta**Desechos industriales**

Las industrias que utilizan reactivos químicos en gran escala, entre ellos soluciones ácidas y alcalinas, deben ser muy cuidadosas con la eliminación de desechos. Si estas sustancias llegan a los ríos o lagos pueden matar la flora y fauna del lugar, en especial, aves acuáticas y peces. Por esta razón es fundamental que los desechos sean neutralizados.

Actividad experimental: Neutralización de un ácido con una base

En esta actividad se verifica experimentalmente en términos cualitativos el fenómeno de la neutralización.

Procedimiento:

- Con una pipeta coloca 1 mL de agua (destilada) y agrégale unas gotas de la solución de ácido clorhídrico. Añádele con un gotario unas gotas de fenolftaleína. ¿Qué cambio observas? Anota los resultados.
- Coloca 1 mL de agua (destilada). Agrega unas gotas de solución de hidróxido de sodio. Agrega unas gotas de fenolftaleína. ¿Observas algún cambio? Anota los resultados.

- A la solución anterior, añádele lentamente gotas de ácido clorhídrico con un gotario. Agita el tubo hasta que observes algún cambio. ¿Qué ha ocurrido? ¿Qué reacción crees que se ha producido? Anota los resultados.
 - ¿Qué puedes concluir de los resultados obtenidos?
 - ¿Qué esperarías si repitieras estos experimentos con especies caseras como, por ejemplo, jugo de limón y bicarbonato de sodio? Anota los resultados. ¿Qué podrías concluir?

MATERIALES

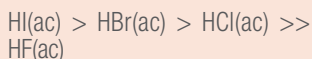
- 1 gradilla con tubos de ensayo.
- 1 pipeta, un gotario.
- Recipientes pequeños donde colocar las muestras.
- Fenolftaleína.
- Solución de ácido clorhídrico u otro con el que cuente tu establecimiento.
- Solución de hidróxido de sodio.

Habilidades y destrezas

- Experimentar
- Analizar
- Concluir
- Inferir
- Relacionar

Para tener en cuenta**¿Por qué hay ácidos más fuertes que otros?**

La explicación no es simple, porque tiene relación con la electronegatividad y las energías de enlace. Observa el orden de la acidez:



Como la energía de enlace aumenta desde HI a HF, el HI se disocia más fácilmente que HBr y así sucesivamente.

En la siguiente secuencia observa cómo cambia la acidez:



Como el oxígeno es más electronegativo que el cloro, mientras más átomos de oxígeno tenga la molécula, en enlace O—H es más polar.

2. Equilibrio iónico de ácidos y bases

• Fuerzas de los ácidos y las bases

No todos los ácidos ni todas las bases se comportan de la misma manera. Hay ácidos y bases fuertes como también ácidos y bases débiles. Tanto los ácidos y bases fuertes son electrolitos fuertes, o sea, tienen la capacidad de ionizarse completamente en agua. Por ejemplo, el HCl(g) es un ácido fuerte, porque en agua se ioniza totalmente generando iones H_3O^+ y Cl^- .



En términos prácticos una solución acuosa de ácido clorhídrico contiene solo iones H_3O^+ y Cl^- , que a veces se simboliza por HCl(ac) . En la Tabla 3 se indican los principales ácidos y bases fuertes.

Tabla 3. Ácidos y bases fuertes más comunes.

Ácidos fuertes	Bases fuertes
Ácido clorhídrico, HCl	Hidróxido de litio, LiOH
Ácido bromhídrico, HBr	Hidróxido de sodio, NaOH
Ácido yodhídrico, HI ,	Hidróxido de potasio, KOH
Ácido nítrico, HNO_3	Hidróxido de magnesio, Mg(OH)_2
Ácido perclórico, HClO_4	Hidróxido de calcio, Ca(OH)_2
Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (*)	Hidróxido de bario, Ba(OH)_2

(*) El ácido sulfúrico es un ácido diprótico que posee dos protones y se ioniza en dos etapas. La primera ionización produce el ion HSO_4^- y la segunda, el ion SO_4^{2-} . Este es un ácido fuerte solo en su primera etapa de ionización.

• Constantes de acidez y basicidad

La mayoría de los ácidos y bases son electrolitos débiles. Por lo tanto, al disolverse en agua solo se ionizan parcialmente. Así, por ejemplo, una solución acuosa de ácido nitroso contiene moléculas (HNO_2 y H_2O) e iones (H_3O^+ y NO_2^-), lo que se representa por la ecuación:



Según la ecuación anterior, se establece un equilibrio que se caracteriza por una constante de equilibrio, K_a .

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

La constante K_a se llama constante de acidez o constante de ionización.

El valor de esta constante indica el grado de ionización del ácido y, por lo tanto, la fuerza del ácido. En el caso del HNO_2 , $K_a = 7,2 \cdot 10^{-4}$ a 25°C .

De la misma manera se puede caracterizar una base débil por la constante K_b , **constante de basicidad** o de **ionización de la base**. Por ejemplo:



Donde K_b está dada por:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Para el amoníaco, la constante $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25°C .

Para tener en cuenta

Como en el caso del agua pura, en la constante de equilibrio de un ácido débil o base débil no aparece en forma explícita $[\text{H}_2\text{O}]$, por cuanto dicha concentración prácticamente no cambia y está incorporada en la constante K_a o K_b .

Al igual que $\text{p}K_w$, se define $\text{p}K_a = -\log K_a$, y $\text{p}K_b = -\log K_b$.

Tabla 4. Constantes de ionización de algunos ácidos y bases débiles a 25°C .

Ácido débil	K_a	Bases débiles	K_b
Ácido iódico, HIO_3	$1,6 \cdot 10^{-1}$	Amoníaco, NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ácido cloroso, HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Ion cianuro, CN^-	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ácido nitroso, HNO_2	$7,2 \cdot 10^{-4}$	Ion acetato, CH_3COO^-	$5,6 \cdot 10^{-10}$
Ácido fluorhídrico, HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	Ion fluoruro, F^-	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Ácido fórmico, HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Ion nitrito, NO_2^-	$2,2 \cdot 10^{-11}$
Ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$		
Ácido acético, CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Ácido hipocloroso, HClO	$2,9 \cdot 10^{-8}$		
Ácido cianhídrico, HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$		
Fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$		

Actividad de aplicación: Ecuaciones y constantes de equilibrio

Para cada uno de los ácidos de la tabla 4 escribe la reacción de disociación y su correspondiente expresión de la constante de equilibrio.

1. Analiza comparativamente cuál es la fuerza de los aniones que provienen de los ácidos débiles y cuál es la fuerza de los ácidos que provienen de las bases débiles.
2. Ordena las reacciones de los ácidos desde el “más fuerte” al “más débil”. ¿Cómo es el orden de las respectivas bases?
3. Concluye cómo es comparativamente la fuerza de un ácido con la fuerza de su respectiva base conjugada. ¿Es el ácido acético más o menos fuerte como ácido que el acetato como base? Compara K_a y K_b indicados en la tabla.
4. ¿Cuál podría ser la magnitud de K_a para un ácido fuerte?

Habilidades y destrezas

- Comparar
- Analizar
- Ordenar
- Concluir

Ácidos y bases fuertes

Como se ha señalado, un ácido fuerte está totalmente ionizado en solución, de tal manera que la concentración del ion H_3O^+ formado tiene que ser igual a la concentración del ácido inicialmente disuelto en agua. Esto significa, por ejemplo, que si la concentración inicial de una solución de ácido clorhídrico es $0,1 \text{ mol/L}$, se forma $0,1 \text{ mol/L}$ de ion H_3O^+ y $0,1 \text{ mol/L}$ de ion Cl^- . De esta manera, el pH se determina tomando directamente la concentración del ácido.

$$pH = -\log 0,1 = 1$$

En el caso de una base fuerte, se aplica el mismo procedimiento para obtener el pOH. Luego se puede obtener el pH con la expresión $pH + pOH = 14$.

Ácidos y bases débiles

En este caso la situación es muy diferente, porque estas especies no se ionizan totalmente en solución. Para calcular el pH hay que determinar la concentración de ion H_3O^+ a partir de la ecuación estequiométrica y la expresión de la constante de equilibrio, K_a . Por ejemplo, si se quiere averiguar el pH de una solución $0,100 \text{ mol/L}$ de ácido nitroso se procede del siguiente modo.

a) Datos disponibles:

Concentración inicial del ácido nitroso: $[HNO_2]_i = 0,100 \text{ mol/L}$

Constante de equilibrio $K_a = 7,20 \cdot 10^{-4}$ a 25°C

Se escribe la ecuación correspondiente:



b) Constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

c) Tabla de concentraciones: se construye una tabla que establece las concentraciones de las diferentes especies en las distintas situaciones.

Concentración	$[HNO_2]/\text{mol L}^{-1}$	$[H_3O^+]/\text{mol L}^{-1}$	$[NO_2^-]/\text{mol L}^{-1}$
Inicial	0,100	0	0
Cambio	-x	+x	+x
Equilibrio	$0,100 - x$	+x	+x

Se parte suponiendo que inicialmente solo hay HNO_2 , cuya concentración es $0,100 \text{ mol/L}$. A medida que procede la reacción, el HNO_2 cede protones al agua y se van formando H_3O^+ y NO_2^- . Estos iones también reaccionan entre sí para restituir parte del HNO_2 hasta que se alcanza el estado de equilibrio. Por cada molécula que se ioniza se forma un ion de H_3O^+ y otro de NO_2^- .

La cantidad de HNO_2 que se ha ionizado se designa por "x". Esto significa que en el equilibrio:

$$[\text{HNO}_2] = 0,100 - x$$

Como se han ionizado $x \text{ mol/L}$ de ácido, se han formado $x \text{ mol/L}$ H_3O^+ y $x \text{ mol/L}$ de NO_2^- .

d) Incorporación de datos en la expresión de la constante.

$$K_a = \frac{x^2}{0,100 - x} = 7,20 \cdot 10^{-4}$$

e) Desarrollo de la ecuación: conduce a una ecuación de segundo grado.

Por lo tanto, se tiene:

$$x^2 + 7,20 \cdot 10^{-4} x - 7,20 \cdot 10^{-5} = 0$$

f) Cálculo del pH: se obtienen dos valores para x : $+8,13 \cdot 10^{-3}$ y $-8,85 \cdot 10^{-3}$.

La solución correcta es $+8,13 \cdot 10^{-3}$, porque no existen concentraciones negativas. Por lo tanto, la concentración de ion H_3O^+ y el pH son:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2,09$$

g) Cálculo aproximado: muchas veces no es necesario obtener valores exactos a través de la resolución de ecuaciones complejas. El mismo cálculo anterior se puede hacer de manera aproximada, despreciando el valor de x solo en el denominador de la expresión de la constante de equilibrio, K_a , resultando:

$$K_a = \frac{x^2}{0,100} = 7,20 \cdot 10^{-4}$$

Resolviendo la ecuación en x :

$$x = \sqrt{7,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,100} = 8,48 \cdot 10^{-3}$$

Este resultado conduce a:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2,07$$

El desprecio de x en el denominador generalmente no afecta significativamente el cálculo de la concentración de iones hidronio y el pH. Compara los dos resultados obtenidos.

Para tener en cuenta

Una ecuación de segundo grado se escribe en términos generales así:

$$ax^2 + bx + c = 0.$$

La solución es:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Ácidos polipróticos

Cuando un ácido posee solo un hidrógeno ionizable se le denomina monoprótico. Pero hay ácidos que tienen más de un protón, llamados ácidos polipróticos. Si un ácido posee dos protones es un ácido diprótico, si tiene tres es triprótico. Estos ácidos se ionizan por etapas, cediendo un protón en cada una de ellas. Este tipo de ionización complica, en principio, los cálculos, porque hay más de una constante de ionización.

Por ejemplo, el ácido sulfuroso (H_2SO_3) es un ácido diprótico débil. Por lo tanto, tiene dos constantes de equilibrio y dos etapas de ionización.

Primera etapa de ionización:



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

Segunda etapa de ionización:



$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

Comparando las dos constantes de equilibrio, se ve claramente que solo es importante la primera disociación, porque es mucho mayor que la segunda. Este resultado es lógico, porque es más fácil quitarle un protón a un ácido neutro (H_2SO_3) que a un ion con carga negativa como HSO_3^- . Esta situación se reproduce con otros ácidos polipróticos como el ácido ortofosfórico, H_3PO_4 y el ácido sulfhídrico H_2S .

Un ejemplo:

Se dispone de una solución acuosa de H_2SO_3 0,10 mol/L. ¿Cuáles son las concentraciones en el equilibrio de H_3O^+ , HSO_3^- , SO_3^{2-} y H_2SO_3 ?

Respuesta:

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado en un ácido monoprótico, en la primera disociación, $x = [H_3O^+]$. Además $[H_3O^+] = [HSO_3^-]$. Luego, la constante de equilibrio es:

$$K_{a1} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado se obtiene $x = 0,030$. Por lo tanto en el equilibrio:

$$[H_3O^+] = [HSO_3^-] = 0,030 \text{ mol/L}$$

$$[H_2SO_3] = 0,100 - x = 0,10 - 0,030 = 0,070 \text{ mol/L}$$

¿Cómo influye la segunda constante?

Como $K_{a2} < K_{a1}$, la disociación del bisulfito es muy pequeña comparada con la del ácido sulfuroso. Sustituyendo las concentraciones de H_3O^+ y HSO_3^- en la segunda constante de equilibrio, resulta:

$$K_{a2} = \frac{0,030[SO_3^{2-}]}{0,030}, \text{ de donde } K_{a2} = [SO_3^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

• Soluciones reguladoras de pH

Un hecho conocido y de gran trascendencia ocurre cuando se disuelven en el agua sustancias como óxidos de nitrógeno (NO_x) o dióxido de azufre (SO_2), que dan lugar a la lluvia ácida. El agua no tiene la capacidad de resistir el cambio de pH producido por la formación de ácidos en estas reacciones. El pH puede cambiar en varias unidades. Sin embargo, existen soluciones que son capaces de resistir en un amplio rango los cambios de pH cuando se le agregan ácidos o bases. Estas soluciones, llamadas **reguladora**, **amortiguadora**, **tampón** o **buffer**, tienen un papel decisivo en el correcto funcionamiento de los sistemas biológicos y químicos.

Una solución reguladora es una solución que tiene la capacidad de resistir los cambios de pH cuando se le agregan cantidades pequeñas de ácido o de base.

Una solución reguladora requiere dos componentes. Uno de ellos debe ser capaz de neutralizar las bases y el otro, los ácidos. Para cumplir con esta condición una solución reguladora puede estar formada por:

- Mezcla de un ácido débil y la base conjugada correspondiente.
- Mezcla de una base débil y el ácido conjugado correspondiente.

Por ejemplo, se puede preparar una solución reguladora mezclando en medio acuoso cantidades similares de ácido acético (CH_3COOH) y acetato de sodio (CH_3COONa), sal que contiene la base conjugada CH_3COO^- . Del mismo modo, se puede obtener una solución reguladora mezclando en partes iguales amoníaco (NH_3) y cloruro de amonio (NH_4Cl).

Se puede explicar cómo actúa una solución reguladora con un ejemplo concreto. Para una solución formada por CH_3COOH y CH_3COONa , se tienen:



La primera reacción es un equilibrio con una disociación parcial del ácido acético. En cambio la segunda reacción es una disociación total en agua.

Para tener en cuenta

El ácido acético es un electrolito débil; en cambio, el acetato de sodio es un electrólito fuerte.

Para tener en cuenta

Muchos fármacos están preparados en un medio regulador a fin de resistir cualquier cambio de pH que podría producirse en su consumo.



Para tener en cuenta

Muchas reacciones químicas que ocurren en los seres vivos son muy sensibles a los cambios de pH. En los organismos existe un conjunto complejo de amortiguadores, tanto en las células como en los fluidos corporales.

Por ejemplo, el plasma sanguíneo, uno de los componentes esenciales de la sangre, tiene un pH alrededor de 7,40 que se mantiene por la acción de varios sistemas de amortiguadores, siendo el más importante el formado por $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$.

Neutralización de ácido añadido

Si a la solución reguladora se le agrega una pequeña cantidad de ácido fuerte (HCl), el ion H_3O^+ es neutralizado por el ion CH_3COO^- , formando una cantidad equivalente de CH_3COOH .

Neutralización de base añadida

En el caso que se añada una pequeña cantidad de base fuerte, el ion OH^- es neutralizado por el CH_3COOH para dar una cantidad equivalente de CH_3COO^- .

El pH de una solución amortiguadora depende de la constante K_a (o pK_a) y de las concentraciones relativas de ácido y base que la forman.

Un ácido débil general HA se disocia en agua según:



donde la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Reordenando la expresión resulta:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Tomando el logaritmo decimal de ambos miembros de la ecuación, luego multiplicando por -1 y utilizando los conceptos de pH y pK_a , se obtiene:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Dado que A^- es una base y HA es un ácido se acostumbra escribir la ecuación anterior como:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]}$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de Henderson-Hasselbalch.

Cálculo del pH en una solución reguladora

a) ¿Por qué el agua pura no es una solución reguladora?

El pH del agua pura es 7,0. Al agregar 0,010 mol de HCl a 1,0 L de agua se obtiene una solución de HCl 0,010 mol/L, disminuyendo drásticamente el pH de 7,0 a 2,0.

b) Se prepara una solución disolviendo en agua 0,10 mol de CH_3COOH y 0,10 mol de CH_3COO^- hasta tener 1 L de disolución.

¿Cuál es el pH de esta mezcla? Para el ácido acético $K_a = 1,80 \cdot 10^{-5}$ y $pK_a = 4,74$.

Utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch se obtiene el pH de la mezcla:

$$pH = 4,74 + \log \frac{0,1}{0,1} = 4,74$$

- c) Al agregar 0,01 mol de HCl a la mezcla anterior se produce una disminución de acetato en 0,01 mol y un aumento simultáneo de ácido acético en 0,01 mol:



	Acetato	Ácido clorhídrico	Ácido acético
Inicial	0,10 mol	0,010 mol	0,10 mol
Final	(0,10 - 0,01) mol	0 mol	(0,10 + 0,01) mol

Sustituyendo los datos de la tabla se obtiene el pH:

$$pH = 4,74 + \log \frac{0,10 - 0,01}{0,10 + 0,01} = 4,74 + \log \frac{0,09}{0,11} = 4,65$$

Como se observa, el pH disminuyó apenas de 4,74 a 4,65, lo que significa que la mezcla ácido acético/acetato ha resistido satisfactoriamente el agregado de un ácido fuerte, cumpliendo la función de una solución reguladora o amortiguadora del pH.

- d) Calcula cuál sería el pH de una solución reguladora de ácido acético/acetato si se le adiciona 0,01 mol de hidróxido de sodio.



Las soluciones buffer o tampones son de amplio uso en las distintas áreas de la investigación científica, en especial en el área química y la biológica.

@ En la red

Algo más sobre soluciones amortiguadoras:

<http://www.monografias.com/trabajos37/escala-calorimetrica/escala-calorimetrica.shtml>

En la siguiente página encuentras algo más sobre titulaciones e indicadores:

http://roble.pntic.mec.es/~mbedmar/iesao/quimica/acido_ba.htm

http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qg/equilibrios%20acido_base.pdf

Habilidades y destrezas

- Observar
- Experimentar
- Recopilar datos
- Ordenar datos
- Analizar
- Calcular
- Concluir

3. Titulaciones ácido-base

¿Cómo se determina la concentración de una solución de un ácido o de una base?

Una titulación de ácido-base consiste en agregar gradualmente una solución de concentración conocida a otra solución de concentración desconocida, hasta que la neutralización se complete.

El punto en que ha reaccionado completamente el ácido con la base se llama **punto de equivalencia de la titulación**. Para determinar este punto, se utiliza un indicador, que se caracteriza, porque tiene colores diferentes en medio ácido y en medio básico. El punto en que cambia el color de un indicador, se llama **punto final de la titulación**. Por lo tanto, hay que elegir un indicador, cuyo punto final corresponda o se acerque lo más posible al punto de equivalencia.

Actividad experimental: Titulación (o valoración) de un ácido fuerte con una base fuerte



MATERIALES

- Bureta de 25 mL.
- Vasos de precipitado (o matraz Erlenmeyer).
- Pipeta graduada.
- Gotario.
- Embudo.
- Pinza.
- Soporte universal.
- Hidróxido de sodio.
- Ácido clorhídrico.
- Fenolftaleína.
- Soporte.
- Cotona y lentes de protección.

En esta actividad determinaremos la concentración de una solución de un ácido fuerte con una base fuerte de concentración conocida.

Advertencia de seguridad: Las soluciones de NaOH y HCl son peligrosas y pueden causar daños irreparables a la piel. Usar lentes y guantes de protección. Te sugerimos que solicites a tu profesor(a) que te proporcione una solución ya valorada de hidróxido de sodio del orden de 0,1 M.

Procedimiento:

- Mide con una pipeta exactamente 10 mL de solución de ácido clorhídrico de concentración desconocida. Coloca esta solución en un vaso de precipitado (o en el matraz Erlenmeyer) y agrégle dos gotas de fenolftaleína con un gotario. Conviene colocar el vaso de precipitado sobre un papel blanco para visualizar mejor el cambio de color.
- Con la pinza sujeta la bureta en posición vertical al soporte universal. Con ayuda del embudo llena la bureta con la solución de hidróxido de sodio de concentración conocida. Enrasa el nivel de la solución de hidróxido en el cero de la bureta. Ubica bajo la bureta el vaso de precipitado que contiene el ácido clorhídrico.
- Deja caer gota a gota la solución de hidróxido de sodio desde la bureta sobre la solución de ácido clorhídrico. Agita ligeramente el vaso de precipitado con una mano. Cuando aparece color rosado en la solución contenida en el vaso, detiene la titulación, porque se ha

alcanzado el punto final. Lee el volumen ocupado de solución de hidróxido de sodio en la bureta. Es necesario repetir la medición a lo menos dos veces. Lo ideal es que entre estas titulaciones no se encuentre una diferencia de volumen mayor de 0,1 mL. Saca el promedio del volumen de hidróxido utilizado.

- Calcula la concentración de la solución de ácido clorhídrico mediante la expresión:

$$C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$$

Donde:

C_{NaOH} : concentración de la solución de NaOH en mol/L.

C_{HCl} : concentración desconocida de la solución de HCl.

V_{NaOH} : volumen de NaOH ocupado en la titulación.

V_{HCl} : volumen de HCl titulado.

En este caso la incógnita es C_{HCl} :

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

• Indicadores de ácido-base

Un indicador ácido-base es un ácido (o una base) orgánico débil que tiene colores diferentes en medio ácido y básico.

HIn : Indicador ácido. Color A.

In^- : Base conjugada. Color B.



De acuerdo con el Principio de Le Châtelier, en un medio ácido, el equilibrio se desplaza hacia el miembro de la izquierda con lo que predomina HIn , mientras que en un medio básico predomina In^- .

Tabla 5. Tabla de indicadores.

Indicador	Color en ambiente ácido	Color en ambiente básico	Rango de pH
Azul de timol	Rojo	Amarillo	1,2 – 2,8
Azul de bromofenol	Amarillo	Azul violeta	3,0 – 4,6
Anaranjado de metilo	Anaranjado	Amarillo	3,1 – 4,4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4,2 – 6,3
Azul de clorofenol	Amarillo	Rojo	4,8 – 6,4
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6,0 – 7,6
Rojo fenol	Amarillo	Rojo	6,0 – 8,0
Rojo de cresol	Amarillo	Rojo	7,2 – 8,8
Fenoltaleína	Incoloro	Rojo	8,3 – 10,0
Amarillo de alizarina	Amarillo	Violeta	10,0- 12,0

Para tener en cuenta

Un indicador es un ácido o base débil que cambia el color, a medida que se modifica el pH de la solución.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Experimentar
- Recopilar datos
- Ordenar datos
- Calcular
- Graficar
- Analizar
- Concluir

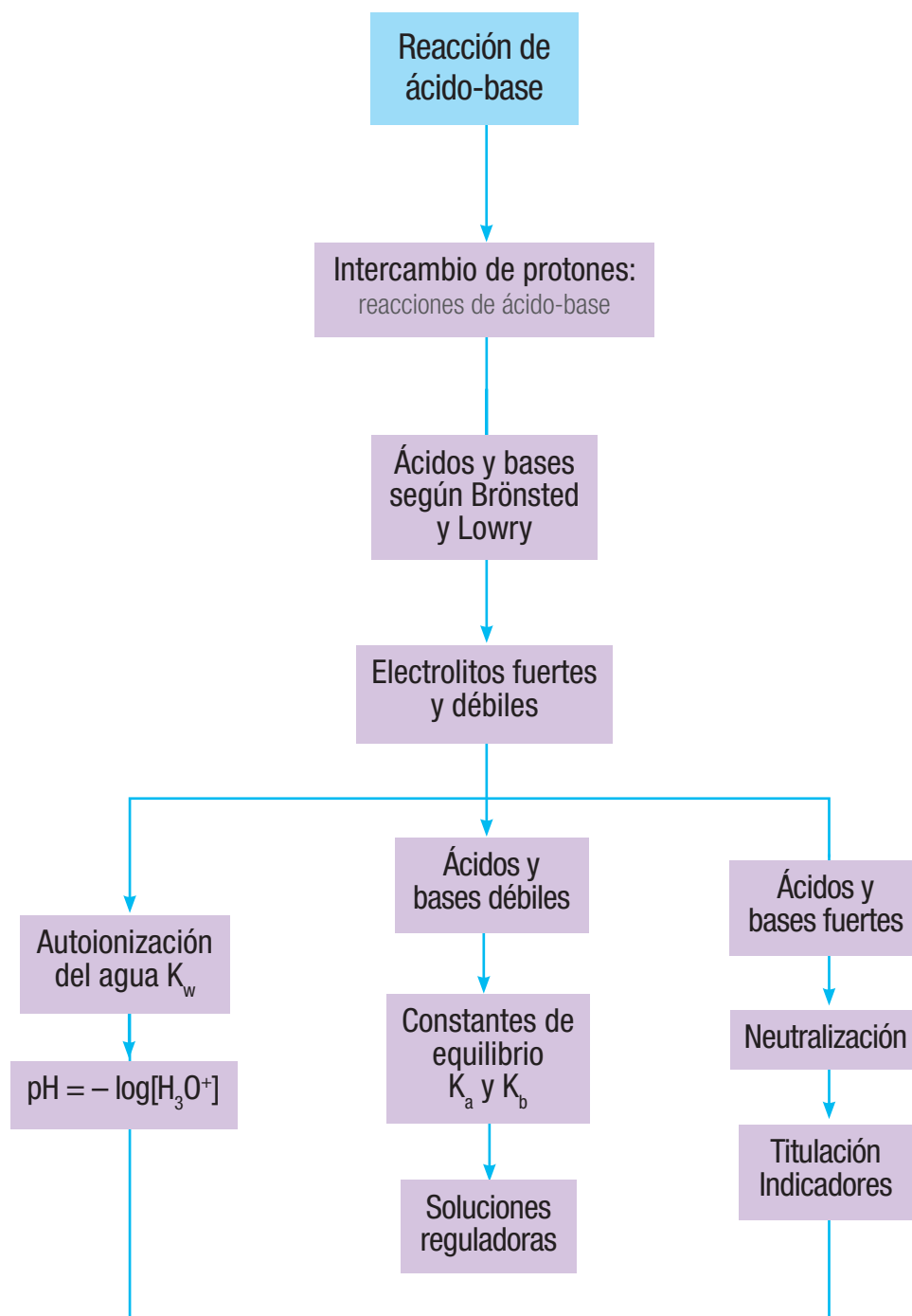
Actividad de aplicación: Construcción de una curva de titulación de pH

La curva de titulación es un gráfico de pH en función del volumen del titulante agregado. El trazado del gráfico facilita la visualización de la trayectoria que sigue la curva a medida que se agrega disolución de NaOH y determinar el punto de equivalencia de la titulación. Además, facilita escoger el indicador más apropiado cuando la titulación se realiza en forma práctica. En esta actividad se titula un ácido fuerte 0,100 mol/L con una base fuerte 0,100 mol/L, completando previamente la tabla adjunta.

Procedimiento:

- Se parte con 50,0 mL de HCl 0,100 M que se titulan con NaOH 0,100 M.
- En tu cuaderno, completa la tabla de datos como la que está a la derecha.
- Con los datos obtenidos construye un gráfico colocando en la ordenada el pH y en la abscisa el volumen del titulante (NaOH) en mL.
- Construido el gráfico estudia cuál o cuáles de los indicadores dados en la tabla son los más adecuados.

Volumen NaOH añadido/mL	Volumen de HCl no neutralizado/mL	Volumen total/mL	$[H_3O^+]$	pH
0,0	50,00	50,00	0,100	1,00
10,00	40,00	60,00	0,0667	1,18
20,00				
30,00				
40,00				
49,00				
49,90				
50,00				
	Volumen de NaOH en exceso		$[OH^-]$	
50,01				
51,00				
55,00				
60,00				
70,00				



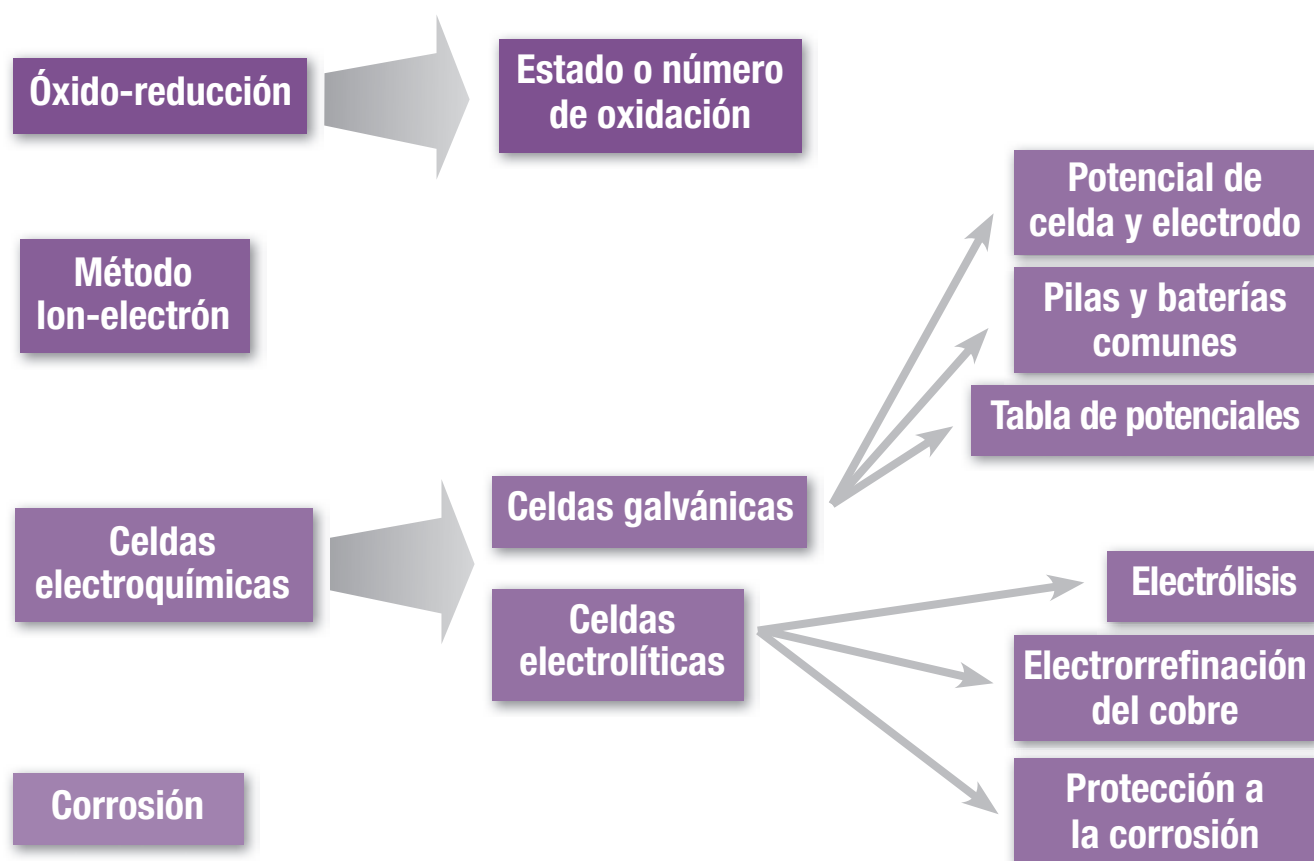
Evaluación del Capítulo

Contesta en tu cuaderno las siguientes preguntas:

1. ¿Por qué una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M tiene un pH más alto que una solución de amoníaco 0,1 M?
2. Al medir el pH a cinco soluciones se encuentran los siguientes valores: 3,1; 7,4; 2,6; 11,0; 5,2. ¿Cuál(es) de estas soluciones es (son) ácida, básica o neutra?
3. Indica tres propiedades que caracterizan a los ácidos.
4. Calcula el pH de una solución de ácido perclórico 0,001 M.
5. ¿Cuál es la mínima información que necesitas para calcular el pH de una solución de una base débil?
6. Calcula el pH de una solución reguladora que contiene 0,60 mol/L de ácido acético y 0,40 mol/L de acetato de sodio.
 - a) ¿Qué ocurre si le agregas 0,02 mol de ácido clorhídrico a 1,0 L del tampón? ¿Cuál es el pH?
 - b) Si a 1,0 L del tampón se le adicionan 0,02 mol de hidróxido de sodio, ¿cuál es el pH resultante?
7. El pH ideal de las piscinas es del orden de 7,4. ¿Qué indicador sugieres para controlar el pH de una piscina? Revisa los datos de la tabla de indicadores (pág. 91).
8. A 25 °C la aspirina es un ácido débil de $pK_a = 3,48$. ¿Cómo es comparativamente la aspirina con el ácido acético, más fuerte o más débil? Ver tabla en página 83.
9. Una disolución de ácido nítrico y otra de ácido fórmico tienen $pH = 3,0$. ¿Cuáles son las concentraciones iniciales de los respectivos ácidos? Ver tabla en página 83.
10. A 20 mL de ácido clorhídrico 0,10 M se agregan 10 mL de solución 0,10 M de NaOH.
 - a) ¿Cuál es la concentración de HCl y NaOH en la mezcla?
 - b) ¿Cuál es el pH de la solución?
11. ¿Qué masa de NaOH se debe agregar a 100 mL de HNO_3 0,40 mol/L para neutralizar totalmente el ácido?

2

Reacciones redox



Las reacciones de óxido-reducción se producen por un intercambio de electrones entre un reductor y un oxidante. Son reacciones que tienen un papel protagonista en la química, en la industria química, en los seres vivos y en la naturaleza. Estas reacciones químicas se producen en las pilas y baterías, en la electrólisis y participan en la corrosión de metales. También son procesos de óxido-reducción la combustión de la madera, la combustión de productos derivados del petróleo y los procesos de contaminación. Este tipo de reacciones juega un papel fundamental en numerosos fenómenos biológicos como el metabolismo, la respiración, la fermentación y la fotosíntesis.

¿Has observado que cuando se quema una hoja de papel, los materiales de partida son diferentes de los residuos que quedan?
 ¿Qué fenómeno ocurre cuando prendes una estufa a gas licuado?
 ¿Por qué se forma herrumbre en clavos o alambres de hierro?
 ¿Cómo crees que funciona la pila de un reloj o de una radio?
 ¿Qué crees que pasa con la gasolina cuando funciona el motor de un automóvil?

Actividad exploratoria: Una reacción redox



Advertencia de seguridad: Usa la cotona, los lentes de protección y sigue las instrucciones del profesor(a).

Procedimiento:

1. Coloca una o dos granallas de cinc en un tubo de ensayo.
 2. Agrégale unos 2 mL de ácido clorhídrico concentrado.
 3. Observa la reacción.
 ¿Cuáles son los estados físicos de los reactantes y de los productos que tú detectas?
 4. Acerca, cuidadosamente, durante algunos segundos, un fósforo encendido a la boca del tubo.
- ¿Qué observas? Anota los resultados.

5. ¿Qué ocurre si colocas una tira de cobre en vez de cinc? Anota los resultados.
6. Intenta escribir las ecuaciones que representan estas reacciones.



MATERIALES

- 1 gradilla con tubos de ensayo.
- Granallas de cinc.
- 1 solución de ácido clorhídrico concentrado.
- Bombilla.
- Fósforos.
- Laminilla de cobre.
- Cotona.
- Anteojos de seguridad.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Registrar datos
- Analizar
- Comparar
- Interpretar
- Manipular



Conceptos clave

- Oxidación
- Reducción
- Reacción redox

Para tener en cuenta

El sodio es un metal blando y de color amarillo pálido, que reacciona violentamente con agua, por lo que se le guarda bajo parafina.

El cloro es un gas amarillo-verdoso, de olor picante y venenoso, que existe normalmente como molécula Cl_2 .

El producto de la reacción entre el sodio y el cloro es el cloruro de sodio, polvo blanco, que es la sal común comestible.

1. Oxidación y reducción

La **oxidación** es la pérdida de electrones que puede experimentar una sustancia.

La **reducción** es la ganancia de electrones que puede experimentar una sustancia.

Por ejemplo, la reacción entre el sodio y el cloro para dar cloruro de sodio es una reacción redox. En esta reacción, el sodio pierde un electrón (e^-) para transformarse en ion sodio con carga +1. Se dice que el sodio ha sufrido una oxidación, o se ha oxidado.



Por otra parte, el cloro gana un electrón para convertirse en ion cloruro con carga -1. Se dice que el cloro ha experimentado una reducción, o se ha reducido.



Entonces, el proceso de óxido-reducción consiste en una transferencia de electrones desde la sustancia que se oxida (Na) a aquella que se reduce (Cl_2). Se debe hacer notar que los dos procesos ocurren simultáneamente.

Para obtener la reacción global, se deben sumar las dos semirreacciones. Entonces:



El producto formado corresponde a un sólido cristalino que se representa por $\text{NaCl}(s)$.

Si observas con mayor profundidad la reacción anterior, el sodio, al entregar un electrón, ha actuado como agente reductor del cloro, mientras que este último, al recibir un electrón del sodio, se comporta como un agente oxidante. Observa que el sodio, al actuar como agente reductor, se oxida y el cloro, al comportarse como agente oxidante, se reduce

Antiguamente se empleaba el término oxidación para indicar la combinación de un elemento con oxígeno.

Una ecuación iónica neta es aquella conformada solo por las especies que realmente cambian durante la reacción. El resto de las especies tienen un papel de espectador.

Actividad experimental: Una reacción redox

En esta actividad se verifica experimentalmente en términos cualitativos el fenómeno de la óxido-reducción.

Procedimiento:

- Se colocan en un vaso 50 mL de la solución de sulfato cúprico. ¿Qué color tiene la solución?
- Pesa la lámina de cinc y sumérgela en la solución.
- Deja reposar por varias horas. ¿Qué observas?
- Seca cuidadosamente la lámina y pésala nuevamente. Anota los resultados.
- Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción. Identifica al agente oxidante y al agente reductor. Escribe la ecuación iónica neta que representa el proceso que observas.
- En el otro vaso coloca 50 mL de la solución de sulfato de cinc.
- Pesa la lámina de cobre y sumérgela en la solución. Déjala reposar por varias horas.
- Seca cuidadosamente la lámina y pésala nuevamente. Anota los resultados.
- Compara la masa de las láminas de cinc y de cobre, antes y después de ambos experimentos.

MATERIALES

- Láminas de cinc y de cobre.
- Solución de sulfato cúprico.
- Solución de sulfato de cinc.
- 2 vasos de precipitado de 100 mL.
- Balanza granataria.

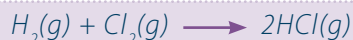
Habilidades y destrezas

- Observar
- Experimentar
- Registrar datos
- Analizar
- Comparar
- Interpretar

• Estados o números de oxidación

Como vimos anteriormente, cuando reacciona el sodio con el cloro, se transfiere totalmente un electrón, desde el sodio al cloro para formar Na^+ y Cl^- . Este cambio representa una transferencia de electrones.

Sin embargo, cuando reacciona el hidrógeno con el cloro forma cloruro de hidrógeno (HCl). En este caso solo se produce una transferencia parcial de un electrón desde el hidrógeno al cloro. No se alcanzan a formar iones. Se ha creado un **enlace covalente polar**.



No obstante estas diferencias, ambos tipos de reacciones se tratan como reacciones de óxido-reducción. Por este motivo se ha introducido un concepto arbitrario, pero útil, para seguir o monitorear las reacciones redox, denominado **estado de oxidación (EDO) o número de oxidación (NDO)**.

El **número o estado de oxidación** es el número de cargas que tendría un átomo en una molécula o en un compuesto iónico si los electrones fueran transferidos totalmente. En forma alternativa, se le puede definir también como la carga que tendría un átomo, si los electrones en cada enlace fueran asignados al elemento más electronegativo.

En la red

http://www.educarchile.cl/medios/articles-80602_DocumentoAdjunto_0.doc

Una completa monografía sobre los temas tratados en este capítulo.

http://fresno.cnice.mecd.es/fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_5_princ.htm

Para tener en cuenta

Reacciones redox

La vida se sustenta en gran medida por reacciones redox. La respiración y el metabolismo de los alimentos, que nos proporcionan energía, corresponden a reacciones de oxidación y reducción. La fotosíntesis, proceso mediante el cual las plantas producen hidratos de carbono, y generan oxígeno, son también reacciones redox.

Vocabulario

Electronegatividad: es una medida de la habilidad o capacidad de un átomo en una molécula para atraer los electrones en un enlace.

Los números de oxidación permiten reconocer cuáles elementos se han oxidado o se han reducido. Según esta convención, la oxidación de un elemento significa el aumento de su número de oxidación y la reducción una disminución del número de oxidación del elemento.

Electronegatividades de los elementos.

GRUPO

PERIODO

1A

2A

3A

4A

5A

6A

7A

8A

1B

2B

1

2

3

4

5

6

7

Bajo 1.0

1.0–1.4

1.5–1.9

2.0–2.4

2.5–2.9

3.0–4.0

H																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Reglas básicas para determinar los números de oxidación (NDO)

1. El **NDO** de un elemento libre, o sea, no combinado con otro elemento es 0.

Por ejemplo en H_2 , Na y Cl_2 el **NDO** es 0. A veces, para indicar el **NDO** igual a 0 de un metal como el sodio se escribe $Na^{(0)}$.

2. El **NDO** para iones monoatómicos simples es igual a la carga del ion.

Por ejemplo el **NDO** en Na^+ es +1, en Al^{3+} es +3 y en Cl^- es -1.

3. El **NDO** del hidrógeno es +1 y del oxígeno es -2 en la mayoría de los compuestos. Se presentan excepciones en los hidruros metálicos, donde el **NDO** del hidrógeno es -1; mientras que el oxígeno es -1 en los peróxidos y +2 en los compuestos de flúor.

4. La suma de los **NDO** de todos los átomos en un compuesto neutro es 0, pero en un ion poliatómico la suma algebraica de los **NDO** debe dar la carga del ion.

El número de oxidación se puede emplear, para reconocer si una reacción es de óxido-reducción y, en algunos casos, para balancear ecuaciones.

Actividad de aplicación: Determinación de números de oxidación

- Considerando las reglas básicas anteriores, determina los números de oxidación de cada átomo en:

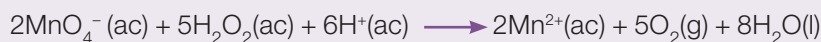
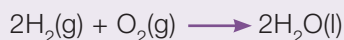
H_2O , HClO_4 , Na_2S , CaO , ZnSO_4 , NaF , SO_3 , Al_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_4^- , ClO_3^- , NH_4NO_3 .

Habilidades y destrezas

- Analizar
- Calcular
- Registrar

Actividad teórica: Reconocimiento de reacciones redox

- Utilizando los números de oxidación, determina cuáles de las siguientes reacciones (igualadas) son redox y cuáles no lo son.



Habilidades y destrezas

- Analizar
- Determinar
- Calcular

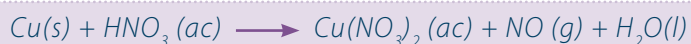
2. Igualación de ecuaciones redox

• Método de ion electrón

En algunas situaciones es muy fácil igualar una ecuación redox por simple inspección. Pero como en muchos casos la tarea es más difícil, se han diseñado métodos para hacerlo. Como se mencionó anteriormente, se pueden utilizar los cambios en los números de oxidación para igualar ecuaciones redox. Sin embargo, el método más empleado hoy día es el método de ion-electrón, el cual se puede aplicar en medio acuoso ácido o básico.

En este capítulo se consideran solo las reacciones en medio ácido. En el método ion-electrón las sustancias se deben escribir en la forma más cercana o parecida a como se encuentran en ese medio. Por ejemplo, pueden presentarse en forma molecular o iónica.

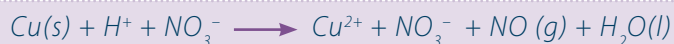
Se ilustra el método de ion-electrón con la reacción de cobre con ácido nítrico. La ecuación molecular no igualada es:



Procedimiento para aplicar el método

a) **Conservación de la masa y de la carga.** La igualación se basa en que se deben conservar la masa y la carga eléctrica y que el número de electrones cedido en la oxidación debe ser igual al ganado en la reducción.

b) **Ecuación iónica.** Como la reacción se verifica en solución, conviene escribir primero la ecuación iónica correspondiente, porque participan electrolitos fuertes como el ácido nítrico y el nitrato cúprico.



c) **Identificación de reductor y oxidante.** Se deben identificar las especies que son oxidadas o reducidas. Empleando los números de oxidación se determina que el Cu es oxidado desde 0 a +2. Del mismo modo, se encuentra que el número de oxidación del nitrógeno es +5 en el HNO_3 , mientras que en el NO es +2, lo cual significa que el ion NO_3^- se ha reducido. Luego se escriben las semirreacciones correspondientes:



Esto quiere decir que el Cu se comporta como **reductor** y el ion NO_3^- actúa como **oxidante**.

d) **Semirreacción de oxidación.** Se igualan las masas y las cargas. El número de átomos de cobre ya está balanceado, pero no la carga. Para igualar la carga se agregan 2 electrones (e^-) en el miembro de la derecha.



e) **Semirreacción de reducción.** Se igualan las masas y las cargas en la segunda semirreacción.

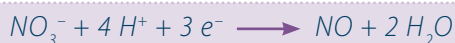
- **Balance de oxígeno.** Se igualan los átomos de oxígeno, agregando tantas moléculas de agua en el miembro donde falten, es decir, 2 moléculas de agua en el miembro de la derecha.



- **Balance del hidrógeno.** Se igualan los átomos de hidrógeno, agregando tantos iones H^+ en el lado de la ecuación donde falten. En este caso, se adicionan 4 iones hidrógeno en el miembro de la izquierda, dado que la reacción se realiza en un ambiente ácido.



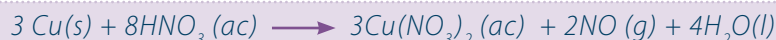
- **Balance de carga.** Se agregan $3 e^-$ en el miembro de la izquierda.



f) **Ecuación iónica global.** Para que el número de electrones cedidos en la oxidación sea igual a los captados en la reducción, se debe multiplicar la primera semirreacción por 3 y la segunda por 2, resultando:



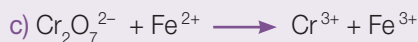
g) **Ecuación molecular global.** Se vuelve a la ecuación molecular inicial, utilizando los coeficientes encontrados.



Se observa que solo dos moléculas de HNO_3 experimentan el proceso de reducción a NO . Las 6 moléculas restantes de HNO_3 participan en la formación de la sal.

Actividad de aplicación: Igualación de ecuaciones redox

- Utilizando el método de ion-electrón, iguala las siguientes ecuaciones redox que se llevan a cabo en medio ácido.



Habilidades y destrezas

- Analizar
- Aplicar método



Luigi Galvani (1737-1798). Médico, fisiólogo y físico italiano que en 1780 descubrió que el contacto de dos metales diferentes con el músculo de una rana producía electricidad.



Detalle del experimento realizado por Galvani.

Para tener en cuenta

Un **electrodo** es una barra de carbono o de metal que se puede introducir en un gas, solución o sólido iónico fundido y que es capaz de conducir la corriente eléctrica. El electrodo conduce la electricidad entre la celda y el entorno. Hay dos tipos de electrodos: **ánodo** donde se produce la oxidación, y **catodo** donde se lleva a cabo la reducción. Una **semicelda** corresponde a la mitad de una celda electroquímica, donde ocurre una semirreacción.

3. Celdas electroquímicas

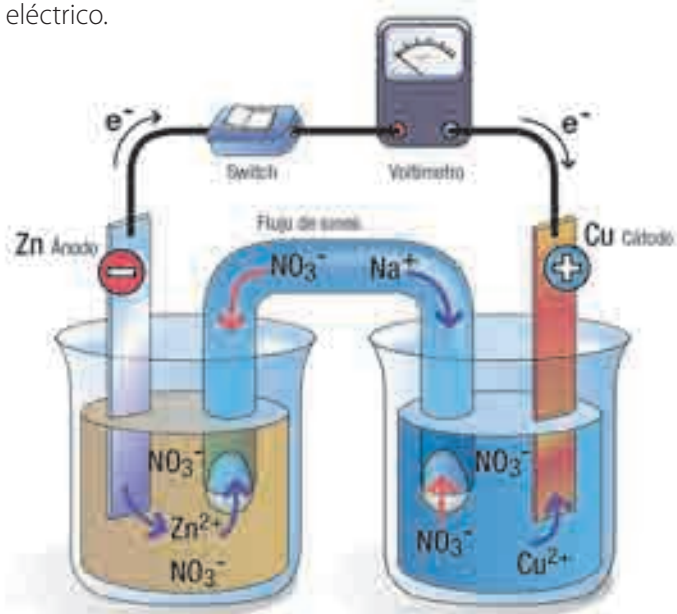
La electroquímica trata con reacciones redox que generan o utilizan energía eléctrica. Estas reacciones se producen en celdas electroquímicas.

Las celdas electroquímicas se pueden clasificar en:

- Celdas galvánicas.** También se denominan celdas voltaicas o pilas. Aprovechan una reacción redox espontánea para producir energía eléctrica. Esto significa que se transforma energía química en energía eléctrica. Desde el punto de vista termodinámico, el sistema realiza trabajo sobre el entorno.
- Celdas electrolíticas.** Requieren una fuente externa de energía eléctrica para generar una reacción química redox no espontánea. Termodinámicamente, en el fenómeno electrolítico el medio externo realiza trabajo sobre el sistema.

• Celdas galvánicas

Una celda galvánica o pila está formada por dos compartimentos, llamados **semiceldas**. En uno de ellos se produce la oxidación y en el otro, la reducción. Cada **semicelda** está formada por un electrodo sumergido en una solución iónica. Las **semiceldas** están conectadas por un circuito externo, que conduce los electrones generados en la **semicelda** de oxidación, y por un **punto salino**, generalmente en forma de U invertida, que cierra el circuito eléctrico.



Actividad experimental: Construcción de la celda de Daniell

Procedimiento:

- Limpiar la barra de cinc y la barra de cobre con una lija fina.
- Colocar en un vaso de precipitado 80 mL de una solución de ZnSO_4 0,1 M y en el otro, 80 mL de una solución de CuSO_4 0,1 M.
- Introducir la barra de cinc en la solución de sulfato de cinc y la de cobre en la solución de sulfato de cobre (II).
- Llenar el tubo en "U" con cloruro de potasio 0,5 M y cerrar los extremos con algodón.
- Armar el sistema tal como se presenta en la figura de la página 102.
- ¿Qué observas cuando se cierra el circuito?
- ¿Dónde ocurre la oxidación y la reducción?
- ¿Cuál es el oxidante y el reductor?
- ¿Qué papel juega el puente salino?
- Escribe las semirreacciones, la ecuación iónica global y la ecuación molecular global.

MATERIALES

- 2 vasos de precipitado de 100 mL.
- Solución de sulfato de cinc (ZnSO_4) 0,1 M.
- Solución de sulfato cúprico (CuSO_4) 0,1 M.
- 1 barra o lámina de cinc y otra de cobre.
- Lija fina.
- 1 trozo de alambre conductor delgado.
- 1 tubo en U.
- Solución concentrada de cloruro de potasio (KCl).
- Algodón o lana de vidrio.
- 1 ampolleta de linterna o un voltímetro.
- También se puede usar nitrato de cinc, nitrato de cobre (II) y nitrato de sodio para el puente salino.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Experimentar
- Registrar datos
- Clasificar
- Comparar
- Interpretar
- Manipular

• Potencial de celda

Como se ha visto, la celda galvánica genera energía eléctrica por la reacción espontánea que allí se produce. En otras palabras, la celda convierte el cambio de energía libre (ΔG) de la reacción espontánea en energía cinética de los electrones, lo que da lugar a una corriente eléctrica, la cual fluye desde el **electrodo negativo: ánodo** al **electrodo positivo: cátodo**. Este flujo espontáneo de electrones se debe a una diferencia de voltaje o potencial eléctrico entre los dos electrodos de la celda. Esta diferencia se conoce como **potencial de celda**, E_{celda} o **fuerza electromotriz (fem)**, que se expresa en unidades voltios.

En términos muy simples, la diferencia de potencial eléctrico se puede interpretar como una "diferencia de presión o tensión" que ejercen los electrones para pasar del ánodo al cátodo. Debes recordar que hay otros casos donde se produce un fenómeno debido a una diferencia de potencial. Por ejemplo, la caída de agua que se observa en una cascada se debe a una diferencia de potencial gravitacional.

Para tener en cuenta

El **puente salino** cumple tres funciones: (a) permite el contacto eléctrico entre las dos soluciones, (b) evita la mezcla entre las soluciones, (c) mantiene la neutralidad eléctrica en cada semicelda. El puente salino atrae los excesos de carga positiva y negativa que se generan en ambas semiceldas, manteniendo la neutralidad eléctrica.

De la asignatura de Física debes recordar:

Trabajo eléctrico = diferencia de potencial • carga, así
1 Joule = 1 Volt • Coulomb.

P

El potencial de electrodo estándar, E° , es el potencial de electrodo en las siguientes condiciones: (a) concentraciones de solutos en solución: 1 M, (b) las presiones en el caso de un gas: 1 atm, (c) la temperatura tiene un valor específico, de 25 °C.



Alessandro Volta (1745-1827). Físico italiano que inventó la primera pila eléctrica, la cual llevó su nombre en 1800.



Esquema general de la pila de Volta.

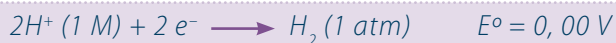
Potenciales de electrodos

Cada uno de los electrodos introducidos anteriormente tiene un potencial determinado. Sin embargo, estos potenciales de electrodos no se pueden medir en forma aislada, pero sí se pueden medir respecto de un electrodo patrón que hace las veces de un estándar.

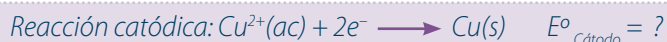
Para establecer un electrodo patrón se utiliza el concepto de **estado estándar** introducido en la Unidad 1 de este texto. Para este propósito, se ha elegido el electrodo de hidrógeno, en su estado estándar, es decir, a 1 atm de presión y 25 °C, al que se le asigna, arbitrariamente, un potencial igual a cero.

Electrodo de hidrógeno

El potencial de referencia estándar del hidrógeno corresponde a la semirreacción:



Si se construye una celda con un electrodo de cobre y otro con un electrodo estándar de hidrógeno, se obtiene experimentalmente un potencial de celda de +0,34 V. Las semirreacciones de la celda son:



Al sumar los potenciales de las semirreacciones tal como están escritas:

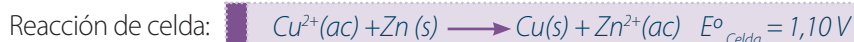
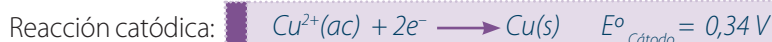
$$E^\circ_{\text{Anodo}} + E^\circ_{\text{Cátodo}} = E^\circ_{\text{Celda}}$$

y reemplazando por los valores experimentales se obtiene:

$$E^\circ_{\text{Cátodo}} = 0,34\text{ V}$$

Celda de Daniell

El potencial experimental de esta celda es 1,10 V y sus semirreacciones son:



Entonces:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Anodo}} + E^\circ_{\text{Cátodo}} &= E^\circ_{\text{Celda}} \\ E^\circ_{\text{Anodo}} + 0,34\text{ V} &= 1,10\text{ V} \\ E^\circ_{\text{Anodo}} &= 0,76\text{ V} \end{aligned}$$

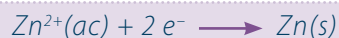
De la misma manera se puede determinar el potencial respectivo para cada electrodo.

Tabla de potenciales

Todas las semirreacciones que representan a los distintos electrodos se escriben por convención como reducciones, o sea:



Por ejemplo, para el caso del electrodo de Zn la ecuación de reducción es:



siendo su potencial $-0,76 V$ (Observa que se cambió el signo).

La medición del potencial en innumerables celdas, con distintos electrodos, permite obtener los potenciales de reducción de electrodos, los que se ordenan en una tabla con respecto al potencial de reducción del hidrógeno, que se llama **tabla de potenciales de electrodo estándar**.

Tabla 6. Potenciales de reducción estándar a 25 °C.

Forma oxidada + $n e^- \longrightarrow$ Forma reducida	$E^\circ/Volt$
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3,04
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	-2,92
$Ca^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Ca$	-2,76
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	-2,71
$Mg^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Mg$	-2,38
$Al^{3+} + 3 e^- \longrightarrow Al$	-1,66
$Zn^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Zn$	-0,76
$Cr^{3+} + 3 e^- \longrightarrow Cr$	-0,74
$Fe^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Fe$	-0,41
$Pb^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Pb$	-0,13
$Fe^{3+} + 3 e^- \longrightarrow Fe$	-0,04
$2H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$	0,00
$Cu^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Cu$	0,34
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	0,52
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-$	0,54
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0,77
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 4H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$	0,96
$O_2 + 4H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2H_2O$	1,23
$Cl_2 + 2 e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1,36
$Au^{3+} + 3 e^- \longrightarrow Au$	1,50
$MnO_4^- + 8H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$H_2O_2 + 2H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2H_2O$	1,77
$F_2 + 2 e^- \longrightarrow 2F^-$	2,87

Para tener en cuenta

Cada vez que se invierte una semirreacción o reacción se cambia el signo del potencial.

Todas las semirreacciones que se encuentran sobre el hidrógeno tienen potenciales negativos ($E^\circ < 0$), y las que están bajo el hidrógeno tienen potenciales positivos ($E^\circ > 0$).

En las celdas anteriores que funcionan **espontáneamente** se observa que el potencial de celda es **positivo**. Esto significa que la reacción inversa de la celda **no ocurre**, porque le corresponde un potencial **negativo**.

Por lo tanto, mientras **más positivo** sea el potencial de una semirreacción, aumenta el **grado de espontaneidad** de la misma. En la Tabla 6 (pág. 105), el potencial de reducción del Li^+ es el más negativo, lo que significa que el proceso espontáneo natural siempre será el inverso:



En el otro extremo el potencial de reducción del F_2 es el más positivo, por lo tanto la semirreacción:



Una aplicación muy importante de la tabla de potenciales es que permite comparar las reacciones de los metales con los ácidos, con el oxígeno, con el agua, etcétera. De esta manera se pueden ordenar los metales en orden de reactividad. A este ordenamiento se le llama **serie de reactividad o serie de actividad de los metales**.

Recuerda que en la Unidad 1, una reacción es **espontánea**, si su variación de **energía libre** es negativa y en esta Unidad se ha visto que un **potencial positivo** de celda se relaciona también con el grado de espontaneidad. La tabla siguiente resume ambos planteamientos, considerando el concepto de estado de equilibrio.

Potencial de la celda	Proceso	Variación de energía libre
$E^\circ \text{ celda} > 0$	Espontáneo	$\Delta G < 0$
$E^\circ \text{ celda} < 0$	No espontáneo	$\Delta G > 0$
$E^\circ \text{ celda} = 0$	Estado de equilibrio	$\Delta G = 0$

MATERIALES

- Objeto de plata ennegrecido.
- Bicarbonato de sodio.
- Papel de aluminio.
- 1 vaso de precipitado.
- Mechero.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Experimentar
- Analizar
- Comparar
- Interpretar
- Concluir

Actividad de aplicación: ¿Cómo limpiar la plata?

Es muy común que los objetos de plata se ennegrezcan con el paso del tiempo. Si tienes en tu casa un anillo o una cuchara de plata que se ha ennegrecido, desarrolla esta actividad.

Procedimiento:

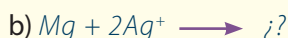
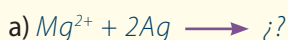
- Agrega en el vaso unos 100 mL de agua y disuelve unos 2 gramos de bicarbonato de sodio.
- Coloca en el fondo del vaso un trozo de papel de aluminio y calienta la solución sin dejar que hierva.

- Sumerge en la solución el objeto de plata y déjalo por unos 10 minutos.
- Rápidamente verás cómo se limpia el objeto.
- Lava el objeto con agua y sécalo.
 - ¿Qué es el material negro que cubre la plata?
 - ¿Por qué desaparece la capa negra con el tratamiento?
 - ¿Qué papel desempeña el bicarbonato?

Ejercicio resuelto

¿Cuál de las siguientes reacciones es posible?

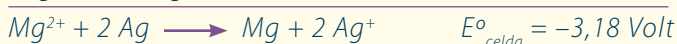
Por la inspección de la tabla de potenciales de la página 105 se puede pronosticar el desarrollo de una reacción redox.



De la tabla se obtienen las semirreacciones:

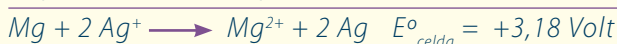


Para el caso a) se invierte la segunda ecuación conjuntamente con el signo del potencial.



Dado que el potencial es negativo, la celda no funciona.

Para el caso b) se invierte la primera semirreacción conjuntamente con el signo del potencial:



Esta celda funciona.

Para tener en cuenta

Cuando se multiplica una semirreacción por un cierto factor numérico, no se multiplica el potencial correspondiente.

Actividad de aplicación: Cálculo del potencial celda

Selecciona en la Tabla 6 las semirreacciones necesarias para determinar el potencial de cada una de las siguientes celdas. Observa que las reacciones no están igualadas.

**Habilidades y destrezas**

- Reconocer
- Seleccionar
- Calcular

Actividad indagatoria: Reactividad de los metales

a) Ordena solo los metales que aparecen en la tabla de la página 105 en orden decreciente de reactividad. Indica cuáles desplazan al hidrógeno de los ácidos.

b) Escribe las ecuaciones correspondientes a las reacciones del ácido clorhídrico con dichos metales. ¿Cuáles metales desplazan al hidrógeno?

Habilidades y destrezas

- Identificar
- Comprender
- Ordenar
- Aplicar
- Analizar

Para tener en cuenta

Celda galvánica dental

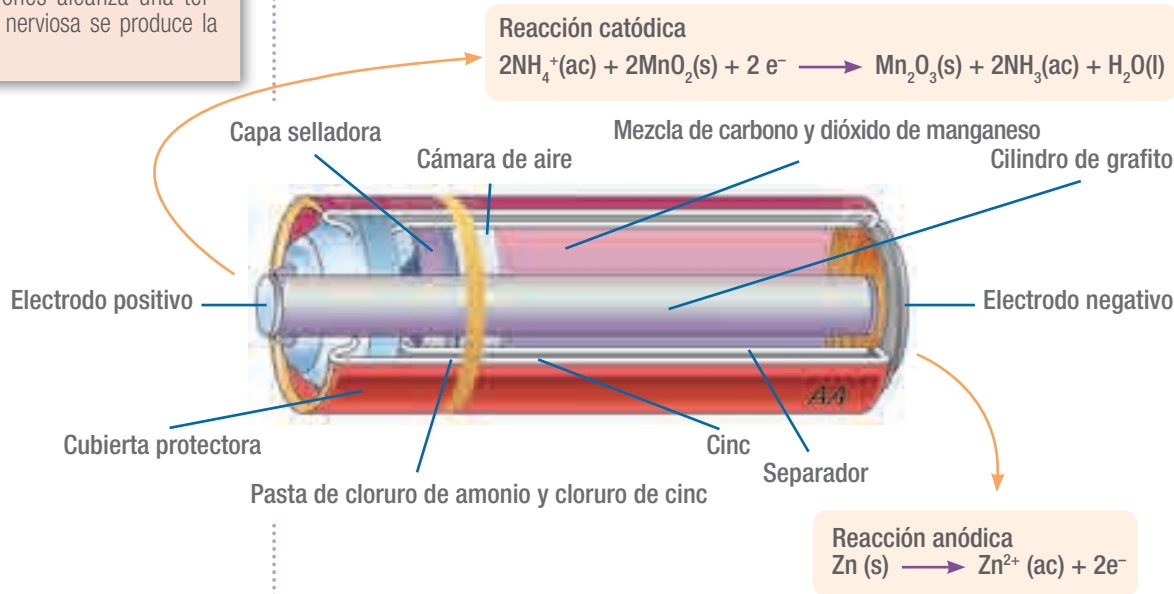
Si por casualidad un trozo de papel de aluminio, que muchas veces envuelve a un dulce, toca una tapadura dental de amalgama, lo más probable es que sientas una leve molestia. El metal aluminio es más activo que los metales que forman la amalgama y forma con ella una verdadera celda galvánica. El aluminio cede electrones que se desplazan hacia la amalgama, lugar donde reduce el oxígeno a agua. La saliva hace el papel de electrólito. Cuando la corriente de electrones alcanza una terminación nerviosa se produce la molestia.

• Pilas y baterías comunes de uso comercial

El nombre más común con que se conocen las celdas galvánicas o voltaicas es el de pila. Pero también se usa la palabra batería, que puede referirse a una sola pila o a una combinación de pilas. Como ya sabes, las pilas y baterías tienen una importancia extraordinaria, porque producen energía eléctrica. Algunas de las pilas o baterías más comunes son:

a) Pila seca o pila de Leclanché

Esta pila se utiliza comúnmente en linternas y radios. Está conformada por una barra de carbono, que se ubica en el centro de la pila y cumple la función de cátodo. Esta barra de carbono está rodeada por una pasta húmeda formada por dióxido de manganeso (MnO_2), cloruro de amonio (NH_4Cl), cloruro de cinc ($ZnCl_2$) y grafito (carbono) pulverizado. El ánodo está constituido por una lata de cinc en contacto con la pasta señalada. El voltaje de esta pila es 1,5 V y no es recargable.

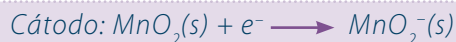
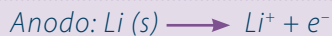


b) Pilas alcalinas

Se diferencian de la pila seca en que la pasta interior se compone de hidróxido de potasio (KOH) y dióxido de manganeso (MnO_2). Esta pila tiene un voltaje de 1,5 V y la ventaja que dura mucho más que la pila seca.

c) Pila de litio

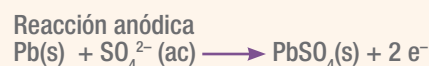
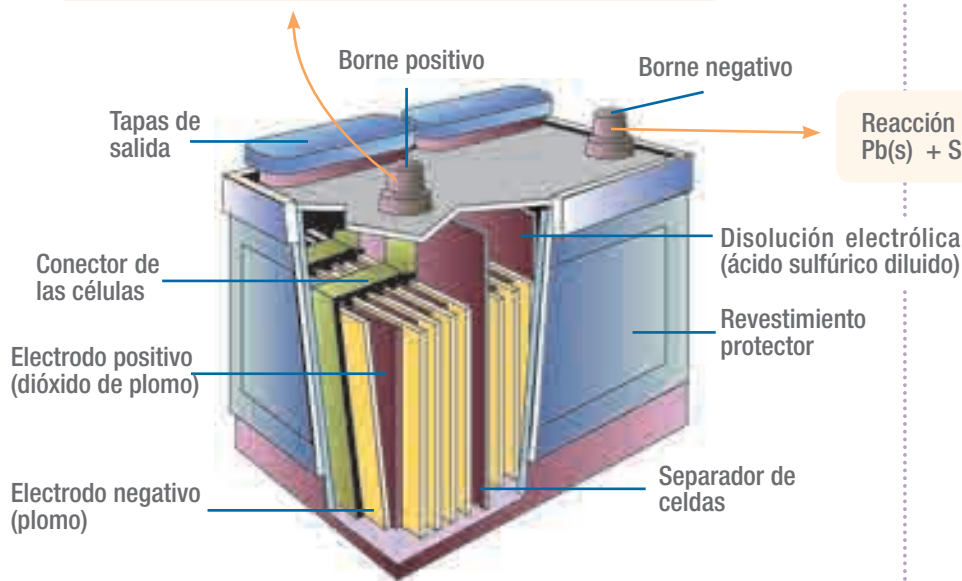
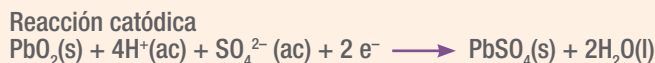
Hay diferentes diseños de pilas o baterías de litio. Estas baterías tienen varias ventajas, entre ellas, una alta proporción energía/masa. Un ejemplo de pila de litio presenta las siguientes ecuaciones de semicelda:



▲ La pila de litio tiene un potencial de 3,0 V y se utiliza en relojes, cámaras fotográficas, calculadoras, etc.

d) Acumulador de plomo

El acumulador está formado por 6 pilas en serie. Cada pila tiene un potencial de 2 V, de tal manera que el voltaje del acumulador es de 12 V. Es una batería recargable, que se usa en vehículos motorizados. Cada celda galvánica está formada por un ánodo de plomo y un cátodo de PbO_2 . El electrolito es una solución de ácido sulfúrico.



Para tener en cuenta

Chile es el principal productor de litio a nivel mundial. El 89% del litio que se produce en el mundo proviene de Chile.

Actividad indagatoria: Otros tipos de pilas

- Averigua en internet sobre otros tipos de pila como la pila de níquel-cadmio, la pila o batería de mercurio y la celda de combustible. Para cada pila, escribe las reacciones catódicas y anódicas, indicando el voltaje que genera y sus principales usos.

Habilidades y destrezas

- Recopilar información
- Reconocer
- Comprender
- Comparar

En la red

Algo más sobre diferentes tipos de pilas.

<http://www.google.cl/search?hl=es&q=pila+leclanche&btnG=Buscar+con+Google&meta=>



Michael Faraday (1791-1867). Destacado científico inglés, considerado como uno de los más grandes físicos y químicos de todos los tiempos. Entre sus múltiples aportes a la ciencia, descubrió las Leyes de la Electrólisis (1832-33).

Electrólisis de cloruro de sodio fundido a una temperatura sobre los 800°C. En el ánodo los iones Cl^- se oxidan y se libera cloro gaseoso (Cl_2). En el cátodo se reducen los iones Na^+ formando sodio metálico líquido.

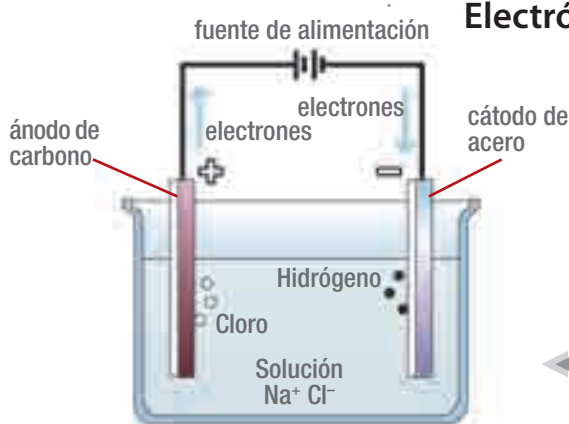
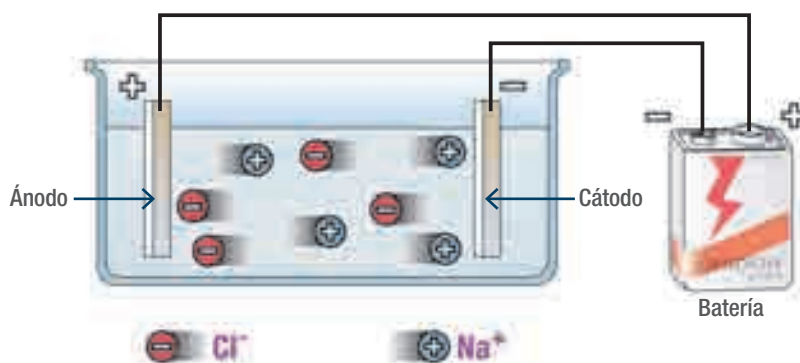
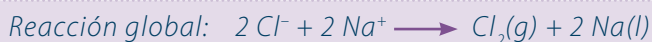
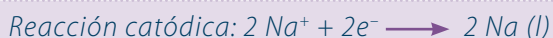
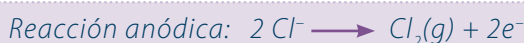
• Celdas electrolíticas

Electrólisis

Se ha señalado que en una celda electrolítica se utiliza electricidad de una fuente externa para producir una reacción química no espontánea. Este proceso se llama electrólisis.

Electrólisis de cloruro de sodio fundido

En este proceso electrolítico se introducen dos electrodos inertes en cloruro de sodio fundido y se aplica un voltaje externo apropiado para llevar a cabo la reacción química no espontánea de reducción del ion Na^+ a Na y la oxidación del ion Cl^- a Cl_2 . Las reacciones anódicas y catódicas son:



Electrólisis de solución de cloruro de sodio

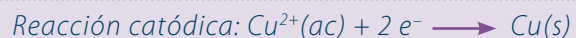
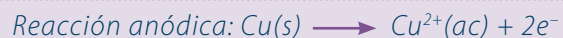
En este caso pueden producirse varias reacciones en los electrodos, dependiendo del potencial aplicado y de las concentraciones utilizadas. En general, en el ánodo se obtiene, principalmente, cloro, mientras que en el cátodo, hidrógeno. No hay posibilidad de obtener sodio metálico, el que permanece como ion Na^+ en la disolución, considerando la fuerte reactividad del sodio con el agua.

◀ Electrólisis de solución acuosa de NaCl .

Electrorrefinación del cobre

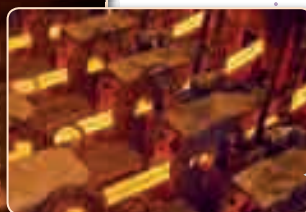
Varios elementos y compuestos se producen en la industria química por electrólisis. Por ejemplo, se obtienen el cloro, el flúor, el aluminio, el cobre, el hidróxido de sodio, entre otros.

El proceso de refinación electrolítica del cobre es muy importante para Chile. La celda electrolítica se construye utilizando como ánodo una plancha de cobre gruesa (pureza alrededor de 99,5%), y como cátodo una plancha más delgada de cobre de la más alta pureza (99,9%). Estos electrodos se sumergen en una solución que contiene sulfato cúprico y ácido sulfúrico. Al aplicar un voltaje de unos 0,40 V desde una fuente externa, se genera Cu^{2+} en el ánodo, mientras que en el cátodo se reduce el ion Cu^{2+} a Cu . Las reacciones son:



O sea, en términos netos, el proceso consiste en trasladar cobre del ánodo para incorporarlo en el cátodo. Se produce cobre electrolítico de la más alta pureza.

A medida que transcurre la electrólisis, el electrodo de cobre (ánodo) disminuye su tamaño, mientras que la barra de cobre (cátodo), aumenta. Ciertos metales, como la plata, el platino y el oro, que contiene la barra de cobre impuro (ánodo) no se oxidan y terminan depositándose en el fondo de la celda electrolítica. A este material se le llama barro anódico. Otros elementos, también existentes en el electrodo de cobre impuro como, por ejemplo, estaño, antimonio, plomo, hierro, níquel, cinc, etcétera, se oxidan. Algunos precipitan como óxidos o hidróxidos (estaño, antimonio), el plomo precipita como sulfato de plomo, mientras que los otros cationes formados quedan en la solución. Es preciso destacar que la venta de la plata, el oro y el platino recuperados permiten financiar el proceso electrolítico.



Proceso de electrorrefinación del cobre.

Para tener en cuenta

Galvanoplastia

Seguramente conoces sobre el hierro galvanizado o de piezas metálicas cromadas.

Cuando se utiliza un metal como cátodo en una celda electrolítica, se le puede recubrir con otro metal no solo con el propósito de protegerlo contra la corrosión, sino también para decorarlo o purificarlo. Las planchas de cinc utilizadas en techumbres se fabrican introduciendo una plancha de hierro (cátodo) en una solución que contiene sulfato de cinc y un ánodo de cinc. La plancha se recubre con una delgada película de cinc mediante electrólisis. El cinc, al ser un metal más activo que el hierro, se oxida protegiéndolo. A este material se le llama **hierro galvanizado**. El cromado es otro tipo de galvanizado en el que se deposita una fina capa de cromo metálico sobre diferentes metales, mediante un proceso electrolítico.

@ En la red

Sobre electrólisis:

http://www.fisicanet.com.ar/monografias/monograficos2/es14_electroquimica.php

Para tener en cuenta

Cuando dos metales de una reja son soldados con un material que contiene metales diferentes a los de la reja, se produce corrosión. Para evitar el deterioro de ella, es fundamental pintar periódicamente con pintura antióxido, que impide el contacto metal-oxígeno-agua.

MATERIALES

- 6 tubos de ensayo.
- Vasos de precipitado.
- Mechero.
- Trípode.
- Rejilla.
- 6 clavos de hierro.
- Lija.
- Agua destilada.
- Agua oxigenada.
- Cloruro de sodio.
- Corchos o tapones de goma para los tubos de ensayo.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Experimentar
- Registrar datos
- Analizar
- Comparar
- Interpretar

4. Corrosión

Las reacciones de corrosión son reacciones redox espontáneas que tienen una enorme importancia económica, debido a que los países deben destinar grandes recursos para reemplazar los materiales corroídos. La corrosión más importante se observa en el hierro.



◀ Daños por corrosión.

Actividad experimental: Agentes que provocan la corrosión**Procedimiento:**

Antes de realizar las experiencias se deben lijar los clavos hasta obtener una superficie brillante.

- Coloca agua destilada hervida en un tubo de ensayo y luego pon un clavo limpio en su interior. Tapa el tubo. Haz lo mismo, pero en un tubo con agua sin hervir. Observa la reacción y compara la rapidez con que ocurren.
- Realiza ahora el mismo procedimiento anterior, pero utilizando un tubo con agua oxigenada y otro con agua destilada y hervida. Compara y anota.

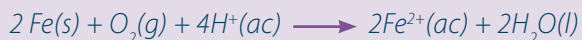
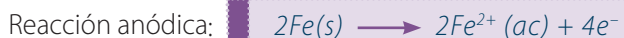
- Prepara una solución de NaCl y llena un tubo de ensayo con la solución. Coloca un clavo limpio dentro de la solución. Para comparar, coloca un clavo en otro tubo con agua destilada. Observa y anota. Compara la rapidez de las reacciones.

- De acuerdo con los datos obtenidos, señala qué factores favorecen la corrosión.

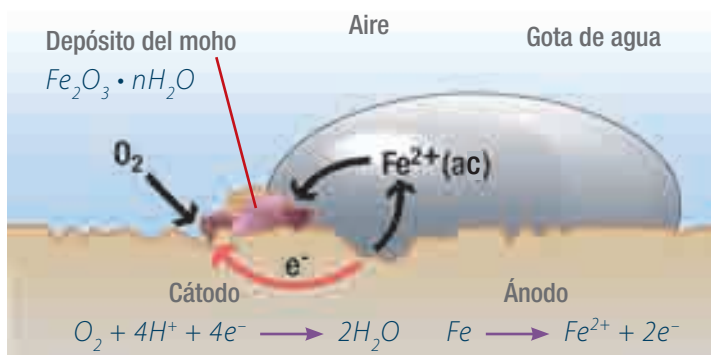
Nota: Es probable que necesites algunas horas para hacer buenas observaciones.

La **corrosión** es un proceso natural de óxido-reducción por el cual se destruye la superficie de un metal. La corrosión se la asimila a una celda electroquímica.

El hierro expuesto al aire húmedo se oxida a ion ferroso, Fe^{2+} , en aquellos puntos en que presenta picaduras. Los electrones liberados en el ánodo reducen al oxígeno atmosférico a agua en el cátodo.



Sin embargo, el proceso es aún más complejo. Los iones Fe^{2+} formados son oxidados por el oxígeno a Fe^{3+} en presencia de agua, transformándose en óxidos férricos hidratados, que constituyen lo que se llama herrumbre, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, donde n es un número variable de moléculas de agua.



Para tener en cuenta

Protección catódica

El acero es una aleación de hierro con carbono y pequeñas cantidades de otros metales, por lo que puede experimentar corrosión. Para evitarla se conecta a través de un alambre conductor, el acero con un metal más activo que el hierro, como cinc o magnesio. Así, el hierro se convierte en el cátodo y el metal más activo en ánodo, que es el que se deteriora en el proceso electroquímico. Por este motivo el ánodo se le denomina ánodo de sacrificio y al proceso total se le conoce como protección catódica.



Actividad experimental: ¿Afecta la salinidad del medio el fenómeno de la corrosión?

Procedimiento:

- Sumerge cada sacapuntas en un vaso de agua que contiene una salmuera (una solución acuosa bien salada). Coloca además un sacapuntas metálico en un vaso con agua destilada.
- Observa lo que ocurre en la superficie de cada sacapuntas. Anota tus observaciones.
- Después de algunos minutos, retira los sacapuntas de la salmuera y del agua destilada.
- Introduce de nuevo los sacapuntas en la salmuera y en el agua destilada y déjalos allí por algunos días. ¿Qué diferencias observas en los aceros? Registra tus observaciones.
- ¿Cómo afecta la salinidad del ambiente al metal y al fenómeno de corrosión?
- ¿De qué manera se pueden proteger objetos elaborados principalmente con hierro?

MATERIALES

- 2 sacapuntas metálicos y otro de plástico.
- Salmuera.
- 3 Vasos de precipitado.
- Agua destilada.

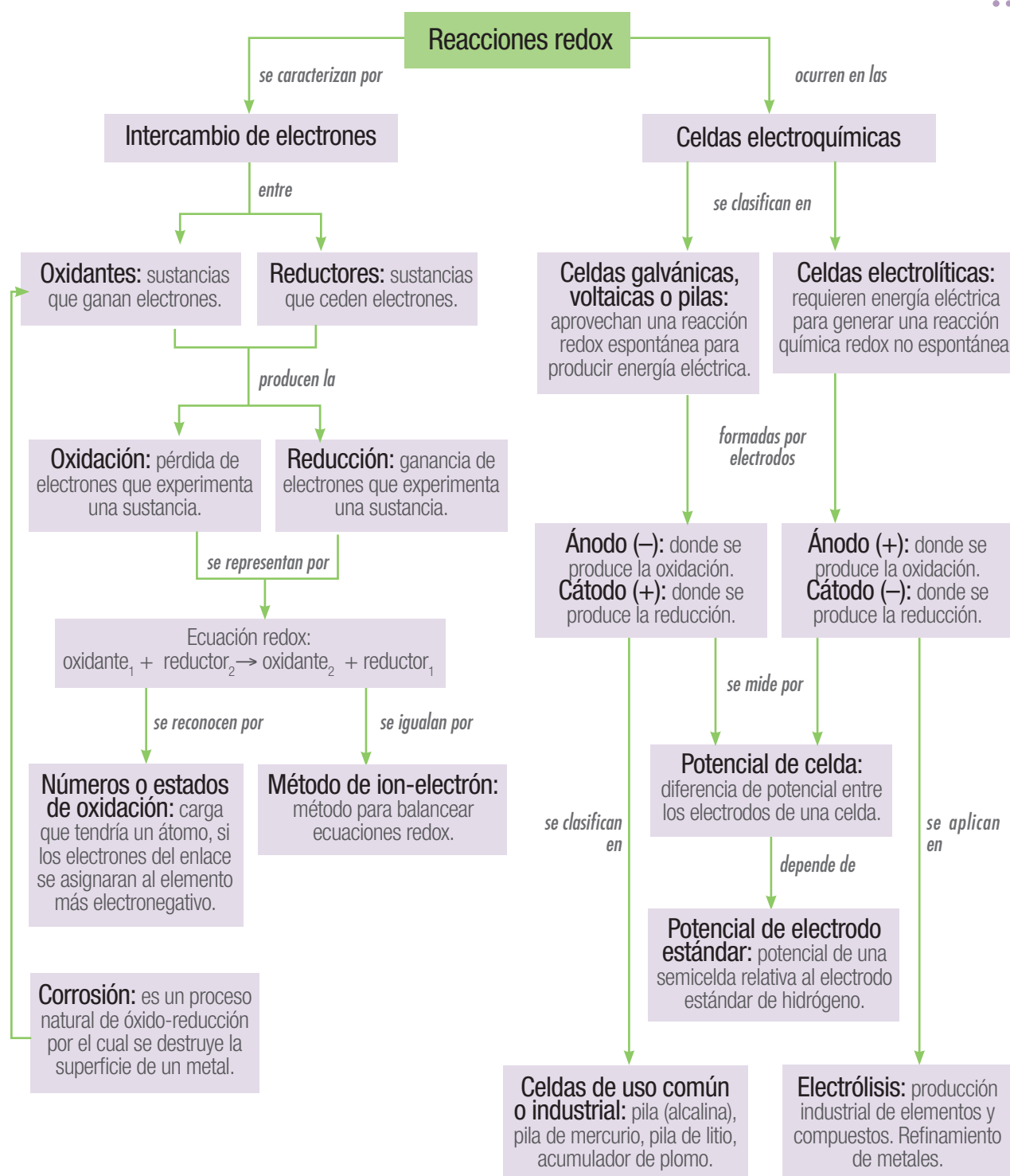
Habilidades y destrezas

- Observar
- Experimentar
- Registrar datos
- Interpretar

@ En la red

Sobre corrosión:

<http://www.monografias.com/trabajos3/corrosion/corrosion.shtml>



Evaluación del Capítulo

Responde en tu cuaderno las siguientes preguntas:

- Determina los números de oxidación de todos los átomos en los siguientes compuestos:
 - H_2SO_3
 - HClO_4
 - FeCl_3
 - NO_2^-
 - CaO
- Utilizando los números de oxidación, determina cuáles de las siguientes reacciones no igualadas son de óxido-reducción.
 - $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$
 - $\text{Fe} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^- \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$
 - $\text{FeS} + \text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$
- Identifica en las siguientes reacciones qué especies se oxidan y se reducen. ¿Cuáles son los agentes oxidantes y reductores?
 - $\text{I}_2(\text{s}) + \text{Mg}(\text{s}) \xrightarrow{\text{medio acuoso}} \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{I}^-(\text{ac})$
 - $2\text{Zn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$
- Iguala, por el método de ion-electrón, las siguientes ecuaciones iónicas, que se producen en medio ácido:
 - $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac})$
 - $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + \text{FeCl}_2(\text{ac}) + \text{HCl}(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{FeCl}_3(\text{ac})$
 - $\text{Br}^-(\text{ac}) + \text{MnO}_4^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Mn}^{2+}(\text{ac})$
 - $\text{HNO}_3(\text{ac}) + \text{KI}(\text{ac}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{KNO}_3(\text{ac})$
- Utilizando la tabla de potenciales de la página 105 determina si el ácido nítrico puede reaccionar con la plata (Ag).
- Utilizando la tabla de potenciales de la página 105, determina E_{celda} para la celda galvánica en que se realizan las siguientes semirreacciones:
 - $\text{Fe}(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$
 - $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
- Averigua cuáles de las siguientes reacciones no balanceadas pueden ocurrir.
 - $\text{I}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - $\text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{Al}^{3+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Al}(\text{s})$
 - $\text{Al}(\text{s}) + \text{Ag}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(\text{ac}) + \text{Ag}(\text{s})$
 - $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Pb}(\text{s}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{Pb}^{2+}(\text{ac})$
- ¿Cuáles son las semirreacciones en la electrólisis del KCl fundido?
- ¿Cuáles crees tú que serán los productos más probables en la electrólisis de una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, sabiendo que el ion nitrato NO_3^- no se oxida?

Camino al Bicentenario

Antiguamente nadie se atrevía a intervenir el corazón, porque se creía que ello llevaría a la muerte del paciente. Uno de los problemas más importantes que presenta el corazón es el llamado bloqueo cardíaco. Cuando esto se produce, la señal para el latido no llega al ventrículo del corazón. Por este motivo el descubrimiento del primer marcapasos realizado en 1952 por un cardiólogo de Boston, Estados Unidos, fue una gran esperanza para muchos enfermos.

El marcapasos



Un marcapasos es un dispositivo para regular el latido del corazón mediante un estímulo eléctrico. Los primeros marcapasos se colocaban en el pecho enviaban descargas a través de los músculos pectorales lo que obligaba al paciente a permanecer conectado al equipo que proporcionaba las descargas eléctricas. Sin embargo, producían muchos dolores. En 1958 los suecos Ake Senning y Rune Elmquist inventaron el primer marcapasos de implante exitoso. Sin embargo, el marcapasos no era independiente y tenía que estar conectado a una fuente de energía por medio de cables que atravesaban la piel. Posteriormente, Wilson Greatbatch logró fabricar un marcapasos de 6 centímetros de diámetro y de masa 113 gramos, que se implantaba bajo la piel y no tenía problemas en el reemplazo de las pilas. La energía provenía de pilas de mercurio y cinc. Presentó su patente el 22 de julio de 1960, publicada con la referencia US 3057356.

Hoy tu desafío será:

De acuerdo a la información del artículo anterior, te invitamos a resolver las siguientes interrogantes:

¿Cómo han evolucionado los marcapasos desde 1960 a la fecha?

¿Qué tipos de pilas se utilizan en la actualidad? ¿Cuántas pilas se utilizan?

¿Qué tamaño tienen los actuales marcapasos?

¿Cuánto duran?

¿Qué ventajas tiene la instalación de estos dispositivos en problemas cardíacos como arritmias?

¿Hay algún peligro?

Proyecto de Unidad

El presente proyecto pretende que intentes hacer reaccionar una misma sustancia con una amplia variedad de otras de distinta naturaleza.

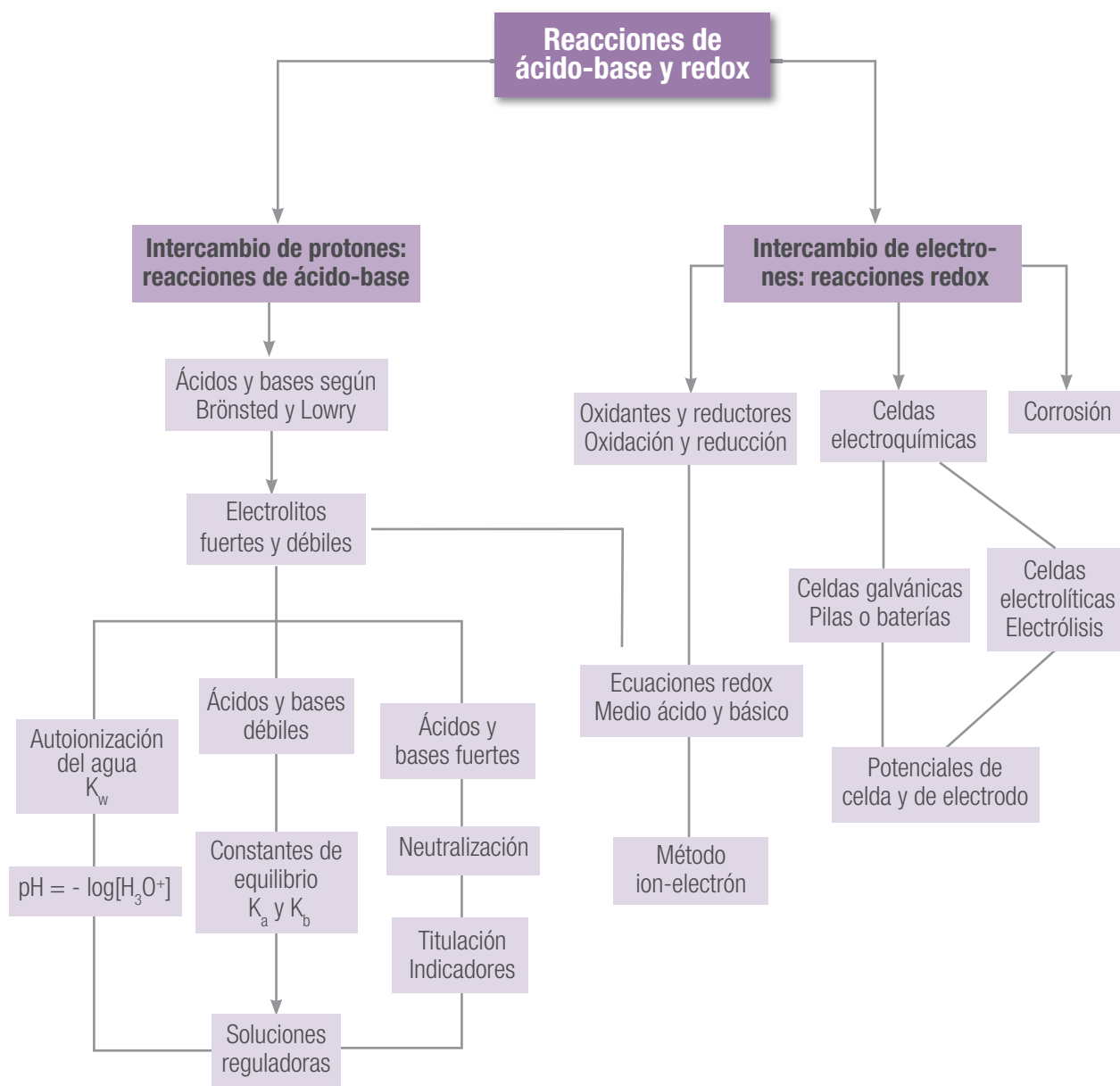
El conjunto de experiencias debieran ser realizadas por grupos con un mínimo de 4 estudiantes.

Recuerda que el trabajo de laboratorio puede ser peligroso, si no se trabaja con los cuidados inherentes a las experiencias. Usa cotona y lentes de protección.

Adapta el trabajo a las disponibilidades de sustancias que cuente el colegio.

- Prepara soluciones acuosas diluidas con las sustancias, indicadas en la tabla adjunta, y que sean posibles de disolver.
- Con los conocimientos adquiridos en las unidades anteriores, estudia la factibilidad de reacciones entre cada una de las sustancias de la columna de la izquierda con cada una de las sustancias de la fila superior. Considera que en algunos casos será necesaria la participación de un tercer reactivo. Por ejemplo, la posible reacción entre KMnO_4 y FeSO_4 podría requerir la presencia de un ácido como el HCl . Antes de realizar las experiencias con ácido, consulta con tu profesor o profesora.
- Identifica cada reacción, clasificándola como reacción ácido-base o redox y anótala en el recuadro.
- Escribe las ecuaciones correspondientes. Igualalas con el método adecuado.
- También estudia la posibilidad de reacciones con metales como Al , Mg , Fe , Cu , Zn . Relaciona las reacciones de óxido reducción con la tabla de potenciales de reducción de la página 105.
- Mantén en tu cuaderno un registro pormenorizado de cada reacción en el que expreses si la reacción ocurre, si hay cambio de coloración, desprendimiento de un gas, disolución de un metal, etc.

	KI	HCl	H_2SO_4	CuSO_4	CaCO_3	NaOH	KMnO_4	H_2O_2	FeSO_4
KI	—								
HCl		—							
H_2SO_4			—						
CuSO_4				—					
CaCO_3					—				
NaOH						—			
KMnO_4							—		
H_2O_2								—	
FeSO_4									—



Evaluación de Unidad

Preguntas de selección múltiple

- ¿Cuál de los siguientes ácidos es un ácido débil?
 - HCl
 - HNO_3
 - HF
 - HBr
 - HClO_4
- ¿Cuál es el pOH de una solución de KOH 0,50 M?
 - 0,30
 - 0,50
 - 1,00
 - 2,00
 - 5,00
- ¿Con cuál par de las siguientes especies se puede preparar una solución reguladora?
 - HCl/NaOH
 - HCl/NaCl
 - $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HCl}$
 - $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
 - $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
- Se hacen reaccionar 50,0 mL de NaOH 0,100 M con 10,0 mL de HCl 0,100 M. ¿Cuál es el pH de la solución resultante?
 - 1,18
 - 4,00
 - 6,00
 - 7,00
 - 12,8
- Con respecto a una solución acuosa de CH_3COOH 1,0 M ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), se puede afirmar que en el equilibrio:
 - $\text{pH} = 2,4$
 - $[\text{CH}_3\text{COOH}] > [\text{H}_3\text{O}^+]$
 - $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$
 Es (son) correcta(s):
 - solo I.
 - solo II.
 - solo III.
 - solo I y II.
 - I, II y III.
- ¿Cuál es el número de oxidación del cloro en los ácidos HClO, HClO_2 y HClO_3 ?

	HClO	HClO_2	HClO_3
a)	+3	+1	+5
b)	+1	+3	+5
c)	+2	+5	+1
d)	+5	+1	+3
e)	+5	+3	+1
- Si se introduce una barra de cinc en soluciones de Cu^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Na^+ , ¿qué especies se forman y cuáles permanecen sin alteración? Consulta la tabla de la página 105.
 - Cu, Ag, Mg, Na^+
 - Cu, Ag, Mg^{2+} , Na^+
 - Cu^{2+} , Ag, Mg^{2+} , Na^+
 - Cu, Ag^+ , Mg^{2+} , Na^+
 - Cu, Ag, Mg, Na



8. ¿Cuál es E°_{celda} formada por las semiceldas Zn, $\text{Zn}^{+2}(\text{ac}, 1\text{M})$ y Pb, $\text{Pb}^{+2}(\text{ac}, 1\text{M})$? Consulta la tabla de la página 105.

- a) $-0,13\text{ V}$
- b) $-0,63\text{ V}$
- c) $-0,76\text{ V}$
- d) $-0,89\text{ V}$
- e) $+0,63\text{ V}$

9. Se puede afirmar que en una celda de Daniell:

- I) Los aniones se mueven hacia el electrodo de cinc y los cationes hacia el electrodo de cobre.
- II) La reducción se produce en el electrodo positivo.
- III) La reacción no se detiene si se desconecta el puente salino.

Es (son) correcta (s):

- a) solo I.
- b) solo II.
- c) solo III.
- d) solo I y II.
- e) I, II y III.

10. ¿Cuál de los siguientes metales no debe utilizarse para proteger el hierro de la corrosión mediante un proceso de protección catódica?

- a) Cu
- b) Zn
- c) Cr
- d) Mg
- e) Al

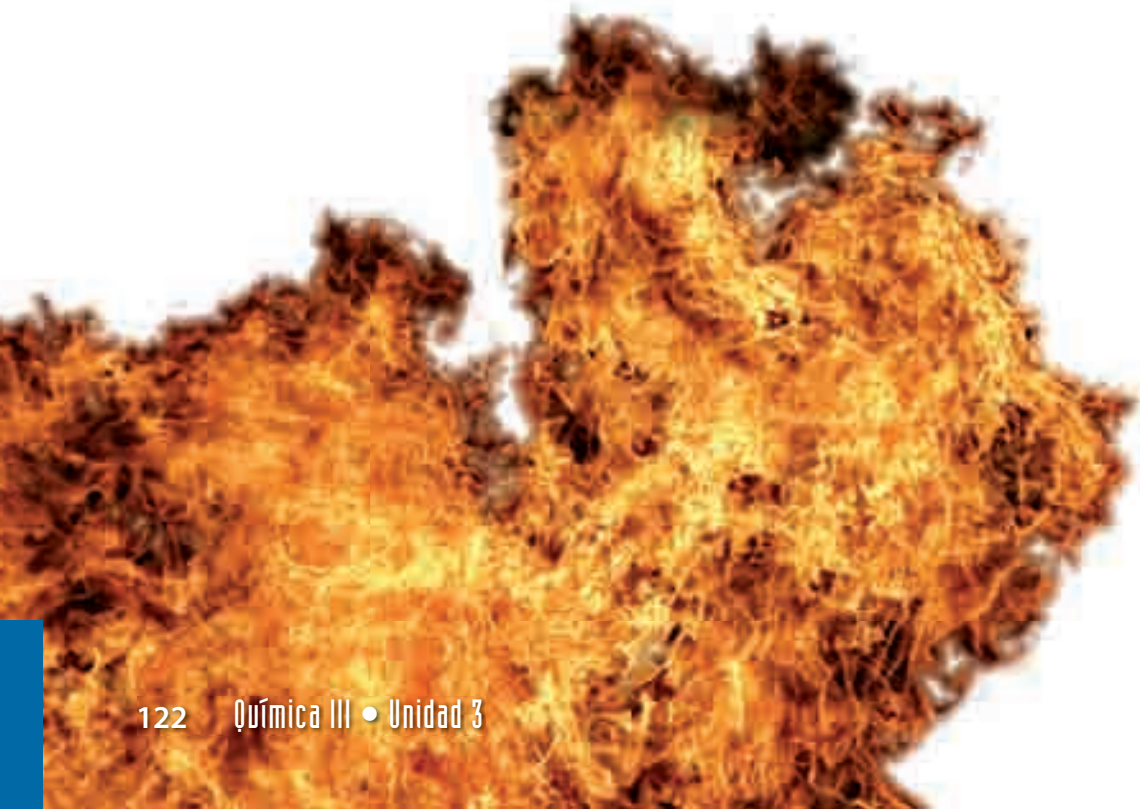
Preguntas abiertas

11. ¿Cuál es el pH de una solución de H_2SO_4 0,1M?
12. ¿Por qué se dice que los ácidos fuertes se ionizan al disolverlos en agua, mientras que las bases fuertes se disocian en agua?
13. ¿Qué información necesitas para ordenar, según su fuerza, a los ácidos débiles?
14. ¿Qué sucede con el pH de una solución reguladora, si le agregas una pequeña cantidad de un ácido fuerte?
15. Escribe las constantes de disociación ácida de los ácidos débiles: HCN, HClO y H_3PO_4 .
16. ¿Cuál es el pH resultante de la reacción de 50,0 mL de solución de H_2SO_4 1,0 M con 100,0 mL de solución de NaOH 1,0 M?
17. Averigua qué relación matemática existe entre ΔG° y E° .
18. ¿Qué es un Faraday?
19. Averigua cómo puedes igualar una ecuación redox en medio básico.
20. ¿Se produce alguna reacción cuando se introduce una lámina de cobre en una solución de nitrato de plata?
21. Utilizando el método ion-electrón, iguala las siguientes ecuaciones redox:
 - a) $\text{Zn} + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{NO}$ (en medio ácido)
 - b) $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - c) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + \text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
22. Si se construye una celda galvánica, utilizando dos electrodos formados por dos metales distintos, ¿cómo podrías pronosticar cuál electrodo será el ánodo y cuál será el cátodo?

Cinética química

Una reacción química se puede mirar desde varios puntos de vista. La termodinámica permite predecir si una reacción es o no es posible y qué producto se puede formar. El equilibrio informa sobre la estabilidad y las concentraciones de los reactantes y productos. La cinética química indica con qué velocidad se lleva a cabo una reacción en que los reactantes se transforman en productos, o sea, estudia las velocidades con que se desarrollan las reacciones químicas y ayuda a comprender cómo se llevan a cabo dichas reacciones. Algunas son muy rápidas, como un proceso explosivo; otras más lentas, como la corrosión de los metales hasta aquellas que duran miles de años, como la formación de minerales.

El conocimiento de la velocidad de una reacción tiene la mayor importancia. Es crucial para la industria química saber cuánto tiempo demora la producción de una sustancia. En la medicina es muy importante saber cuánto tarda en actuar un medicamento. En la agricultura puede ser decisiva la rapidez con que actúa un plaguicida. En las grandes ciudades las autoridades deben saber la rapidez de disipación del esmog fotoquímico para proteger la salud de los habitantes.



UNIDAD 3

Al finalizar esta Unidad serás capaz de:

Medir la velocidad de reacciones.

Temas a estudiar en esta Unidad:

- Velocidad de reacción

Reconocer los factores que determinan la velocidad de una reacción.

- Naturaleza de los reactantes

- Efecto de la concentración

- Efecto de la temperatura
Ecuación de Arrhenius

- Acción de catalizadores

Conocer las características de los catalizadores y sus aplicaciones.

- Convertidor catalítico

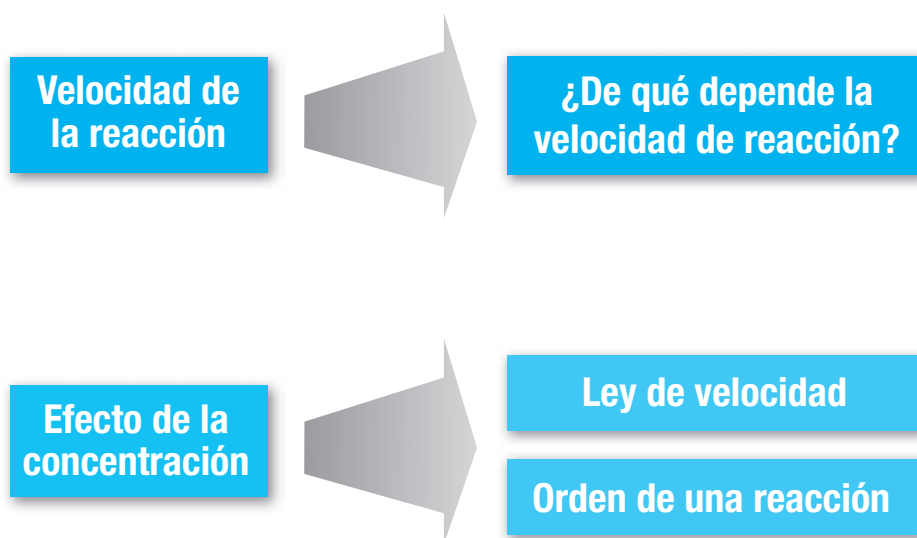
- Catálisis enzimática

Reconocer el concepto de mecanismo de reacción.

- Mecanismo de reacción

1

Velocidad de reacción



Las reacciones químicas se desarrollan a distintas velocidades. Hay algunas muy rápidas hasta otras muy lentas.

Entonces la pregunta es: ¿de qué depende la velocidad de una reacción?

O sea, ¿qué factores determinan esa velocidad?

En este Capítulo se analizarán tres factores: naturaleza, concentración y estado físico de los reactantes.

Vives en un mundo donde normalmente te exigen ejecutar tareas con cierta rapidez, pero a veces no es posible lograrlo con celeridad. Por otro lado, en muchas situaciones las velocidades de las reacciones químicas pueden modificarse controlando los factores que las afectan.

Actividad exploratoria: Medir la velocidad de una reacción

Medida de seguridad: Como el gas que se desprende es hidrógeno, se debe evitar calentar o encender el gas.

Esta actividad puede ser realizada por grupos de 4 alumnos y se busca responder la pregunta, ¿cómo cambia la velocidad de una reacción química en la medida que transcurre el tiempo?

Procedimiento de la exploración:

- Arma el equipo según esquema colocando la probeta invertida con agua.
- Introduce 10 mL de solución de ácido clorhídrico en el balón.
- Si usas magnesio, corta una cinta de 5 cm y dispón de una solución de ácido clorhídrico 0,5 molar. Si usas aluminio, recortar aproximadamente 4 cm² y una solución 4 a 5 molar de HCl.
- Deja caer la tira del metal dentro del balón y ciérralo inmediatamente.
- Desde el momento que comienza el desplazamiento del agua en la probeta no agites el matraz y cada 30 segundos mide el volumen de gas que se recoge. Registra mediciones durante 10 minutos.
- Registra** en una tabla el tiempo y el volumen de gas recogido.
- Con los datos de la tabla **grifica**, en un papel cuadriculado, el volumen medido versus el tiempo registrado.



Reflexiones:

De acuerdo con lo observado:

- Escribe la ecuación que representa a la reacción.
- ¿Qué criterio utilizas para calificar que la reacción es rápida o lenta?
- ¿En qué momento se **observa** un cambio de la velocidad?
- En la experiencia ¿estás observando la velocidad de cómo reacciona el reactante o de cómo se forma el producto?
- ¿Cómo estimarías la velocidad promedio, entre dos intervalos de tiempo para esta reacción?

MATERIALES

- Una cinta de magnesio o láminas de aluminio (trozos de lata de bebida).
- Ácido clorhídrico.
- Un tapón perforado.
- Pipeta.
- Matraz de 250 mL.
- Probeta graduada de 250 mL.
- 40 cm de manguera plástica de 0,5 cm de diámetro.
- Cronómetro o reloj.
- Baño con agua.
- Papel cuadriculado.

Habilidades y destrezas

- Experimentar
- Observar
- Registrar datos
- Graficar
- Comparar
- Inferir

- Analiza** cuál puede ser la situación si se efectúan mediciones en un tiempo mayor a 10 minutos.
- Compara tus resultados con los obtenidos por los otros grupos de estudiantes.
- Responde la pregunta inicial.** ¿Cómo cambia la velocidad de una reacción química en la medida que transcurre el tiempo?
- Escribe una hipótesis que explique tus observaciones.**

Conceptos clave

- Velocidad de reacción
- Naturaleza de los reactantes

Para tener en cuenta

La naturaleza de los reactantes determina la velocidad total de una reacción química. Si se aumenta la concentración de los reactantes, ocurren más colisiones y la velocidad de reacción aumenta. Si se incrementa la temperatura de la reacción, aumenta el número de colisiones y las fuerzas de impacto de las partículas, lo cual también aumenta la velocidad de reacción. Si a una reacción química se adiciona un catalizador, la velocidad de la reacción se incrementa debido a que el catalizador disminuye la energía de activación de la reacción. La energía de activación es la cantidad de energía necesaria para alcanzar el estado de transición. El estado de transición es una combinación de partículas de alta energía que al chocar se rompen y forman ya sea los productos o los reactantes.

1. Naturaleza química y física de los reactantes

¿De qué depende la velocidad de reacción?

En la actividad anterior te has dado cuenta de que la velocidad de reacción es variable durante el proceso. ¿De qué depende que las reacciones sean rápidas o lentas?

Generalmente se reconocen los siguientes factores que afectan la velocidad de una reacción:

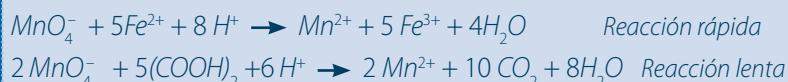
- Naturaleza química y física de los reactantes.
- La concentración.
- La temperatura.
- La presencia de catalizadores.

En el presente capítulo se estudian los 2 primeros factores y en el capítulo 2 los últimos factores.

Al estudiar la velocidad de reacción de un proceso, debemos tener en cuenta los aspectos químicos de la reacción y el estado físico de los participantes, veamos ambos factores.

• Aspecto químico

Cuando se realizan las siguientes reacciones en medio ácido en 2 vasos distintos, bajo las mismas condiciones, se detectan distintas velocidades:



Como se observa en estos procesos redox, dos reductores diferentes (ion Fe^{2+} y ácido oxálico) reaccionan con el mismo oxidante, en las mismas condiciones. Claramente la diferencia en la velocidad depende de la estructura y composición química, o en otras palabras, de la naturaleza de los reactantes. El ion Fe^{2+} aunque está hidratado, por su simetría puede ser atacado en cualquier dirección por el oxidante. La segunda reacción es más lenta porque la estructura del ácido oxálico es más compleja que el ion Fe^{2+} . Los puntos activos del ácido oxálico cubren una porción reducida de su superficie, la que toma un tiempo mayor al reaccionar con el oxidante. Esto significa que cada reacción tiene una velocidad característica que está determinada por la naturaleza de los reactantes. Hay muchos ejemplos en que la naturaleza de las sustancias reaccionantes determinan la velocidad de la reacción. Por ejemplo, a temperatura ambiente el sodio metálico reacciona rápida y violentamente con el agua, mientras que el calcio metálico en las mismas condiciones lo hace muy lentamente. Las velocidades de formación de yoduro de hidrógeno ($\text{HI}(g)$) y bromuro de hidrógeno ($\text{HBr}(g)$) son bastante distintas pese a tratarse de dos moléculas muy parecidas. Las dos formas alotrópicas de un elemento como el fósforo (fósforo blanco y fósforo rojo) reaccionan de manera muy diferente cuando se exponen al oxígeno del aire. Mientras el fósforo blanco arde y se inflama con mucha rapidez, el fósforo rojo reacciona más

lentamente. Por este motivo, el fósforo blanco debe guardarse bajo agua, en cambio el fósforo rojo se puede mantener en contacto con el aire sin experimentar un cambio significativo. Este último está presente en las cajas de fósforo.

En suma, en sustancias parecidas la estructura química es un factor que altera la velocidad de reacción.

• Estado físico

Las reacciones químicas pueden ocurrir en fase gaseosa, líquida o sólida y sin duda el estado físico de las sustancias reactantes influye en la velocidad de reacción. Aquí hay que reconocer dos situaciones:

- a) **Reacciones homogéneas:** los reactivos están en la misma fase.
- b) **Reacciones heterogéneas:** los reactivos están en diferentes fases.

En el primer caso, como sucede en una mezcla de gases o en una solución acuosa, las moléculas y/o iones, según el caso, están en contacto directo y las reacciones son, en general, rápidas. En cambio, cuando hay diferentes fases (por ejemplo, sólido y gas), la velocidad dependerá de diferentes factores, los que analizarán en la siguiente actividad.

Para tener en cuenta

Formas alótropas son diferentes formas estructurales del mismo elemento en el mismo estado físico.

Actividad experimental: Efecto de la superficie de un reactante sólido en la velocidad de reacción

Experimento 1:

- a) Muele 2 g de carbonato hasta lograr un polvo fino y colócalos en el vaso A.
- b) Coloca 2 g de carbonato granulado en el vaso B.
- c) Agrega en cada vaso 20 mL de la solución de ácido clorhídrico diluido y mide el tiempo que transcurre hasta la desaparición de los sólidos.

Reflexiones:

1. ¿Cómo son las velocidades de reacción **comparativamente** en ambas experiencias?
2. ¿Qué se forma en el experimento 1? Escribe la ecuación de la reacción.
3. ¿Con qué sustancia reacciona el hierro y qué se forma? Escribe la ecuación de la reacción.
4. ¿Tus observaciones habrían sido las mismas si las masas de clavo y de virutilla utilizados en la actividad hubieran sido iguales?
5. ¿Cómo afecta a la velocidad de reacción la superficie que exhibe un sólido?
6. Indica 2 ejemplos cotidianos, en que se observe el efecto de la superficie en la velocidad de la reacción.

Experimento 2:

- a) Coloca 2 a 3 clavos en el crisol y calienta con un mechero por unos 2 minutos. Luego retira el crisol y déjalo enfriar.
- b) Coloca un trozo de la virutilla de hierro y calienta por unos 2 minutos.

MATERIALES

- Carbonato de calcio granulado
- Solución de ácido clorhídrico 0,10 mol/L
- 2 vasos de precipitado
- Clavos de hierro de 1 pulgada
- Virutilla limpia ollas de hierro
- Un crisol o una cápsula de porcelana
- Un cronómetro o reloj

Habilidades y destrezas

- Experimentar
- Observar
- Identificar productos de una reacción
- Comparar
- Interpretar

A través de la actividad has observado que la superficie de contacto entre las fases, cuando una es sólida, será mayor en la medida que el material sólido se encuentre más finamente dividido. Por ejemplo, una fogata con astillas o ramas delgadas arde más rápidamente que un tronco, o un clavo de acero se oxida más lentamente que la limadura de un clavo, el cual se encuentra finamente dividido.

2. Efecto de la concentración en la velocidad de reacción

Las moléculas de las distintas sustancias que participan en una reacción deben chocar o colisionar para reaccionar y dar origen a nuevas sustancias. La cantidad de colisiones posibles depende del grado de concentración de los reactantes.

Actividad experimental: ¿Cómo afecta la concentración a la velocidad de la reacción?

MATERIALES

- Los mismos de la actividad exploratoria inicial y soluciones de ácido clorhídrico 0,5, 0,8 M, 1 M y 2 M.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Registrar
- Graficar
- Comparar
- Concluir

Procedimiento:

Experimento 1

a) Se repite el experimento realizado en la actividad 2 (página 125), utilizando la misma masa de metal, pero soluciones de HCl de diferentes concentraciones. Si utilizas magnesio coloca en el matraz 10 mL de solución de HCl 1,0 M. Si utilizas aluminio coloque en el matraz 10 mL de solución de HCl 2 M.

b) Registra los datos de la misma forma que la actividad anterior.

Experimento 2

c) Repite a) pero con concentraciones 0,8 M de HCl en el caso de magnesio y 1,0 M en el caso de aluminio.

d) Registra los datos de la misma forma que la actividad anterior.

e) Grafica los datos de b) y d) para un mismo metal utilizando el mismo papel.

Reflexión:

1. ¿Cómo se comparan las dos curvas obtenidas?
2. ¿Qué puedes concluir respecto a la relación concentración versus tiempo?
3. Compara con los resultados obtenidos por los otros grupos.
4. Responde la pregunta planteada en el encabezado de esta actividad.

• Velocidad en un proceso químico

Muchos de los fenómenos que ocurren a diario son procesos químicos; algunos de ellos son lentos y otros más rápidos. Para calificar la rapidez del proceso se utiliza la denominación de **velocidad de reacción**.

La velocidad de reacción (v) se define como el cambio en la concentración de un reactante o producto por unidad de tiempo.

Si la concentración se expresa en mol/L y el tiempo en segundos, la velocidad se expresa $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

En la Unidad 1 del texto se utilizó la reacción general



para ilustrar cómo se alcanza el equilibrio químico después de un tiempo determinado.

Para tener en cuenta

La velocidad de reacción se expresa en una unidad compuesta que además de la concentración mol/L, considera unidades de tiempo segundos o minutos si la reacción es rápida, o bien, horas o días, si la reacción es lenta.

¿Qué sucede antes de que el sistema llegue al equilibrio?

Inicialmente, en el tiempo cero ($t_1 = 0$), la concentración de la especie A es $[A]_1$ y la concentración B es $[B] = 0$. Después de transcurrido un tiempo t_2 , la concentración de A disminuye. En el tiempo t_2 la concentración de A se ha reducido a $[A]_2$, por cuanto la especie A se ha ido transformando en B .

Entonces, la velocidad con que se produjo el cambio es:

$$\text{Velocidad de reacción promedio} = \frac{\text{Cambio en la concentración de } A}{\text{Tiempo transcurrido}}$$

Observa en la figura que la **pendiente** de la curva del cambio de la concentración de A con el tiempo es **negativa**. Por convención, las velocidades de reacción se expresan como cantidades positivas.

Por esta razón se le antepone un signo negativo al cociente, resultando:

$$\text{Velocidad de reacción promedio} = - \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$

En general se escribe

$$\text{Velocidad de reacción promedio} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

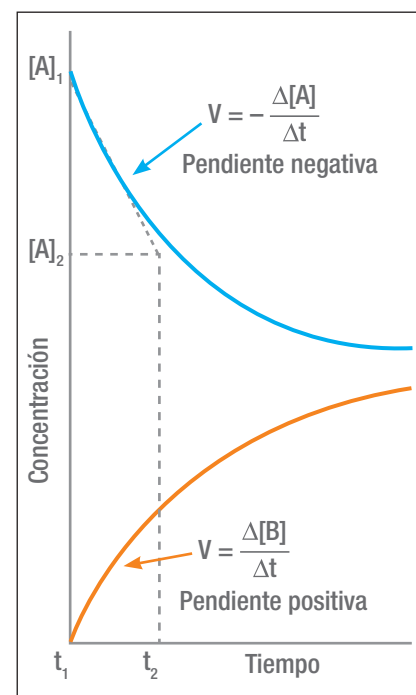
donde $\Delta[A]$ es el cambio en la concentración de A y Δt corresponde al tiempo transcurrido. También se puede expresar la velocidad de esta reacción en términos de la **formación del producto B** .

En este caso, la velocidad promedio es:

$$\text{Velocidad de reacción promedio} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

De la figura se deduce que la velocidad de formación B es positiva porque su pendiente es positiva.

Si se quiere estimar la velocidad en un tiempo posterior a t_2 se puede observar que la pendiente disminuye en términos absolutos y también la velocidad de reacción.



▲ Variación de la concentración de un reactante y un producto para una reacción $A \rightarrow B$.

Para tener en cuenta

El **orden de una reacción** se puede expresar en forma global sumando los exponentes en la ley de velocidad.

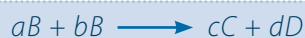
También se da el orden por cada especie participante en la reacción. No siempre los coeficientes estequiométricos coinciden con los valores de los exponentes de los reactantes que informan el orden de la reacción.

3. La ley de la velocidad

Los experimentos anteriores permiten establecer la ley de velocidad que determina:

La velocidad de una reacción es directamente proporcional a las concentraciones de los reactantes elevados a ciertos exponentes.

En general, para una reacción que procede de izquierda a derecha



la velocidad de la reacción (v) de los reactantes es:

$$v = k [A]^m [B]^n$$

donde:

k es la constante de velocidad.

$[A]$ y $[B]$ corresponden a las concentraciones molares de los reactantes, m y n son los exponentes que indican el orden de la reacción, el cual se determina experimentalmente.

La constante de velocidad k se caracteriza, porque su valor:

- Es específico para cada reacción.
- Debe determinarse experimentalmente.
- No se modifica con los cambios en las concentraciones de los reactantes y los productos.
- Depende de la temperatura.
- Se expresa en unidades que se determinan considerando el orden total de la reacción.
- No cambia con el tiempo.
- Puede cambiar con la presencia de un catalizador.

@ En la red

Si quieres más información sobre la ecuación de velocidad visita:
http://www.hiru.com/es/kimika/kimika_01500.html

• Orden de una reacción

Es la suma de todos los exponentes a las cuales se elevan las concentraciones de todos los reactivos presentes en la ley de velocidad.

Por lo general, la mayoría de las reacciones son de orden 0, 1 y 2. Sin embargo, en algunas reacciones el orden puede ser mayor o un número fraccionario.

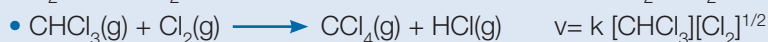
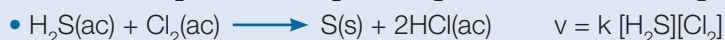
La siguiente tabla resume el tipo de reacción, la ley de velocidad y el orden.

A , B y C representan a reactivos diferentes.

Tipo de reacción	Ley de velocidad	Orden de reacción
$A \longrightarrow \text{productos}$	$v = k_0$	0
$B \longrightarrow \text{productos}$	$v = k_1 [B]$	1
$C \longrightarrow \text{productos}$	$v = k_2 [C]^2$	2

Actividad teórica: Determinación del orden de una reacción

a) Según la ley de velocidad, ¿cuál es el orden de cada una de las siguientes reacciones?



b) ¿Cuáles son las unidades de cada constante de velocidad?

Habilidades y destrezas

- Identificar
- Aplicar
- Analizar

Determinación del orden de reacción

Como se ha señalado, el orden de una reacción debe determinarse experimentalmente. La tabla siguiente muestra los datos experimentales, obtenidos de la siguiente reacción:



Experimento	$[\text{NO}_2]$ inicial (mol L^{-1})	$[\text{CO}]$ inicial (mol L^{-1})	Velocidad ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	0,100	0,100	0,0048
2	0,050	0,100	0,0012
3	0,100	0,050	0,0048

Con estos datos se puede determinar la ley de velocidad, según el siguiente procedimiento:

a) Ley de velocidad:

$$v = k [\text{NO}_2]^m [\text{CO}]^n$$

Para tener en cuenta

Las unidades de la constante k son distintas según el orden de la reacción.

Para orden 1 es s^{-1}

Para orden 2 es $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Para tener en cuenta

La ley del equilibrio corresponde a la expresión matemática de la ley de acción de masas de Guldberg y Waage, que en términos actuales señala que en un sistema homogéneo la velocidad de una reacción química es proporcional a las concentraciones de las sustancias reaccionantes, cada una elevada a una potencia igual al número de moléculas que toman parte en la reacción.

b) Determinación de m

Se seleccionan dos experimentos, donde las concentraciones de $[CO]$ son iguales. Se encuentra que esto sucede en los experimentos 1 y 2. Entonces, se tiene:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k [NO_2]_1^m 1 [CO]_1^n}{k [NO_2]_2^m 1 [CO]_2^n}$$

Reemplazando los valores de las velocidades y concentraciones respectivas de los experimentos 1 y 2.

$$\frac{0,0048}{0,0012} = \frac{k}{k} \left(\frac{0,100}{0,050} \right)^m \left(\frac{0,100}{0,100} \right)^n$$

Cancelando k se obtiene $4 = 2^m 1^n = 2^m$, de donde $m = 2$.

c) Determinación de n

Se eligen dos experimentos donde las concentraciones de $[NO_2]$ son iguales. Esto se cumple en los experimentos 1 y 3. Entonces,

$$\frac{V_1}{V_3} = \frac{k [NO_2]_1^m [CO]_1^n}{k [NO_2]_3^m [CO]_3^n}$$

$$\frac{0,0048}{0,0048} = \frac{k}{k} \left(\frac{0,100}{0,100} \right)^m \left(\frac{0,100}{0,050} \right)^n$$

Resolviendo esta expresión $1 = 2^n$, de aquí $n = 0$.

d) Ley de velocidad y orden de la reacción

$$v = k [NO_2]^2$$

La reacción es de segundo orden respecto de NO_2 y de orden cero respecto de CO . Esto significa que la velocidad no depende de la concentración de CO .

e) Determinación de la constante de velocidad

$$k = v / [NO_2]^2$$

Considerando el experimento 2.

$$k = 0,0012 / 0,05^2 = 0,48 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

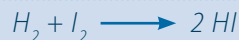
@ En la red

Si quieres complementar tus conocimientos sobre cinética química, visita:
<http://www.monografias.com/trabajos14/cinetica-quimica/cinetica-quimica.shtml>

Estado de equilibrio y velocidades de reacción

Señalamos en la Unidad 1 que cuando se alcanza el estado de equilibrio químico las velocidades de reacción directa e inversa son iguales.

Para el proceso reversible en fase gaseosa:



la ley de velocidad para la reacción directa es:

$$v_d = k_1 [H_2][I_2]$$

donde k_1 es la constante de velocidad.

Para la reacción inversa:



la ley de velocidad es:

$$v_i = k_{-1} [HI]^2$$

donde k_{-1} es la constante de velocidad.

Cuando se alcanza el estado de equilibrio las velocidades se igualan, es decir:

$$v_d = v_i$$

$$k_1 [H_2][I_2] = k_{-1} [HI]^2$$

Reordenando se obtiene un cociente de las concentraciones:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

en que K es la **constante de equilibrio** de la reacción:



Esta expresión se conoce con el nombre de **ley del equilibrio químico**, que ya se había enunciado en la Unidad 1.



Los noruegos **Cato Maximilian Guldberg** (izquierda) (1836-1902), químico y matemático y **Peter Waage** (1833-1900), químico (derecha), enunciaron conjuntamente en 1864 la ley de acción de masas.

Para tener en cuenta

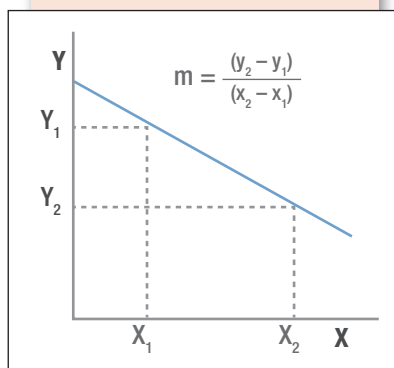
¿Qué significa el valor numérico de la constante de equilibrio? Si en una reacción desaparece uno o más reactantes, significa que uno de los términos del denominador en la constante tiende a cero, haciendo muy grande el valor de la constante K . Entonces se dice que la reacción, tal como está escrita, prácticamente se ha completado. Si a la inversa el valor de la constante es pequeño, porque han reaccionado en poca cantidad los reactantes iniciales, entonces la constante K es pequeña. Esto significa que la reacción directa, tal como está escrita, no se ha producido en modo apreciable.



Cucharada de azúcar, cuya molécula principal es la sacarosa.

Para tener en cuenta

Cómo determinar la pendiente de una recta

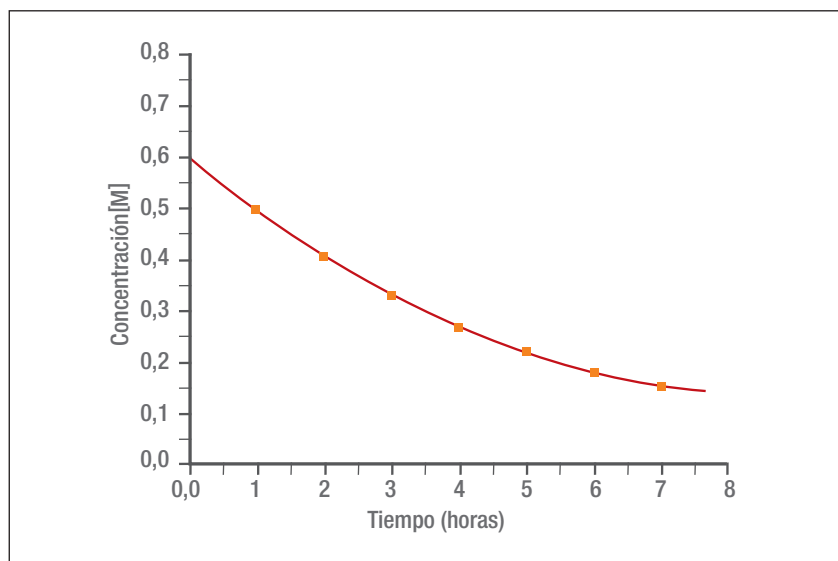


Cambio de la concentración con el tiempo

La hidrólisis de la sacarosa (azúcar común) en agua es una reacción de primer orden, que produce glucosa y fructosa. Al realizar un experimento de hidrólisis de la sacarosa se registraron los datos que se presentan en la tabla adjunta. Con esta información se construye un gráfico de concentración versus el tiempo.

Tiempo [horas]	Concentración de sacarosa en mol/L
0	0,600
1,0	0,486
2,0	0,394
3,0	0,319
4,0	0,259
5,0	0,210
6,0	0,170

Observa que, a medida que se desarrolla la reacción, disminuye la concentración, siguiendo una relación no lineal.



Dado que la hidrólisis de la sacarosa es una reacción de primer orden, la ley de velocidad es:

$$v = k[S] \quad (S = \text{sacarosa})$$

Mediante un desarrollo matemático, se obtiene la ecuación logarítmica:

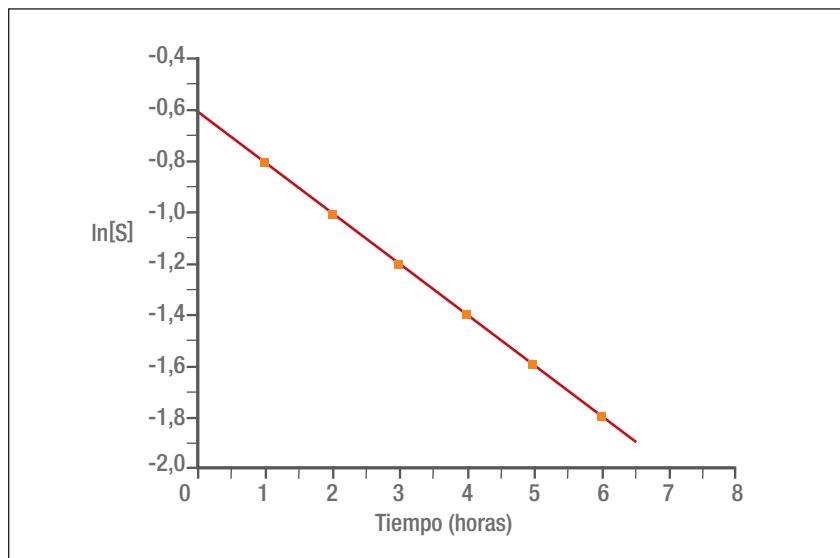
$$\ln[S]_t = -kt + \ln[S]_0$$

donde $[S]_0$ es la concentración inicial de sacarosa y $[S]_t$ la concentración en un tiempo t .

Esta ecuación tiene la forma de la ecuación de la línea recta $y = mx + n$. Los términos se relacionan así:

$\ln [S]_t$	$-k \cdot t$	$\ln [S]_0$
y	m • x	n

Entonces al graficar $\ln [S]_t$ versus el tiempo, se obtiene una línea recta, lo que es coherente con una reacción de primer orden. Dado que la pendiente $m = -k$, del gráfico se obtiene que $k = 0,21 \text{ hora}^{-1}$.



Vida media

En la mayoría de los estudios cinéticos interesa conocer la vida media de un reactante. La vida media de una reacción ($t_{1/2}$) es el tiempo requerido para que la concentración de un reactante disminuya a la mitad de su valor inicial o sea, $[S]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[S]_0$.

Si esto último se sustituye en la expresión logarítmica anterior se obtiene finalmente,

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Se puede observar que en una reacción de primer orden el tiempo de vida media depende solo de la constante de velocidad k y no de la concentración inicial del reactante. Esto significa que para una especie en particular la vida media tiene un valor constante. Entonces la vida media para la hidrólisis de la sacarosa es:

$$t_{1/2} = 0,693 / 0,21 \text{ horas}^{-1} = 3,30 \text{ horas}$$

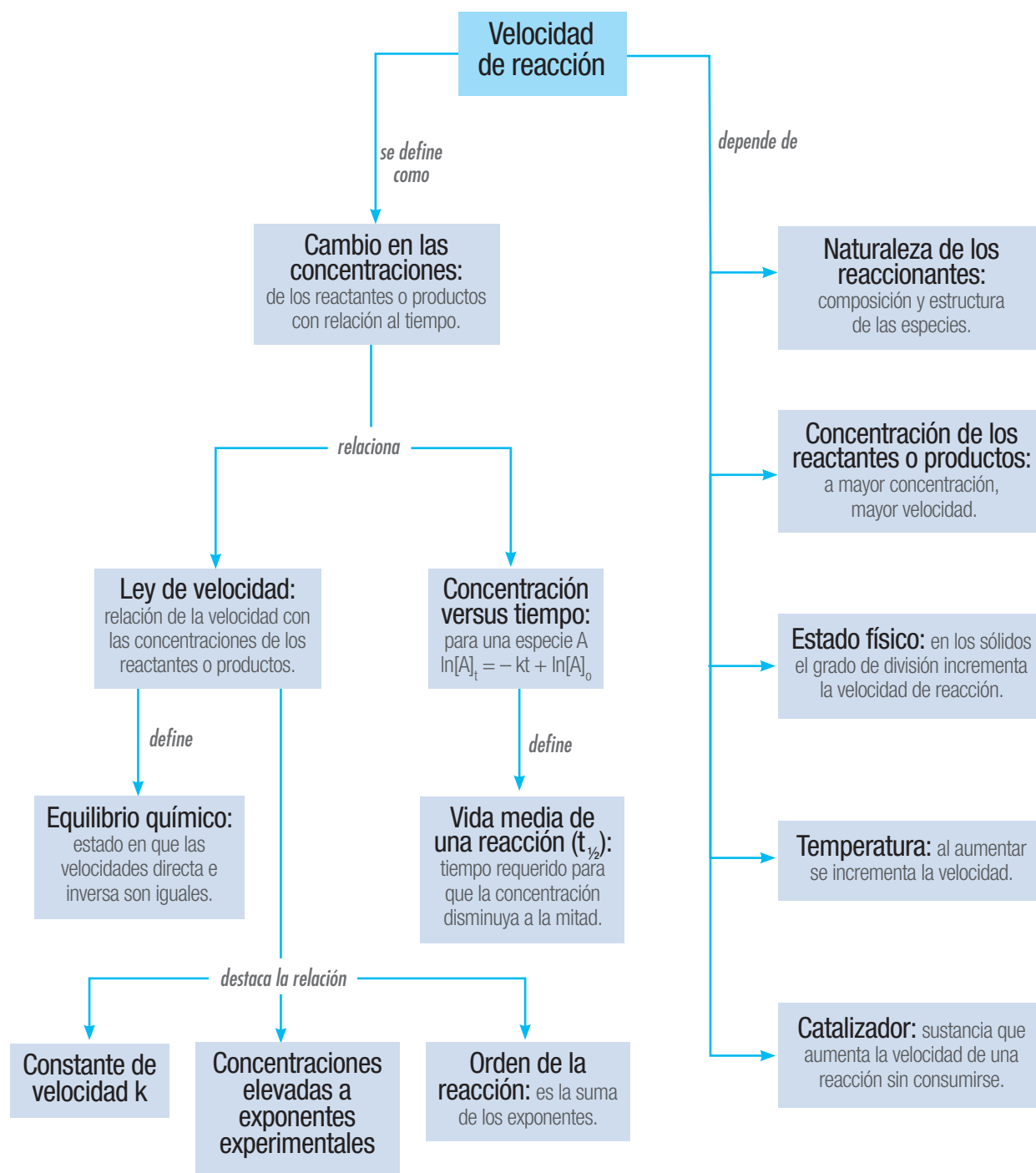
Esto significa que cuando han transcurrido 3,30 horas, se ha descompuesto la mitad de la sacarosa inicial.

Para tener en cuenta

Vida media

Para una reacción de primer orden se establece una relación entre el número de vidas medias y la fracción remanente. Así se tiene:

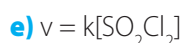
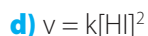
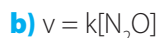
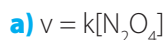
Vida media	Fracción remanente
1	0,5
2	0,25
3	0,125
4	0,0625



Evaluación del Capítulo

Responde en tu cuaderno las siguientes preguntas:

1. Dadas las siguientes leyes de velocidad experimentales para determinadas reacciones, indica el orden de cada una de ellas.



2. La descomposición del compuesto Nitramida se representa por la ecuación:



Utilizando los siguientes datos determina el orden de reacción, la ley de velocidad y la constante de velocidad.

Concentración inicial de NH_2NO_2 (mol L^{-1})	Velocidad inicial ($\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$)
0,400	$1,88 \cdot 10^{-5}$
0,200	$9,32 \cdot 10^{-6}$
0,100	$4,76 \cdot 10^{-6}$

3. La constante de velocidad para una reacción de primer orden es $4,0 \cdot 10^{-1}\text{s}^{-1}$.

¿Cuál es la velocidad inicial en $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ si la concentración inicial es $0,05 \text{ mol L}^{-1}$?

4. La reacción de descomposición en fase gaseosa del N_2O_5 se representa por la ecuación:



Se ha demostrado experimentalmente que es una reacción de primer orden.

¿Qué unidades tiene la constante de velocidad k ?

5. El agua oxigenada se descompone en medio básico produciendo agua y oxígeno de acuerdo con la ecuación:

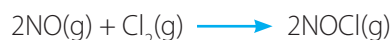


La descomposición es una reacción de primer orden. A 20°C la constante de velocidad es $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Si la concentración inicial es $0,030 \text{ mol/L}$

a) Calcular la velocidad de reacción.

b) ¿Cuánto tiempo tomará la reacción hasta que la concentración del agua oxigenada se reduzca a $0,020 \text{ mol/L}$?

6. Experimentalmente se ha encontrado que la reacción:



es de segundo orden en NO y de primer orden en Cl_2 . Cuando $[\text{NO}] = [\text{Cl}_2] = 0,50 \text{ M}$, la velocidad de reacción $v = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$.

a) Determina la constante de velocidad de la reacción.

b) Calcula la velocidad cuando $[\text{NO}] = 1,0 \text{ M}$ y $[\text{Cl}_2] = 0,50 \text{ M}$

7. ¿Cuál es la característica de una reacción de orden 0?

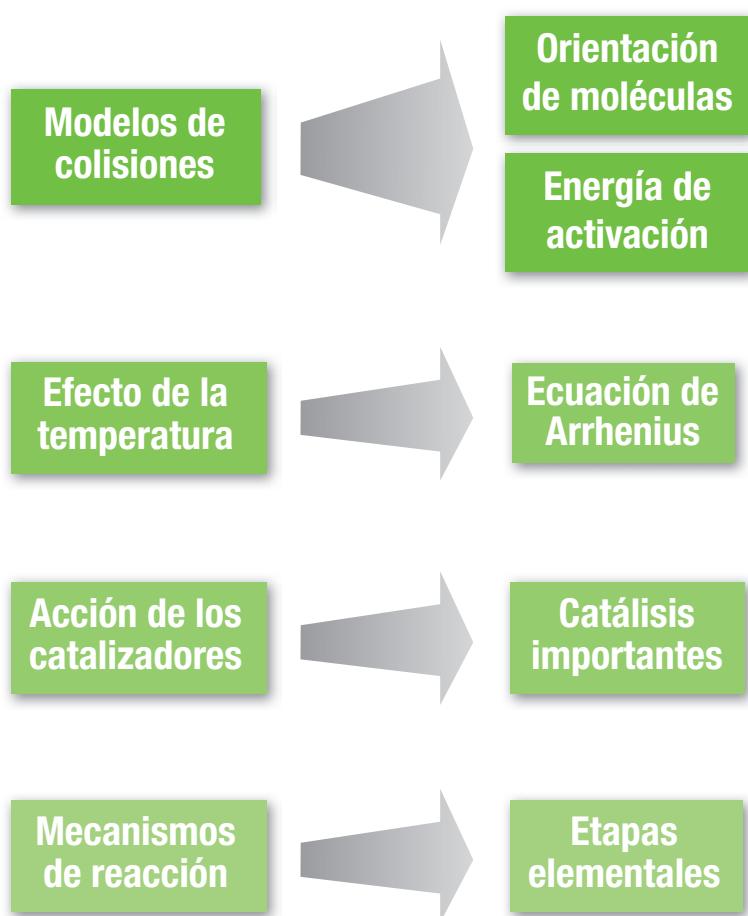
8. La vida media de la reacción de primer orden



es 2,4 h. Si se parte con una masa de 8,0 g de N_2O_5 . ¿Qué masa de esta existirá después de transcurrido 7,2 h?

9. Averigua la ecuación que representa el tiempo de vida media de una reacción de segundo orden y su correspondiente unidad.

Temperatura, catálisis y mecanismos



En el capítulo anterior se estudió que la velocidad de una reacción depende de la naturaleza de los reactantes, de su estado físico y de su concentración. Pero también la velocidad de una reacción depende de la temperatura y en algunos casos de la participación de catalizadores.

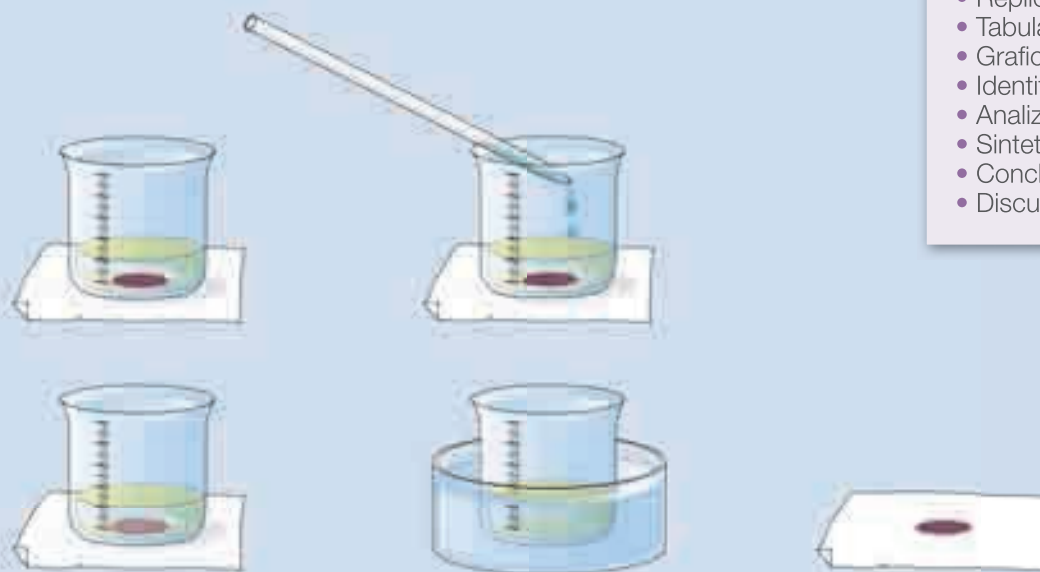
Por otra parte, se acostumbra escribir las ecuaciones químicas en términos globales. Sin embargo, en la mayoría de las reacciones esta manera de expresar el proceso oculta lo que realmente ocurre, porque dichos procesos se llevan a cabo en dos o más etapas elementales, siendo algunas lentas y otras rápidas. El conocimiento de estas etapas conforma el mecanismo de la reacción.

Como ya sabes la temperatura tiene un efecto importante sobre la velocidad de reacción. En general, es un hecho conocido que en forma aproximada la velocidad se duplica por el aumento de cada 10 °C de temperatura.

Actividad exploratoria: El efecto de la temperatura

Procedimiento:

1. Corta un papel blanco del tamaño de la base del vaso de precipitado y márcalo con un círculo en el centro.
 2. Coloca en el vaso 10 mL solución de tiosulfato de sodio. Posa el vaso sobre el papel marcado. El círculo marcado en el papel debe verse claramente a través de la solución.
 3. Agrega rápidamente 10 mL de ácido clorhídrico diluido a la solución de tiosulfato y comienza a medir el tiempo. ¿Qué ocurre con la solución? Toma nota de ello en tu cuaderno.
 4. Cuando dejes de ver la marca, detiene el cronómetro y mide la temperatura.
 5. Repite el experimento a distintas temperaturas (20, 30, 40 o 50 °C aproximadamente).
 6. Para lograr temperaturas mayores coloca el vaso con tiosulfato en un bañomaría de agua caliente. Después de agregar el ácido mide la temperatura efectiva.
 7. Construye una tabla temperatura versus tiempo. Grafícala.
- ¿Qué tipo de sólido se forma?
 - ¿Qué relación existe entre la velocidad de la reacción y la temperatura?
 - ¿Puedes sacar alguna conclusión? Contrástala con las conclusiones de tus otros compañeros y compañeras, discútanlas.



MATERIALES

- Ácido clorhídrico diluido (0,1 M).
- Solución de tiosulfato de sodio (0,1 M).
- Papel blanco.
- 1 marcador negro.
- Vaso de precipitado de 250 mL.
- Reloj o cronómetro.
- Termómetro.

Habilidades y destrezas

- Medir
- Identificar variables
- Replicar experiencias
- Tabular y ordenar datos
- Graficar
- Identificar
- Analizar
- Sintetizar
- Concluir
- Discutir

Conceptos clave

- Colisiones efectivas
- Energía de activación

Para tener en cuenta

Una analogía con la energía de activación se puede ejemplificar con el caso de una persona que para pasar de un lado a otro en una carretera debe tener la suficiente energía para subir las escaleras de una pasarela que le permite el paso.

1. Modelo de las colisiones

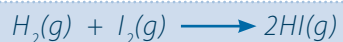
Has aprendido, a través de las actividades experimentales realizadas, que las concentraciones y la temperatura afectan los valores de las velocidades de las reacciones. Por este motivo se ha propuesto un modelo que explica en términos simples estos efectos a nivel molecular. Este modelo se conoce como el modelo de las colisiones. Se basa en la idea que las moléculas deben chocar o colisionar para que se produzcan las reacciones químicas. Y mientras más frecuentes sean estas colisiones mayores probabilidades existen de que los choques sean **efectivos** y den lugar a nuevos productos. De este planteamiento se puede concluir que mientras mayor sea la concentración de los reactantes, habrá más choques y aumentará la velocidad de reacción.

Tú ya sabes que a mayor temperatura las moléculas de un gas se mueven con mayor rapidez, lo que significa un aumento de la energía cinética de las moléculas. El aumento de las velocidades moleculares implica mayor frecuencia de choques y mayor velocidad de reacción.

Sin embargo, no basta que las moléculas choquen para que se produzca una reacción. Se ha podido estimar que una fracción muy pequeña corresponde a **colisiones efectivas**. Hay, por lo menos, dos factores que deben concurrir para que un choque molecular produzca una nueva sustancia: la **orientación de las moléculas** y la **energía de activación**.

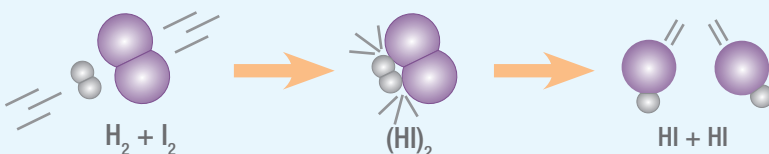
• Orientación de las moléculas

Para la reacción de formación del yoduro de hidrógeno (HI), según la ecuación:

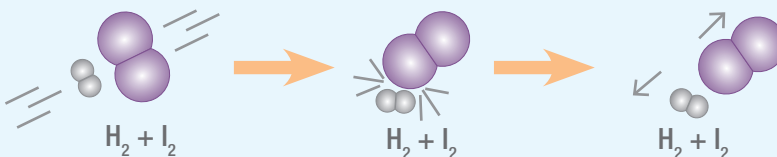


se sugieren en el esquema dos posibles orientaciones de las moléculas de H_2 y I_2 en el momento de la colisión. Observa que la colisión en el caso (a) da lugar a la formación de HI . En cambio en (b) la colisión ocurre, pero no con la orientación adecuada y no se forma el producto HI . En este caso como la colisión no fue efectiva, no hay reacción.

a)
Colisión efectiva
produce forma-
ción de HI .



b)
Colisión inefectiva.
No hay reacción



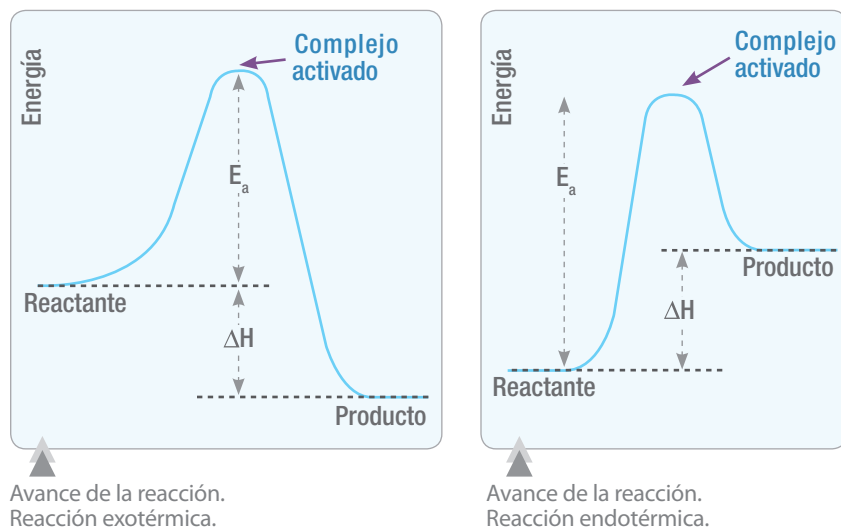
• Energía de activación

La energía de activación (E_a) es la mínima energía necesaria para que se inicie una reacción química. Por lo tanto, para que los choques entre las moléculas sean efectivos y produzcan una nueva sustancia, dichas moléculas deben poseer una energía cinética mayor o igual que la energía de activación.

Perfil de una reacción

El avance o desarrollo de una reacción química puede mostrarse mediante un diagrama llamado **perfil de la reacción**, que describe cómo cambia la energía de la reacción en la medida que avanza.

Se pueden construir dos diagramas diferentes, según si la reacción es exotérmica o endotérmica.



El primer caso corresponde a una **reacción exotérmica**, ($\Delta H < 0$), lo que significa que los productos de la reacción son energéticamente más estables que los reactivos.

El segundo caso representa a una **reacción endotérmica**, ($\Delta H > 0$), en la cual los productos son menos estables que los reactivos.

Al comparar los dos perfiles de reacción se observa que la energía de activación de la reacción exotérmica es menor que en la reacción endotérmica. Como consecuencia, la reacción exotérmica sería más rápida que la endotérmica.

La energía de activación (E_a) se define como la energía mínima necesaria para que ocurra una reacción.

En cualquiera de los diagramas la **energía de activación** de la reacción directa (o sea, de reactivos a productos), corresponde a la altura que separa la línea de base de la energía de los reactivos y la cima de la curva. En el momento en que el avance de la reacción alcanza la cima de la curva, se postula que se forma una especie llamada **complejo activado** o **estado de transición**. El complejo activado es una combinación de los átomos, moléculas o iones reactivos que representa un intermediario entre los reactivos y productos. Se considera que el complejo activado es una especie no aislable, de corta vida y de alta energía. De esta especie pueden surgir los productos, o bien, volverse a formar los reactivos.

Conceptos clave

- Complejo activado
- Estado de transición

Para tener en cuenta

Complejo activado o estado de transición

En este estado la reacción debe alcanzar la suficiente energía que permita que se rompan los enlaces de los reactivos y se formen los nuevos enlaces en los productos.

Se usan como sinónimos de **avance de la reacción** los términos *coordinada*, *progreso* o *desarrollo* de la reacción.

Para tener en cuenta

Para que una colisión sea efectiva y dé origen a un nuevo compuesto, depende de tres factores: (a) de la energía que posean las moléculas en el momento de la colisión, (b) de la frecuencia de las colisiones moleculares, (c) de que las orientaciones sean favorables.

El producto de la frecuencia de las colisiones por las orientaciones favorables corresponde al término A en la ecuación de Arrhenius. El factor energético está representado por la energía de activación, E_a .

Para tener en cuenta

La ecuación de Arrhenius también se puede escribir usando logaritmos decimales.

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT}$$

Se puede escribir la ecuación de Arrhenius para dos temperaturas distintas, combinando dos ecuaciones de Arrhenius escritas para cada temperatura. Resulta:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

2. Efectos de la temperatura.

Ecuación de Arrhenius

Como se ha señalado, el aumento de la temperatura incrementa la energía cinética de las moléculas. Esto significa que crece la fracción de moléculas, cuya energía será mayor o igual a la energía de activación. De tal manera que habrá un mayor número de choques efectivos y, como consecuencia, aumentará la velocidad de la reacción (v) y la constante de velocidad (k).

Recuerda que la constante de velocidad es proporcional a la velocidad de reacción, es decir, mientras mayor sea la constante k la reacción es más rápida.

Svante Arrhenius desarrolló la ecuación:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

que relaciona la constante de velocidad y la energía de activación, donde

k : constante de velocidad (en s^{-1})

A = factor de frecuencia. Representa la frecuencia de las colisiones (en s^{-1})

E_a = energía de activación (en kJ/mol)

R = $8,314 J/K \cdot mol$

T = temperatura absoluta o kelvin

La ecuación de Arrhenius indica:

- La constante de velocidad es directamente proporcional a A , o sea, a la frecuencia de las colisiones.
- La constante de velocidad disminuye cuando aumenta la energía de activación, o sea, mientras mayor es la energía de activación más lenta es la reacción.
- La constante de velocidad aumenta con el incremento de la temperatura. Un antigua regla aproximada dice que la velocidad de una reacción se duplica cada vez que se eleva en $10^\circ C$ la temperatura.

Si se toma logaritmo natural (base e) de ambos miembros de la ecuación de Arrhenius se obtiene:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Desde el punto de vista matemático, la ecuación de Arrhenius escrita en forma logarítmica corresponde a la ecuación de una recta: $y = mx + n$. La correspondencia es:

$\ln k$	$\ln A$	$-\frac{E_a}{R}$	$\frac{1}{T}$
y	n	m	x

Aquí m corresponde a la pendiente de la recta. La determinación de m permite obtener E_a desde la expresión:

$$m = -\frac{E_a}{R}$$

Un ejemplo:

Una reacción posee una energía de activación $E_a = 70,0 \text{ kJ/mol}$. ¿En cuánto cambia la velocidad de reacción si se aumenta la temperatura desde 300 a 310 K?

Solución:

Se toma el cociente:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-E_a/RT_2}}{Ae^{-E_a/RT_1}}$$

Se introducen los valores de E_a , R , T_1 y T_2 en la expresión. Luego se cancela A . Resulta entonces:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-70.000,8/8,314 \cdot 310}}{e^{-70.000,8/8,314 \cdot 300}} = 2,5$$

Por lo tanto, la velocidad de reacción aumenta en 2,5 veces con un incremento de 10 grados de temperatura.

Actividad de aplicación: Determinación de la constante de velocidad

Para la reacción del ion yoduro con bromuro de metilo se obtuvieron los siguientes resultados a diferentes temperaturas.

T (K)	280	290	300	310	320	330	340
k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$9,68 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$8,60 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$

- Para cada temperatura toma el valor recíproco y el logaritmo natural de k.
- Confecciona un gráfico con $\ln k$ en la ordenada y $1/T$ en la abscisa.
- Observa la tendencia de la línea y calcula gráficamente la pendiente.
- Del valor de la pendiente estima la energía de activación en unidades kJ/mol.
- ¿Cuál es el significado de la energía de activación?
- Con los datos obtenidos, ¿podrías estimar el valor de la constante a 295 K y 360 K?

Habilidades y destrezas

- Identificar
- Relacionar contenidos
- Graficar
- Analizar gráficos
- Estimar valores
- Evaluar
- Sintetizar

@ En la red

Para saber más del tema conéctate con el siguiente vínculo:
http://www.hiru.com/kimika/kimika_01600.html

Conceptos clave

- Catalizador
- Inhibidor

Para tener en cuenta**Catalizadores**

- Un catalizador no aparece como reaccionante en la ecuación global de la reacción.
- Los catalizadores que se encuentran en la misma fase de las sustancias reaccionantes son catalizadores homogéneos y al proceso se le conoce como **catálisis homogénea**. Los catalizadores que se hallan en una fase distinta de las sustancias reaccionantes se conocen como catalizadores heterogéneos y al proceso se le denomina **catálisis heterogénea**.

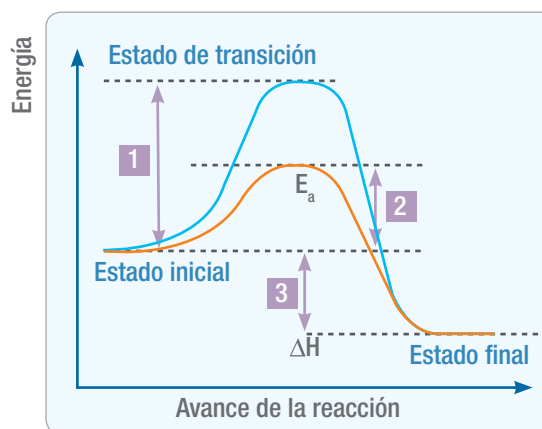
3. Acción de los catalizadores

Un catalizador es una sustancia que altera la velocidad de una reacción química, recuperándose, sin cambios en su composición y en su forma, al término de la reacción.

En la mayoría de los casos, los catalizadores aumentan la velocidad de las reacciones. Sin embargo, hay casos en que un catalizador disminuye la velocidad de una reacción. A estos catalizadores negativos se les llama comúnmente **inhibidores**.

En general, un catalizador modifica el mecanismo de una reacción, **reduciendo la energía de activación**. De esta manera, la velocidad de la reacción catalizada es mayor que la velocidad de la reacción **no** catalizada.

Observa en el diagrama que la energía de activación ha disminuido por efecto del catalizador, lo que permite que la reacción se desarrolle más rápidamente.



- 1 Energía de activación sin catalizador
- 2 Energía de activación con catalizador
- 3 Liberación global de energía

Los catalizadores intervienen en la reacción, no aparecen en la reacción global, ni alteran la entalpía de la reacción ni la constante de equilibrio.

Los catalizadores son muy importantes para la industria química, especialmente porque se pueden realizar reacciones a bajas temperaturas con la consiguiente economía en energía.

Actividad experimental: El efecto de un catalizador

Con tus compañeros y compañeras te invitamos a realizar la siguiente experiencia. Utiliza el mismo equipo de la experiencia de la página 127.

Procedimiento:

- Se introduce en el matraz una cantidad de agua oxigenada.
 - Se tapa el matraz con el tapón perforado y se conecta, según el esquema.
 - Se mide el volumen del gas (oxígeno) liberado por descomposición del agua oxigenada.
 - Identifica las variables y tabula los datos del experimento. Si no logras identificarlas, pide ayuda a tu profesor(a).
- Se repite el experimento en las mismas condiciones, pero agregándole un poco de dióxido de manganeso.
 - Construye una tabla y anota los resultados.
 - Recupera el dióxido de manganeso por filtración.
 - ¿Cómo se comparan los resultados?
 - ¿Qué papel juega el dióxido de manganeso?
 - Compara y discute con tus compañeros los resultados obtenidos por tu grupo.

MATERIALES

- Equipo de la página 127.
- 1 embudo.
- 1 papel filtro.
- Agua oxigenada (H_2O_2).
- Dióxido de manganeso (MnO_2).

Habilidades y destrezas

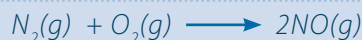
- Experimentar
- Medir
- Identificar variables
- Replicar experiencias

• Catálisis importantes

Entre los casos de catálisis más importantes en la actualidad están los convertidores catalíticos de los vehículos motorizados. Por otra parte, la vida depende fundamentalmente de los procesos de catálisis enzimática.

Convertidor catalítico

Cuando un motor de un automóvil funciona a altas temperaturas se genera óxido nítrico (NO), según la siguiente reacción:



Este gas pasa a la atmósfera y el óxido nítrico (NO), al reaccionar con oxígeno (O_2), se transforma en dióxido de nitrógeno (NO_2). Junto con estos gases, el automóvil expulsa otros muy dañinos, como monóxido de carbono (CO) y algunos hidrocarburos sin quemar. El **convertidor catalítico** vino a solucionar este grave problema de contaminación. La función del convertidor es, por una parte, reducir el NO y eventualmente el NO_2 a N_2 y O_2 . Por otra, oxidar el CO y los hidrocarburos a CO_2 y H_2O .



C onceptos clave

- Convertidor catalítico
- Catálisis enzimática
- Sustratos

Para tener en cuenta**Esmog fotoquímico**

Es una mezcla compleja de sustancias contaminantes y dañinas que se producen por la acción de la luz solar que actúa sobre gases emitidos por los vehículos motorizados y emisiones industriales. Las especies químicas presentes en el esmog fotoquímico incluyen, entre otras, a óxidos de nitrógeno, componentes orgánicos volátiles y ozono.

Para tener en cuenta

Las **enzimas son proteínas altamente especializadas** que tienen como función la catálisis o regulación de la velocidad de las reacciones químicas que se llevan a cabo en los seres vivos. Desde 1982 se sabe que no todas las enzimas son proteínas. Existen moléculas de RNA, llamadas ribozimas, que tienen actividad catalítica.

Este objetivo se logra por la acción de catalizadores. En general, los catalizadores más apropiados son los óxidos de metales de transición y metales nobles como el platino.

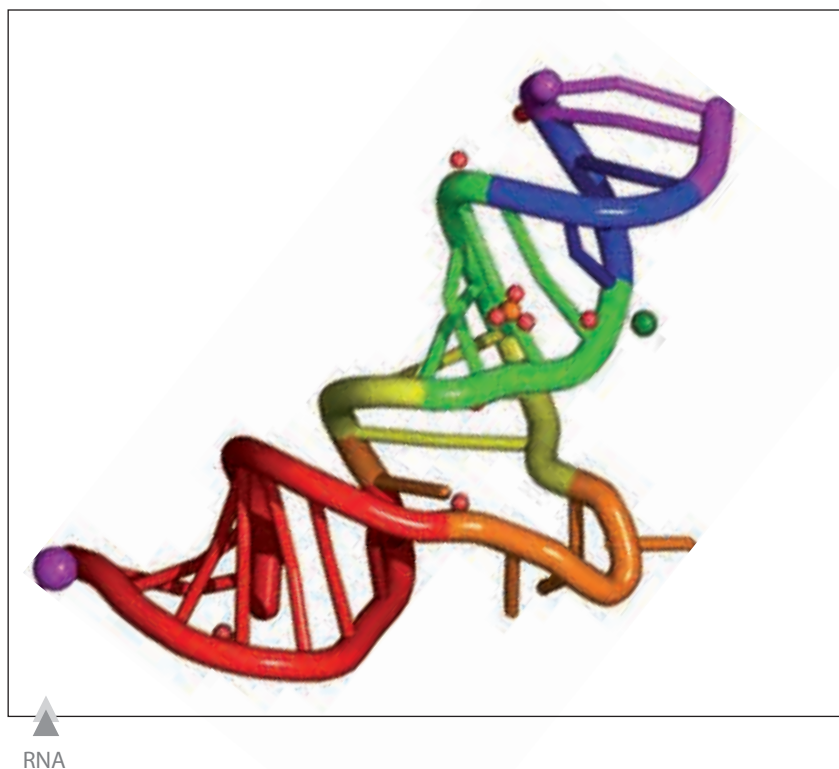
Catálisis enzimática

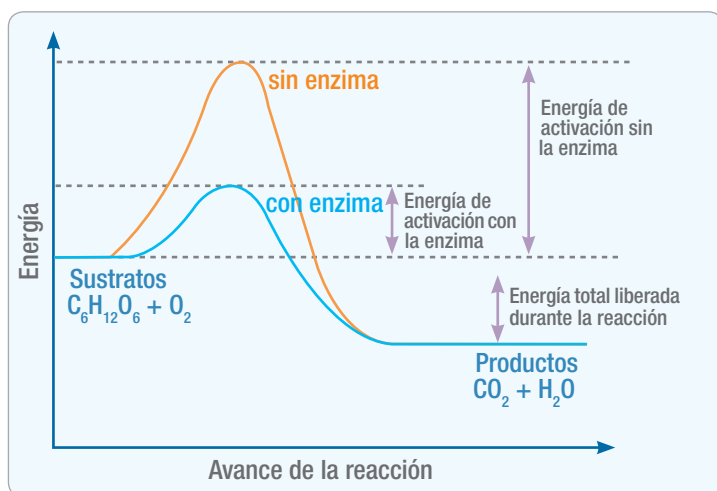
Todos los seres vivos son un conjunto de complejas reacciones químicas, las cuales son reguladas a velocidades muy precisas. Muchas de estas reacciones para que ocurran requieren la presencia de catalizadores biológicos, llamados enzimas, que cumplen a la perfección esta tarea. Estos procesos reciben el nombre de catálisis enzimática. Las enzimas son moléculas de proteínas dotadas de actividad catalítica específica, con elevados pesos moleculares, que aumentan las velocidades de las reacciones considerablemente. Las enzimas actúan solo sobre determinadas sustancias llamadas sustratos. A su vez, las enzimas poseen uno o más sitios activos donde se producen las reacciones con los sustratos.

La glucosa es un nutriente importante en el metabolismo. Se oxida a dióxido de carbono a través de diferentes etapas en las que participan varias enzimas, entre ellas la **hexoquinasa**.

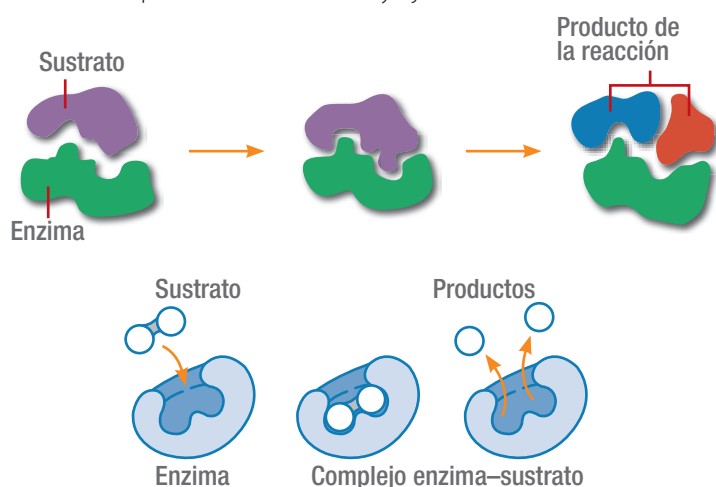


Los catalizadores enzimáticos facilitan las reacciones, disminuyendo la energía de activación de la reacción, como lo describe el perfil de la reacción.





Para explicar en forma simple la acción específica de una enzima, se ha propuesto un modelo aproximado, conocido como el **modelo o teoría de la llave y la cerradura**. Según este modelo, la molécula de un determinado sustrato se fija o ajusta en el sitio activo de la enzima, de la misma manera que una llave específica se introduce y ajusta en una cerradura.



El desarrollo de la acción enzimática se puede indicar en forma simple por:



donde E es la enzima, S el sustrato, ES el intermediario enzima-sustrato, y P el producto.

@ En la red

Algo más sobre enzimas en:

<http://fai.unne.edu.ar/biologia/metabolismo/enzimas.htm>



Hermann Emil Fischer (1852-1919), químico alemán, ganador del Premio Nobel en 1902. Realizó notables investigaciones. Demostró que las proteínas están formadas por aminoácidos. Mostró que la acción de las enzimas es específica. Creó la teoría o modelo de la cerradura y la llave. Determinó la estructura molecular de 13 azúcares, entre ellos la glucosa.

Para tener en cuenta

Enzimas

En la digestión de la leche la lactosa se descompone en glucosa y galactosa por acción de la enzima **lactasa**.

La **catalasa**, contenida en la sangre y en el hígado de los mamíferos, cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en agua y oxígeno.

La **ptialina**, presente en la saliva, cataliza la hidrólisis de hidratos de carbono. El almidón se descompone en moléculas más pequeñas como **dextrina** y **maltosa**.

Vocabulario

Intermediario: especie que aparece en algunas de las etapas de un mecanismo de reacción, pero no en la ecuación global.

Para tener en cuenta

El **orden de una reacción** de una etapa elemental es igual a la suma de los coeficientes estequiométricos de la ecuación elemental.

Un **mecanismo de reacción** se puede postular sobre la base de los datos experimentales y la experiencia del investigador químico.

4. Mecanismos de reacción

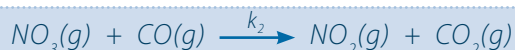
Una ecuación química global igualada no indica cómo se produce una reacción. En muchas situaciones, solo representa la suma de reacciones más sencillas que se producen a nivel molecular. A estas reacciones se les denomina etapas o pasos elementales. De aquí surge el concepto de **mecanismo de reacción** que es la secuencia de pasos o **etapas elementales** que llevan o conducen a la formación de uno o más productos.

• Etapas elementales

La reacción siguiente, considerada en las páginas 131 y 132, ha sido muy estudiada:



Se ha demostrado experimentalmente que esta reacción se desarrolla en dos etapas o procesos elementales:



donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de cada una de las etapas. La especie $\text{NO}_3(\text{g})$ es un **intermediario** que se produce en la primera etapa y se consume en la segunda etapa.

Un proceso elemental es una reacción, cuya ley de velocidad se puede escribir a partir de su molecularidad.

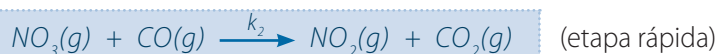
La **molecularidad** es el número de especies que deben chocar o colisionar para producir la reacción que corresponde a cada etapa elemental.

Los procesos elementales se clasifican del siguiente modo:

Proceso elemental	Molecularidad	Ley de velocidad
$\text{A} \longrightarrow \text{productos}$	Unimolecular	$V = k [\text{A}]$
$2\text{A} \longrightarrow \text{productos}$	Bimolecular	$V = k [\text{A}]^2$
$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{productos}$	Bimolecular	$V = k [\text{A}] [\text{B}]$

El orden de reacción de un proceso elemental es pronosticable por el examen de la ecuación correspondiente. No todos los procesos elementales se desarrollan con la misma rapidez. **Siempre la etapa determinante de la velocidad es la etapa más lenta del mecanismo de reacción.**

El mecanismo de una reacción debe estar de acuerdo con la ley de velocidad experimental. En las reacciones siguientes la primera es la más lenta.



Como la etapa más lenta es la primera, la ley de velocidad es:

$$v = k_1[\text{NO}_2]^2$$

para la reacción global



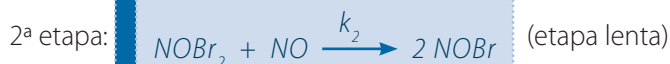
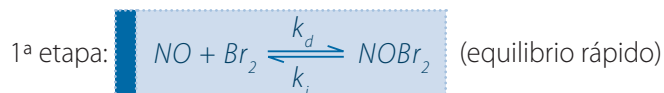
Se puede constatar que la cinética es independiente de la concentración de CO .

• Mecanismos con equilibrio

Otro caso de mecanismo se puede presentar cuando se establece un equilibrio entre dos especies. Por ejemplo, la reacción:



se verifica en dos etapas:



La ley de velocidad estaría determinada solo por la etapa lenta, es decir,

$$\text{Velocidad} = k_2[\text{NOBr}_2][\text{NO}]$$

Sin embargo, la especie NOBr_2 es un intermediario muy inestable, que se forma y desaparece entre las dos etapas y que además no es detectado como un reactante o producto en la reacción global. Es necesario eliminar el intermediario en la ecuación anterior.

El equilibrio implica: velocidad directa = velocidad indirecta

$$k_d[\text{NO}][\text{Br}_2] = k_i[\text{NOBr}_2]$$

se despeja el intermediario $[\text{NOBr}_2] = \frac{k_d}{k_i}[\text{NO}][\text{Br}_2]$

y luego se sustituye en la ecuación de velocidad resultando:

$$\text{Velocidad} = k_2 \frac{k_d}{k_i} [\text{NO}][\text{Br}_2][\text{NO}] = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

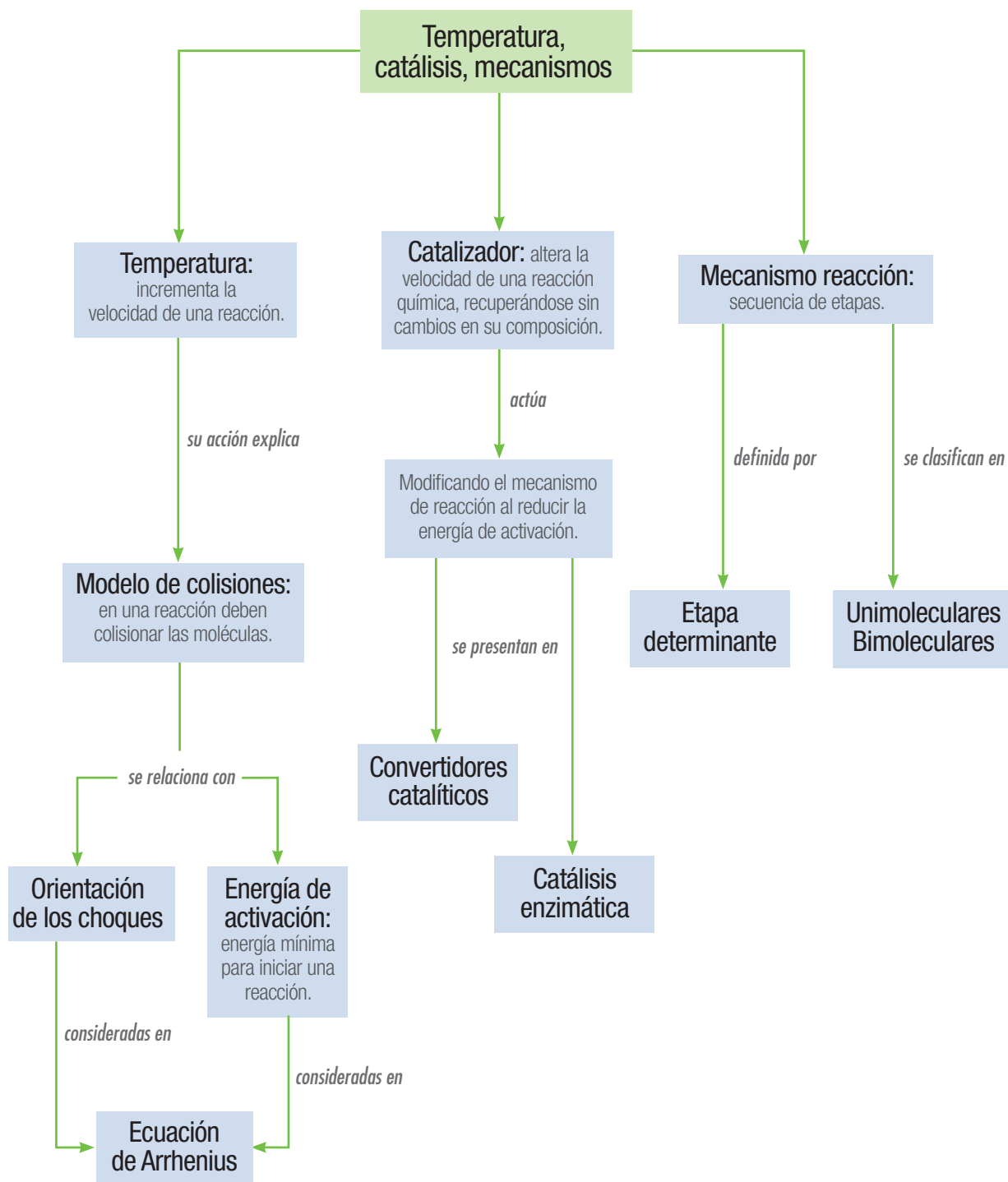
donde la constante k es una "mezcla" de constantes de velocidad.

La reacción es de segundo orden en NO y de primer orden en Br_2 .

Para tener en cuenta

Analogía

Cuando un conjunto de profesionales trabaja de manera colectiva en un proyecto, el tiempo de entrega y presentación del mismo va a depender del profesional que trabaja más lento, independiente si los demás participantes lo hacen muy rápido.



Evaluación del Capítulo

Responde en tu cuaderno las siguientes preguntas:

1. ¿Cuál es la diferencia entre colisiones totales y colisiones efectivas?
2. Establece la diferencia entre molecularidad y orden de reacción.
3. ¿Cuál es la diferencia entre velocidad de reacción y mecanismo de reacción?
4. ¿Qué significa complejo activado y energía de activación?
5. ¿Por qué las reacciones son más rápidas a altas temperaturas?
6. ¿Cómo se clasifica la catálisis?
7. ¿Qué es un intermediario?
8. Según el modelo de las colisiones, ¿qué condiciones deben cumplirse para que las colisiones sean efectivas?
9. Para dos reacciones de las mismas especies que se realizan a dos temperaturas diferentes T_1 y T_2 , las constantes de velocidad son respectivamente k_1 y k_2 .

a) Escribe para cada caso la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica.

b) Combina algebraicamente las ecuaciones de Arrhenius escritas en a) para obtener la expresión:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

10. Utilizando la ecuación de Arrhenius, derivada en la pregunta anterior, determina la energía de activación para la descomposición del etanal o acetaldehído en fase gaseosa, representada por la ecuación:



Datos:

$$k_1 = 0,79 \text{ L/mol} \cdot \text{s} \quad \text{a } 538^\circ\text{C}$$

$$k_2 = 4,95 \text{ L/mol} \cdot \text{s} \quad \text{a } 592^\circ\text{C}$$

11. La ecuación balanceada para la reacción del dióxido de nitrógeno con flúor es:



Para esta reacción se sugiere el siguiente mecanismo:



- a) Determinar el orden de reacción respecto de cada reactante y el orden total.
- b) ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción?

12. Para la descomposición del agua oxigenada se propone el siguiente mecanismo:



(Observación: No confundir $\cdot\text{OH}$ con OH^- .
El radical neutro $\cdot\text{OH}$ es un fuerte oxidante)

Si la ley de velocidad para la reacción es $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$

- a) ¿Cuál es la etapa lenta de las reacciones elementales?
- b) ¿Cuál es la reacción total de descomposición del agua oxigenada?
- c) ¿Qué especies son intermediarios en la reacción?

Camino al Bicentenario

En el decenio de 1910, mientras trabajaba como comerciante de pieles en El Labrador, Canadá, el norteamericano Clarence Birdseye observó que los esquimales colocaban los pescados que capturaban sobre hielo. Observó, además, que mientras más rápido se congelaba el pescado, mejor era su sabor cuando se lo descongelaba posteriormente.

LA CONGELACIÓN RÁPIDA DE LOS ALIMENTOS



En 1924 Birdseye presentó la patente US 1511824, titulada "Preparación de productos de pesca". Fundó una compañía sin mucho éxito, porque no lograba congelar los pescados con la debida rapidez y los pescados descongelados no tenían buen sabor.

Sin embargo, con gran tenacidad Birdseye creó otra compañía. Logró mejorar los procedimientos y congelar los pescados con gran rapidez. Se asoció con una Compañía fabricante de cereales, la Postum Company, para la distribución de los productos congelados. Posteriormente, trabajaron con verduras, pero no tuvieron éxito hasta que se dieron cuenta de que había que "escaldarlas" antes de congelarlas.

Al congelar los alimentos en forma rápida se logra conservarlos, porque su velocidad de descomposición disminuye enormemente, o sea, hay una cinética relacionada con este proceso. Sin entrar en mayores detalles, desde hace años usamos cada vez más avanzados refrigeradores para mantener congelados muchos alimentos, protegiéndolos de su descomposición.

Hoy tu desafío será:

De acuerdo a la información anterior, resuelve las siguientes interrogantes:

¿Qué avances se han desarrollado en los procesos de congelación de los alimentos?

¿Qué alimentos son especialmente sometidos a estos procesos de congelación?

¿Qué importancia tienen estos procesos para el traslado de muchos alimentos entre lugares lejanos del planeta?

Averigua más sobre el tema de la descomposición de los alimentos, la cinética relacionada y la manera de retardar estos procesos.

Proyecto de la Unidad

Cinética química

Este es un trabajo en equipo, por lo tanto, el conjunto de experiencias debiera ser realizado por grupos con un mínimo de 4 estudiantes.

Recuerda que el trabajo de laboratorio puede ser peligroso, si no trabajas con los cuidados inherentes a las experiencias. Usa cotona y lentes de protección.

El presente proyecto pretende que determines el orden de una reacción, la constante de velocidad k , el efecto de la temperatura y de un catalizador en la velocidad de reacción.

a) Ley de velocidad. La reacción a estudiar es la oxidación del ion yoduro (I^-) por el ion persulfato ($S_2O_8^{2-}$):



La ecuación de velocidad de esta reacción es:

$$v = k [S_2O_8^{2-}]^m [I^-]^n$$

Hay que averiguar m y n para determinar el orden de reacción, tanto de cada reactivo como de la reacción total.

Es necesario saber cuánto tiempo toma en aparecer el yodo. Para obtener esta información debes llevar a cabo simultáneamente en el mismo vaso la reacción en que el yodo producido en la primera reacción se consume por la acción del ion tiosulfato.



Cuando se consume todo el ion tiosulfato, aparece el primer exceso de yodo (toma color azul con el almidón). Al saber qué cantidad de tiosulfato se gastó, puedes averiguar cuánto persulfato ha reaccionado, porque existe la relación estequiométrica:

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}]$$

Esta experiencia la debes realizar con dos cantidades distintas de persulfato, manteniendo constante todos los otros parámetros. Así puedes hacer un cociente entre ambas velocidades y concentraciones y obtener el orden de reacción del persulfato. Repite la misma experiencia, manteniendo todas las concentraciones constantes, cambiando solamente la del yoduro. De este modo puedes determinar el orden de reacción del yoduro.

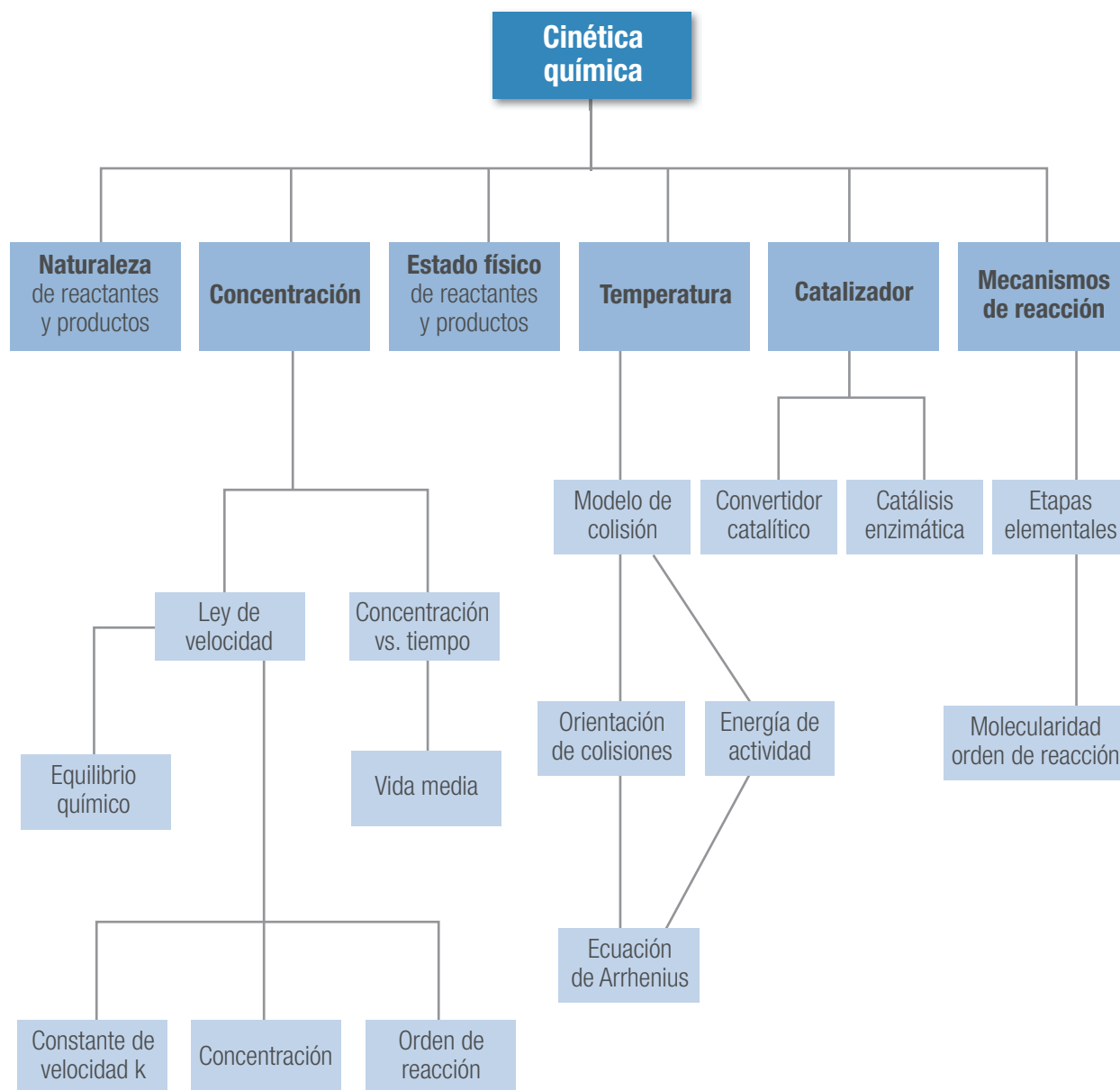
Prepara 100 mL de cada una de las soluciones indicadas en la tabla. En el vaso 1 y 2 vierte los volúmenes indicados según el experimento. Luego, vierte el contenido del vaso 2 en 1 y comienza a tomar el tiempo hasta la aparición del color azul.

Experimento	Vaso 1				Vaso 2		
	V/mL de KI 0,1M	V/mL de $Na_2S_2O_3$ 0,01 M	V/mL de KNO_3 0,04 M	V/mL Almidón 0,2 %	V/mL de $K_2S_2O_8$ 0,01 M	H ₂ O	Tiempo
1	10	10	25	5	10	40	
2	10	10	25	5	20	30	
3	20	10	25	5	20	20	
4	30	10	25	5	20	10	

- Calcular las concentraciones de persulfato y yoduro en las mezclas.
- Calcular la velocidad, la ley de velocidad, el orden de reacción y la constante k .

b) Efecto de la temperatura. Realiza uno de los experimentos anteriores y repítelo a distintas temperaturas entre 20 y 40 °C y si es posible determina la energía de activación mediante representación gráfica.

c) Efecto del catalizador. Repetir uno de los experimentos anteriores agregando 1 mL de $Cu(NO_3)_2$ 0,2M, que actúa como catalizador.



Evaluación de Unidad

Preguntas de selección múltiple

- La secuencia de procesos elementales que, sumados, dan la reacción global se conoce como:
 - la ley de velocidad.
 - el mecanismo de reacción.
 - la coordenada de reacción.
 - el perfil de la reacción.
 - el modelo de colisiones.
- Un catalizador aumenta la velocidad de una reacción:
 - proporcionando un mecanismo de reacción alternativo.
 - cambiando la entalpía de la reacción.
 - aumentando la energía de activación.
 - eliminando el complejo activado.
 - modificando la coordenada de reacción.
- Una reacción de primer orden tiene una constante de velocidad $k = 30 \text{ min}^{-1}$. ¿Cuál es el tiempo de vida media de la reacción?
 - $3,85 \cdot 10^{-4} \text{ s}$
 - $0,35 \text{ s}$
 - $1,39 \text{ s}$
 - $0,35 \text{ min}$
 - $20,79 \text{ min}$
- ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción elemental

$$\text{NOBr}_2 + \text{NO} \longrightarrow 2 \text{NOBr}?$$
 - $v = k [\text{NOBr}_2]$
 - $v = k [\text{NO}]$
 - $v = k [\text{NOBr}_2]^2$
 - $v = k [\text{NOBr}_2][\text{NO}]$
 - $v = k [\text{NOBr}_2]^2[\text{NO}]$
- La reacción $\text{A} \longrightarrow \text{productos}$, que es de primer orden en la especie A, tiene una constante de velocidad $k = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Si la concentración inicial de A es $1,0 \text{ mol/L}$, ¿cuál es la concentración al cabo de 165 s ?
 - $0,25 \text{ mol/L}$
 - $0,0625 \text{ mol/L}$
 - $0,126 \text{ mol/L}$
 - $0,125 \text{ mol/L}$
 - $0,087 \text{ mol/L}$
- Para la reacción:

$$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 Se ha propuesto el siguiente mecanismo:

$$2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (\text{lenta})$$

$$\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (\text{rápida})$$
 Según este mecanismo, ¿cuál es el orden?
 - 4
 - 3
 - 2
 - 1
 - 0
- Para la reacción $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ se encontraron los siguientes datos a 298 K .

Experimento	[NO]	[O ₂]	Velocidad inicial
	(mol L ⁻¹)	(mol L ⁻¹)	(mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
4	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$
5	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$

¿Cuál es el valor de la constante k ?

- $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$
- $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$
- $1,0 \cdot 10^3 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$
- $2,0 \cdot 10^3 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$
- $7,0 \cdot 10^3 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$

Evaluación de Unidad

8. El incremento de la temperatura en una reacción aumenta:

I) la constante de velocidad k .
 II) el número de colisiones efectivas.
 III) el número de colisiones totales.

Es (son) correcta(s):

- a) Solo I.
 b) Solo II.
 c) Solo III.
 d) Solo I y II.
 e) I, II y III.

9. La velocidad de reacción crece cuando aumenta la temperatura, porque:

I) aumenta la fracción de moléculas con más alta energía.
 II) aumenta la concentración de reactantes.
 III) cambia la energía de activación.

Es (son) correcta(s):

- a) Solo I.
 b) Solo II.
 c) Solo III.
 d) Solo I y II.
 e) Solo I y III.

10. Respecto a la energía de activación, se puede afirmar que:

I) es la energía mínima para iniciar una reacción.
 II) se puede calcular a partir de la ecuación de Arrhenius.
 III) se puede calcular a partir de la entalpía de la reacción.

Es (son) correcta (s):

- a) Solo I.
 b) Solo II.
 c) Solo III.
 d) Solo I y II.
 e) Solo II y III.

Preguntas abiertas

11. Para la reacción:



encuentra la ley de velocidad utilizando los siguientes datos.

Tiempo	$[\text{N}_2\text{O}_5]$	v
min	(mol L^{-1})	$(\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1})$
10	0,0113	$3,4 \cdot 10^{-4}$
20	0,0084	$2,5 \cdot 10^{-4}$
30	0,0062	$1,8 \cdot 10^{-4}$
40	0,0046	$1,3 \cdot 10^{-4}$

12. La ley de velocidad para la síntesis de la urea a partir del cianato de amonio:



$$v = k [\text{NH}_4^+][\text{CNO}^-].$$

¿Cuál es el orden de la reacción global? ¿Cuál es el orden de cada reactante?

13. El hidrógeno reacciona con el óxido nítrico para formar óxido nitroso, llamado gas hilarante, según la ecuación:



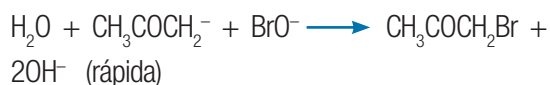
Determina la ley de velocidad y constante de velocidad, utilizando los siguientes datos:

$\text{H}_2(\text{g})$ (mol L ⁻¹)	$\text{NO}(\text{g})$ (mol L ⁻¹)	v (mol L ⁻¹)
0,35	0,30	$2,84 \cdot 10^{-3}$
0,35	0,60	$1,13 \cdot 10^{-2}$
0,70	0,60	$2,27 \cdot 10^{-2}$

14. Para la reacción:

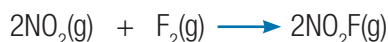


el siguiente mecanismo ha sido propuesto:



¿Cuál es la ley de velocidad y el orden de la reacción?

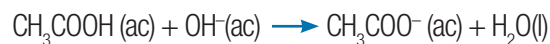
15. Para la siguiente reacción:



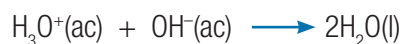
Encuentre la ley de velocidad utilizando la tabla:

Experimento	$[\text{NO}_2]$	$[\text{F}_2]$	Velocidad inicial
	(mol L ⁻¹)	(mol L ⁻¹)	Escala relativa
1	0,10	0,10	1
2	0,20	0,20	4
3	0,20	0,10	2

16. Para la neutralización del ácido acético por el ion hidróxido:

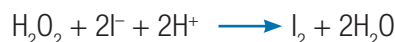


Se ha propuesto el siguiente mecanismo:

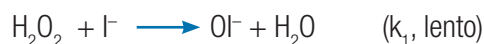


¿Cuál es la molecularidad de cada una de las reacciones propuestas en el mecanismo?

17. El peróxido de hidrógeno en medio ácido oxida al ion yoduro, según la siguiente ecuación:



Para esta reacción se ha propuesto el siguiente mecanismo:



Según el mecanismo propuesto, ¿cuál es la ley de velocidad?

18. Suponiendo que cada una de estas reacciones es un proceso elemental, escriba la ley de velocidad para cada una de ellas.



19. El benceno reacciona con el cloro:



La ley de velocidad es $v = k [\text{C}_6\text{H}_6][\text{Cl}_2]$. Si k vale $1,48 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 24°C y $3,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 34°C , ¿cuánto vale k a $50,0^\circ\text{C}$?

Reactividad en química orgánica

Se conocen millones de compuestos orgánicos con estructuras de diferente tamaño, composición, función y reactividad. El término “orgánico” deriva de la creencia que estos compuestos provenían solamente de organismos vivos. De hecho, se encuentra una cantidad importante de compuestos orgánicos en los seres vivos, por ejemplo carbohidratos, grasas y proteínas.

Todos los compuestos orgánicos presentes en los organismos vivos tienen una reactividad específica según la función química presente en su estructura.

La gran variedad de grupos funcionales presente en los compuestos orgánicos determina que los compuestos sintéticos se elaboren en base a diferentes métodos de acuerdo con su reactividad.

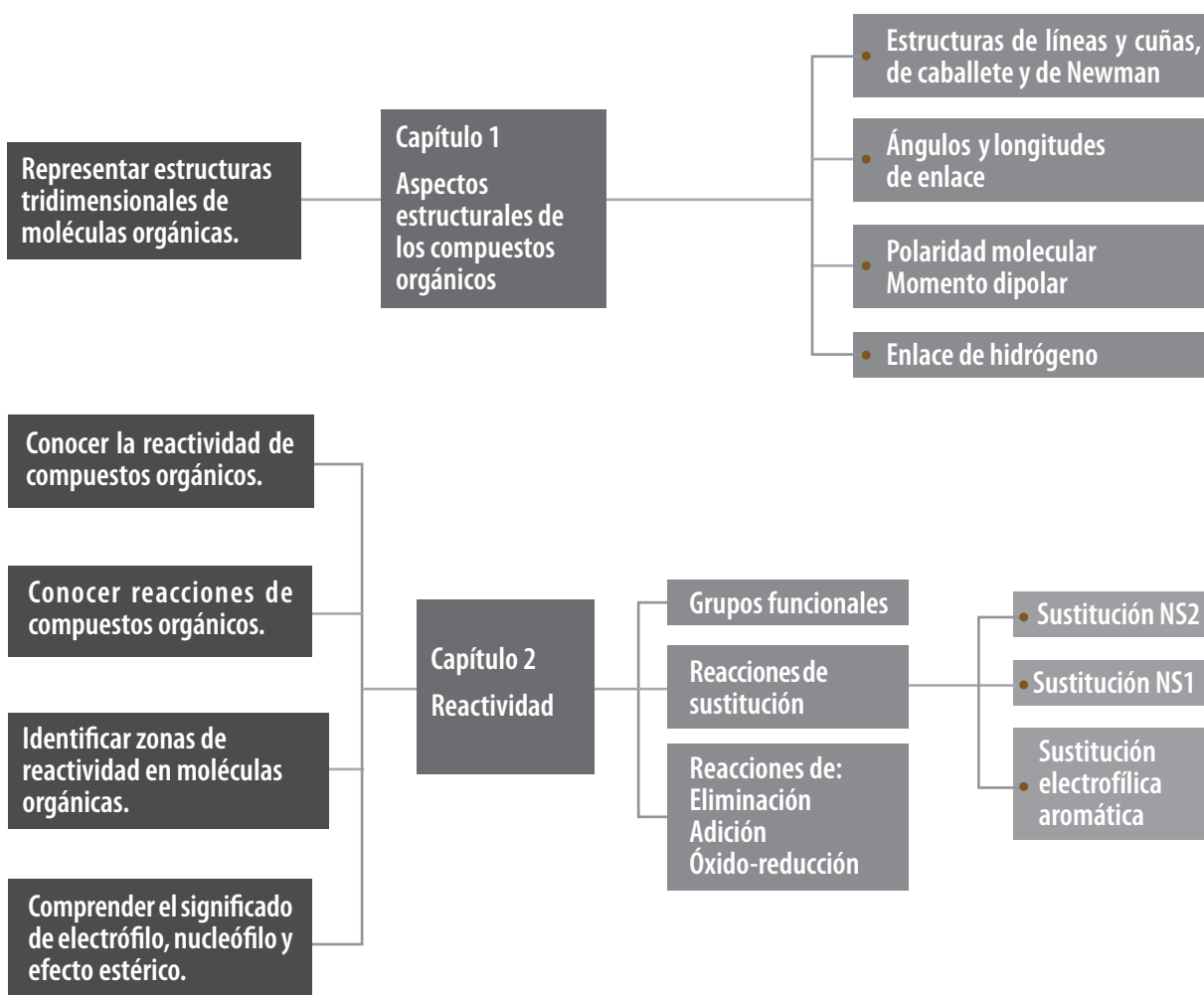
Día a día se sintetizan nuevos compuestos orgánicos necesarios para los distintos usos en nuestra vida diaria como medicamentos, detergentes, pinturas, plásticos, etc.



4

UNIDAD

Al finalizar esta Unidad serás capaz de:



1

Aspectos estructurales de los compuestos orgánicos

Representación de estructuras tridimensionales



Estructuras de líneas y cuñas

Estructuras de caballete

Estructuras de Newman

Enlaces en compuestos orgánicos



Longitud y ángulos de enlace

Polaridad del enlace

Momento dipolar

Enlace de hidrógeno

Como ya sabes, la química orgánica estudia los compuestos derivados del carbono. Este elemento puede formar enlaces covalentes consigo mismo y con otros elementos, principalmente H, O y N formando largas cadenas. La tetravalencia del carbono permite que se puedan formar millones de compuestos orgánicos de diferente tamaño, forma que encontramos en todas partes ya sea en nuestro entorno natural, en diferentes aplicaciones en la vida diaria, en funciones biológicas, etc.

¿Cuál es la geometría de una molécula orgánica en torno al átomo de carbono?

¿Qué tipo de enlaces tienen los compuestos orgánicos?

¿Cuál es la disposición espacial de los átomos en una molécula orgánica?

¿Cuáles son los ángulos de enlace en hidrocarburos saturados y no saturados?

¿Cómo puede representarse una molécula orgánica en un plano?

Actividad exploratoria: Representación de moléculas orgánicas

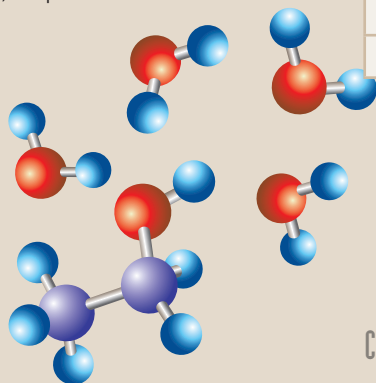
Confeccionaremos modelos moleculares para etano, etileno, acetileno, ácido acético y acetamida.

Esta actividad puedes realizarla en grupos de 3 a 4 compañeras o compañeros.

Recuerda que en las moléculas orgánicas, el enlace covalente se produce cuando los átomos de carbono comparten un par de electrones.

Procedimiento:

1. Dibuja las estructuras de Lewis para cada una de estas moléculas.
2. Con la plastilina haz esferas para representar los átomos de hidrógeno (más chicos), carbono, oxígeno y nitrógeno (de tamaño similar), considerando el convenio de colores para estos átomos.
3. Con los palitos de cóctel une las esferas, según las estructuras de Lewis correspondientes, tomando en cuenta los ángulos de enlace. ¡Investígalos!
4. Para los enlaces dobles o triples debes unir las esferas con dos o tres palitos, respectivamente.



Observa las moléculas que has construido.

- ¿Qué parte de ellas está en un plano?
- ¿Cuál de ellas tiene geometría lineal?
- ¿En cuáles hay restricción para la rotación alrededor de los enlaces entre carbono y carbono?
- ¿Cómo es la polaridad de cada molécula?

Convenio de colores para los principales átomos

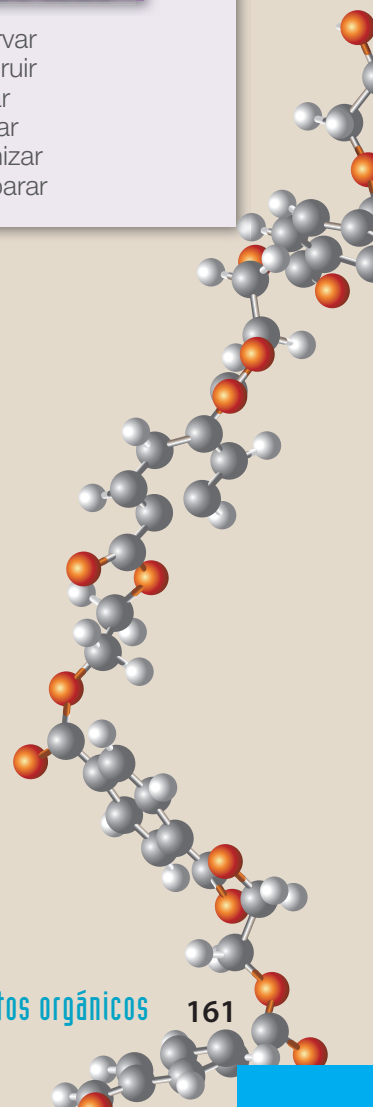
Elemento	Color
H	Blanco
C	Negro
O	Rojo
N	Azul

MATERIALES

- Plastilina y palitos de cóctel.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Construir
- Aplicar
- Diseñar
- Organizar
- Comparar



Para tener en cuenta

- Las **estructuras de Lewis** muestran el ordenamiento de los electrones de valencia en los enlaces o como pares de electrones no compartidos.
- Recuerda que el **metano** es el componente principal del gas natural.

Vocabulario

Enlace: intensa fuerza de atracción entre átomos, moléculas o iones.

Conceptos clave

- Geometría molecular
- Representación de enlaces
- Líneas continuas
- Líneas punteadas
- Líneas en forma de cuña
- Modelos moleculares
- Disposición tridimensional

1. Representación de estructuras tridimensionales

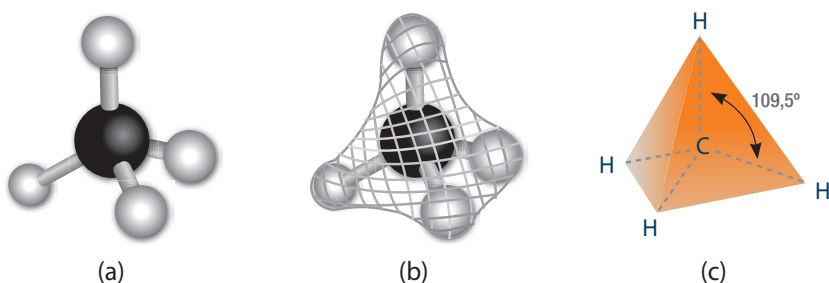
• Estructuras de hidrocarburos

Habitualmente la molécula de metano se puede representar de dos maneras:



Pero en la actividad exploratoria inicial te diste cuenta de que las estructuras orgánicas son tridimensionales y que cuando se dibujan en un plano se requiere incorporar perspectiva, con el fin de visualizar su disposición espacial.

Para indicar la disposición tridimensional de sus átomos en el espacio, en los textos de estudio, el metano se puede representar de la siguiente manera:



En las figuras (a) y (b), se observa que solo se pueden colocar en un plano el carbono (esfera negra) y dos átomos de hidrógeno (esferas grises de la izquierda y superior), quedando un tercer hidrógeno por delante del plano y el cuarto hidrógeno debajo del plano (ambos a la derecha en las figuras). No es simple dibujar adecuadamente una molécula. Afortunadamente, para representar la estructura tridimensional de una molécula orgánica en un plano, existen algunas normas simples que ayudan a una buena representación de ella.



Averigua sobre el origen y usos del metano en:

<http://www.monografias.com/trabajos36/metano/metano.shtml>

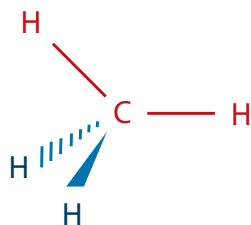
http://news.bbc.co.uk/hi/spanish/science/newsid_7832000/7832433.stm

¿Cómo podemos representar adecuadamente una molécula en un plano?

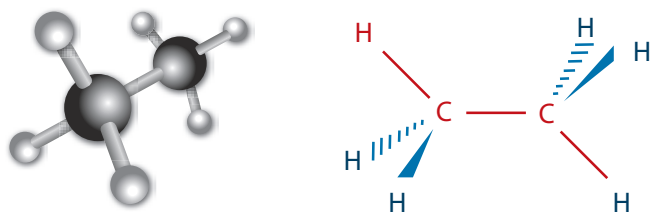
Estructuras de líneas y cuñas

Para dibujar adecuadamente las moléculas orgánicas en un plano, los pares de electrones compartidos se representan por líneas continuas, punteadas o en forma de cuñas para indicar su dirección en el espacio.

Los enlaces ubicados en el plano se dibujan con línea continua (de color rojo en la figura adjunta); los enlaces ubicados detrás del plano, más lejos del observador, por una línea punteada y los enlaces sobre el plano, más cerca del observador, se representan por una cuña. Los dos últimos enlaces se representan de color azul en la figura adjunta, que representa la estructura en tres dimensiones para el metano.



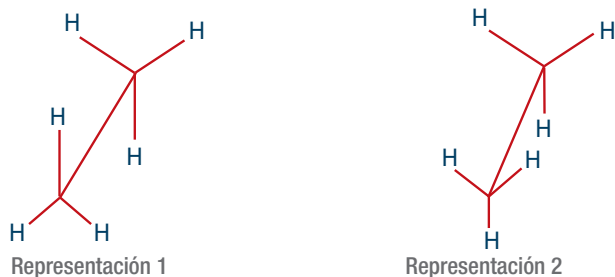
No olvides que el carbono puede formar enlaces con otros átomos, incluso consigo mismo. El hidrocarburo saturado de dos átomos de carbono es el etano. En las siguientes figuras se indica la disposición espacial de sus átomos (a la izquierda) y su representación en el plano (a la derecha).



Los enlaces en el plano están marcados en rojo; los enlaces dirigidos hacia atrás del plano están dibujados con líneas punteadas y los enlaces dirigidos hacia delante del plano están dibujados como cuñas de color azul más intenso.

Estructuras de caballete

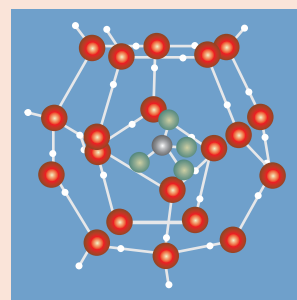
El etano se puede representar de una manera similar, pero sin enfatizar la profundidad de los enlaces. Estas representaciones se denominan **estructuras de caballete**. El etano se puede representar de la siguiente forma:



Para tener en cuenta

Hidratos de metano

En el fondo del mar, se forma metano por acción de bacterias que consumen materiales orgánicos. A alta presión y baja temperatura, el metano queda atrapado en una matriz de hielo que actúa como una verdadera jaula. En el futuro, este tipo de hidrato de metano seguramente será una fuente alternativa de energía.



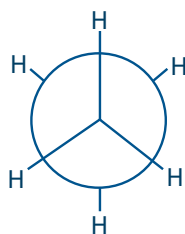
Conceptos clave

- Estructuras de caballete
- Estructuras de Newman
- Enlaces alternados
- Enlaces eclipsados

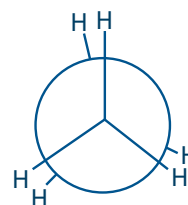
Observa que, en la representación 1, los enlaces $C-H$ del primer carbono tienen una disposición espacial diferente a la del segundo carbono. Se dice que los enlaces están **alternados**. En la representación 2, los enlaces $C-H$ de ambos carbonos tienen la misma disposición espacial. Se dice que los enlaces están **eclipsados**. En ambas representaciones, el carbono que aparece a la izquierda está en un plano más cercano al observador que el carbono que se dibuja a la derecha.

Estructuras de Newman

En esta diferente representación para el etano, la molécula se dibuja de frente y ambos átomos de carbono se representan por un círculo. Observando la molécula a través del enlace $C-C$, el primer carbono oculta al segundo carbono. Los enlaces $C-H$ del carbono de adelante llegan hasta el centro del círculo y los del carbono de atrás salen de la periferia del círculo. Esta proyección permite visualizar fácilmente las relaciones entre los sustituyentes presentes en ambos átomos de carbono. En la representación 3, los enlaces $C-H$ están alternados y en la representación 4 están casi eclipsados.



Representación 3



Representación 4

Actividad experimental: Representaciones de caballete y de Newman para el propano

MATERIALES

- Plasticina.
- Palitos de cóctel.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Construir
- Dibujar
- Comparar

Procedimiento:

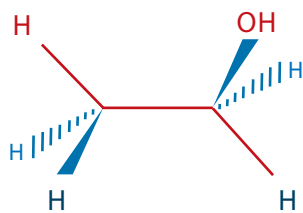
- Con la plasticina confecciona 3 esferas para representar los átomos de carbono. Une las esferas con un palito de cóctel y en cada esfera completa los enlaces $C-H$, según la disposición espacial que tienen en el etano.
- Dibuja mediante estructuras de caballete la molécula formada. Observa la molécula a través del enlace que une los carbonos 1 y 2.
- Manteniendo fijo un carbono, gira el

otro carbono en 60° , 120° , 180° , 240° , 300° y 360° , por medio del enlace que los une y observa la posición de los hidrógenos y del grupo metilo unido al carbono 2.

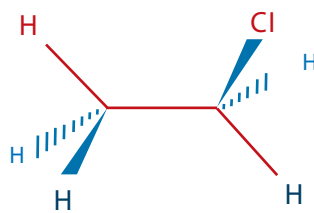
- ¿Qué diferencia observas después de cada giro?
- ¿Hay estructuras equivalentes?
- ¿Cómo dibujarías el propano mediante una estructura de Newman?

• Representaciones de otros compuestos orgánicos

Cualquier compuesto orgánico puede dibujarse en un plano, siguiendo la convención descrita anteriormente. Por ejemplo, un alcohol (etanol) y un halogenuro de alquilo (cloruro de etilo) pueden representarse de la siguiente manera:

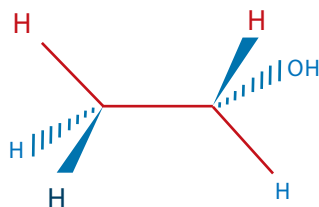


Etanol

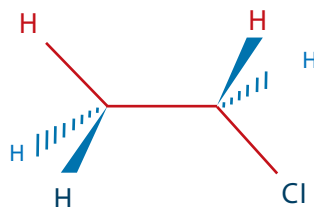


Cloruro de etilo

En estas estructuras se señala que, siguiendo las indicaciones convencionales, tanto el grupo OH (alcohol) como el átomo de halógeno se ubican **hacia adelante del plano** (enlace con cuña). El grupo OH y el halógeno también pueden dibujarse en otras ubicaciones, de acuerdo con el punto de vista del observador, por ejemplo:

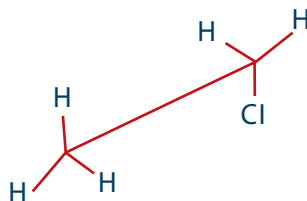
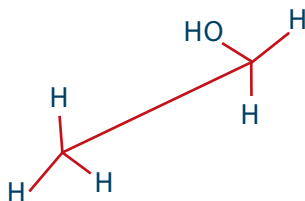


Etanol

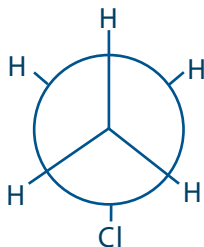
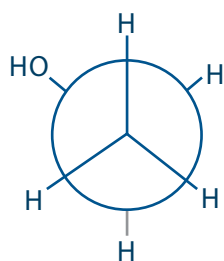


Cloruro de etilo

Las mismas moléculas en su representación de caballete:



y en la correspondiente representación de Newman:



@ En la red

Descarga el siguiente programa que contiene diversas funciones. Puedes girar las moléculas con el mouse y elegir diferentes modos de representación en: <http://www.uhu.es/quimiorg/alcano2.html>

Conceptos clave

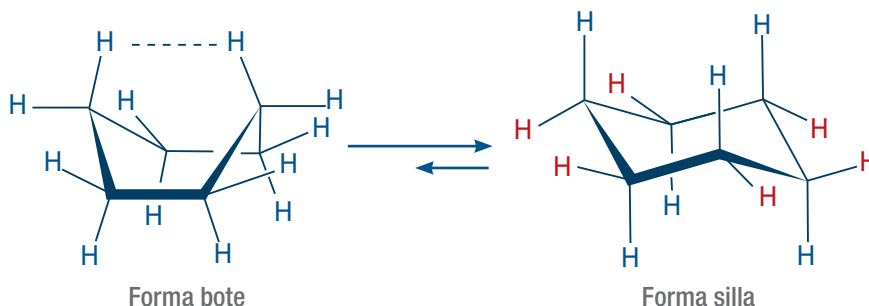
- Conformación silla
- Conformación bote
- Enlaces axiales
- Enlaces ecuatoriales

Para tener en cuenta

El ciclohexano se usa principalmente como materia prima para la fabricación del nylon y como disolvente.

• Hidrocarburos cíclicos. El ciclohexano

El ciclohexano es de gran importancia por encontrarse en muchos compuestos naturales. Su fórmula global es C_6H_{12} . Puede existir en dos conformaciones; una denominada **silla** (llamada así, porque se parece a una silla de playa) y otra denominada **bote**. La conformación silla es la de mayor estabilidad, porque todos los enlaces $C-H$ vecinos están a la mayor distancia posible. La conformación **bote** es de menor estabilidad, debido a la interacción estérica 1,4 entre los átomos de hidrógeno como se señala en la figura; además, los otros cuatro átomos de hidrógeno están eclipsados. Por ello, a 25 °C predomina la forma silla.

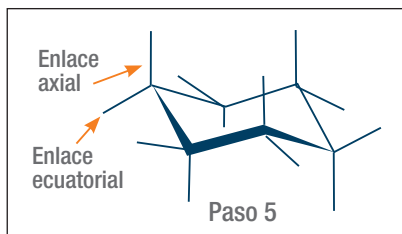
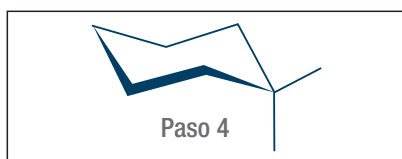
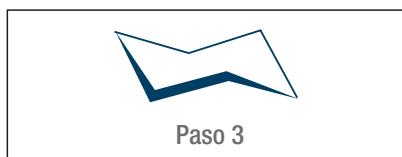
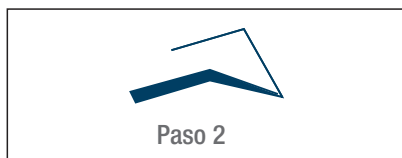


Por su importancia, debes aprender a dibujar correctamente la forma silla. Como sus átomos no están en un plano, es incorrecto dibujarlo como un hexágono regular. Para ello en su estructura observa que:

- en cada vértice hay un átomo de carbono (no indicados)
- las líneas gruesas representan enlaces ubicados **hacia delante** (más cerca del observador) y las líneas más finas representan enlaces ubicados **hacia atrás** (más lejos del observador)
- hay seis enlaces $C-H$ **paralelos** entre sí. Se llaman enlaces axiales. Se alternan, uno hacia arriba y otro hacia abajo.
- hay seis enlaces $C-H$ **no paralelos** entre sí, ubicados alrededor del plano principal del anillo (enlaces $C-H$). Se llaman enlaces ecuatoriales. También se alternan uno hacia arriba y otro hacia abajo.

Para dibujar la conformación silla se deben seguir los siguientes pasos:

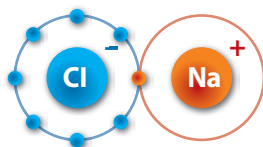
1. Se trazan dos líneas paralelas inclinadas con la línea superior levemente adelantada. La línea inferior se marca más gruesa para indicar que está más cerca del observador. En cada extremo de las líneas hay un átomo de carbono (cuatro en total).
2. Se ubica un quinto átomo de carbono a la derecha y abajo y se conecta con los dos carbonos más cercanos.
3. Se ubica el sexto átomo de carbono a la izquierda y arriba y se conecta con los dos carbonos más cercanos.
4. En el carbono de la derecha y abajo, ubicar un enlace $C-H$ axial (hacia abajo) y un enlace $C-H$ ecuatorial (hacia arriba del plano del anillo).
5. Ubicar alternadamente un enlace $C-H$ axial y un enlace $C-H$ ecuatorial en cada uno de los carbonos restantes.
6. Observar el paralelismo de los enlaces $C-C$ opuestos y de los enlaces $C-H$ axiales.



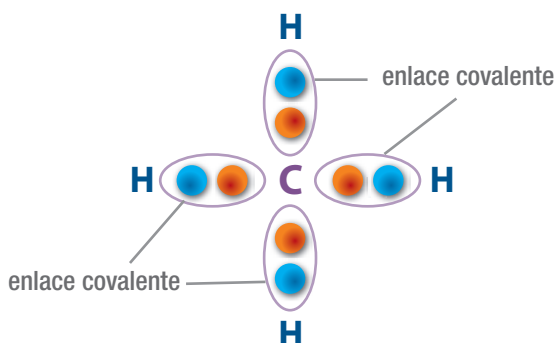
2. Enlaces en compuestos orgánicos

• Naturaleza del enlace químico en compuestos orgánicos

Muchos compuestos inorgánicos están formados por elementos unidos entre sí por enlaces iónicos, debido a la ganancia o pérdida de electrones, y se mantienen unidos, fundamentalmente, por la atracción electrostática entre dos partículas de carga opuesta, como lo muestra la figura para el cloruro de sodio.



En los compuestos orgánicos, el carbono forma enlaces entre sí y con otros elementos, compartiendo electrones. Este tipo de enlace se denomina **enlace covalente**. La cantidad de enlaces covalentes que puede formar un átomo depende de los electrones de valencia que posea. Como el carbono tiene cuatro electrones de valencia, puede formar cuatro enlaces covalentes. Una molécula orgánica es un conjunto de átomos unidos por enlaces covalentes. La figura siguiente representa los enlaces covalentes del metano.



Longitud y ángulos de enlace

Los enlaces entre dos átomos son variables según sean simples, dobles o triples, dependiendo del tipo de compuesto. En general, al considerar los enlaces del carbono consigo mismo o con otros elementos, se ha determinado que los enlaces simples tienen una mayor longitud que los enlaces dobles y éstos, mayor **longitud** que los **enlaces** triples, como se indica en la tabla de la derecha.

Vocabulario

Enlace iónico: intensa fuerza de atracción electrostática entre iones de carga opuesta.

Enlace covalente: intensa fuerza de atracción electrostática entre dos átomos que comparten un par de electrones.

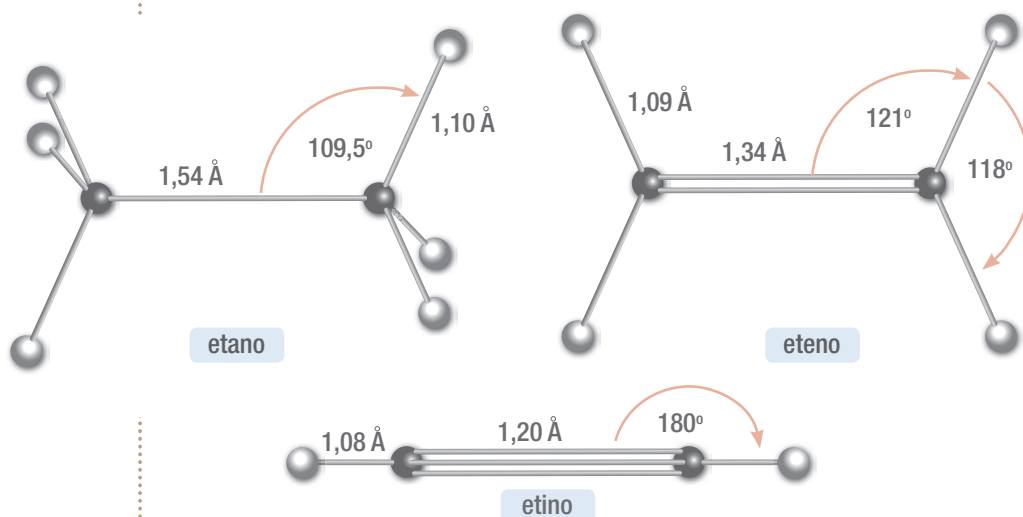
Conceptos clave

- Tipos de enlaces
- Longitud de enlace
- Ángulo de enlace

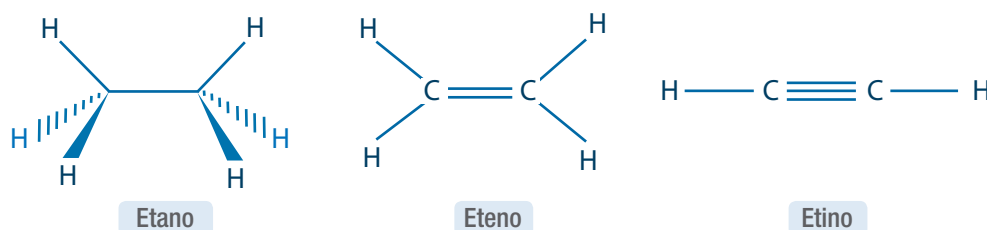
Tipo de enlace	Longitud de enlace (Å)
C – H	1,10
C – O	1,43
C = O	1,21
C – N	1,43
C = N	1,38
C ≡ N	1,16
C – C	1,54
C = C	1,34
C ≡ C	1,20

En los hidrocarburos saturados, donde el carbono forma enlaces simples con hidrógeno y otros átomos de carbono, **los ángulos de los enlaces** son, aproximadamente, de 109° . Cuando el carbono forma enlaces dobles con otro carbono, los ángulos de enlace son, aproximadamente, de 120° y cuando el enlace es triple, de 180° .

En la siguiente figura, se indican las longitudes y ángulos de enlace para etano, eteno y etino.



Estas tres moléculas se pueden representar en un plano de la siguiente manera:



MATERIALES

- Plasticina.
- Palitos de cóctel.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Construir
- Dibujar
- Comparar

Actividad experimental: Asignación de ángulos de enlace

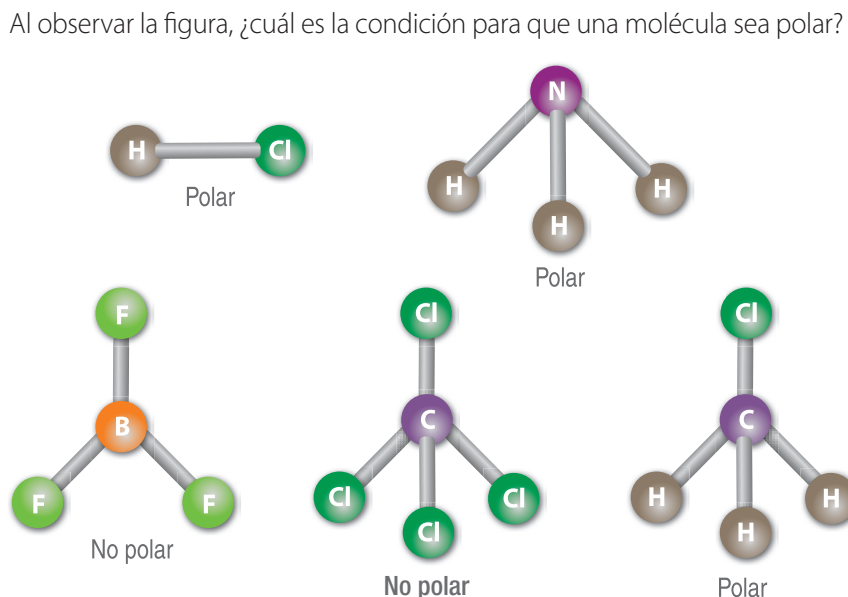
- Considera las siguientes moléculas orgánicas: ciclohexano, ácido acético y 1-etil-4-etinilbenceno.
- Escribe las fórmulas de Lewis para estos compuestos.
- Averigua cómo son las estructuras de silla y bote para el ciclohexano.
- Dibuja las estructuras de los compuestos indicados anteriormente, utilizando la representación de líneas y cuñas.
- Asigna el valor a los diferentes ángulos en estas moléculas.
 - ¿En cuál de ellas se observa que todos los ángulos son iguales?
 - ¿En cuál de ellas se presentan tres tipos diferentes de ángulos?
 - ¿Qué moléculas presentan ángulos de 120° ?

Polaridad molecular

Si los átomos son iguales, los electrones de un enlace se comparten por igual entre los elementos que lo forman. ¿Qué significa esto? ¿Qué sucede si los átomos que se unen son diferentes?

Cuando dos átomos diferentes se unen, formando un enlace, se produce un leve desplazamiento de los electrones del enlace hacia el átomo más electronegativo. La molécula adquiere un cierto grado de polarización que depende de la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman el enlace. En moléculas de tres o más átomos la polarización molecular depende, además, de la disposición espacial.

En la siguiente figura se presentan algunas moléculas simples polares y no polares.



Momento dipolar

El momento dipolar (μ) es una medida cuantitativa de la polaridad de una molécula. Mientras mayor sea el desplazamiento electrónico en la molécula, mayor es su momento dipolar.

La unidad de momento dipolar es el Debye: $1\text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30}\text{ Culombio} \cdot \text{metro}$.

Se debe considerar la geometría de la molécula para saber si es polar o no. Por ejemplo, el dióxido de carbono, a pesar de tener enlaces polares, no es polar ($\mu = 0$), ya que por tener una estructura lineal sus dipolos se anulan entre sí por ser de igual magnitud, pero de sentidos opuestos.



Visita la siguiente página relacionada con ángulos de enlace.

http://www.quimicaorganica.net/quimica-organica/alquenos/estructura_enlace/enlace_alquenos.htm

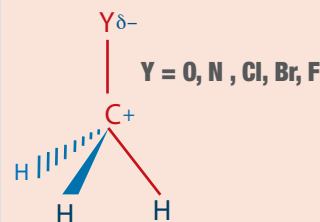
Vocabulario

Polaridad molecular: corresponde a una distribución asimétrica de los electrones en una molécula cuando un átomo atrae hacia sí los electrones con mayor fuerza que otro átomo presente.

Para tener en cuenta

Electronegatividad es la capacidad de un átomo para atraer hacia sí los electrones de un enlace químico.

Átomos como O, N, F, Cl o Br son más electronegativos que el C.



Glosario

Dipolo: separación de cargas que resulta de la presencia de átomos de diferente electronegatividad en una molécula.

Para tener en cuenta

La **polaridad** de las moléculas influye sobre sus propiedades físicas, en especial, en los puntos de ebullición y de fusión.

El agua tiene un alto momento dipolar ($\mu = 1,84 \text{ D}$), ya que por tener geometría angular sus dipolos no se cancelan.

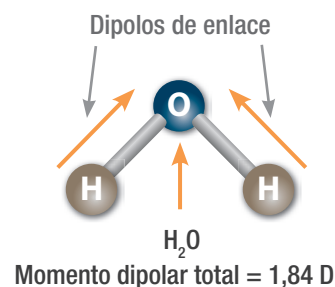
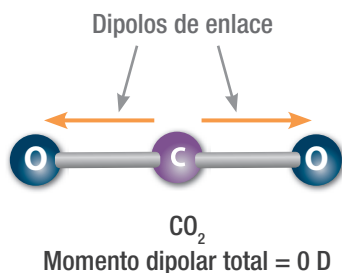


Tabla 1. Momentos dipolares de algunas moléculas.

Compuesto	Momento dipolar (D)
CH_3Cl	1,86
CH_2Cl_2	1,60
CHCl_3	1,04
CCl_4	0
NH_3	1,46
SO_2	1,60
HCHO	2,33
CH_3OH	1,70
HF	1,78
HBr	0,79
H_2	0

MATERIALES

- Plasticina.
- Palitos de cóctel.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Comparar
- Comprender
- Relacionar
- Inferir

Actividad de aplicación: Momento dipolar

a) Observa la tabla de momentos dipolares y contesta:

- ¿Por qué el momento dipolar va disminuyendo en los derivados clorados del metano?
- ¿Por qué el momento dipolar del CCl_4 es cero?

• ¿Por qué el formaldehído (HCHO) tiene un alto momento dipolar?

b) Relaciona la geometría de las moléculas con el momento dipolar.



Algo más sobre puentes de hidrógeno en:

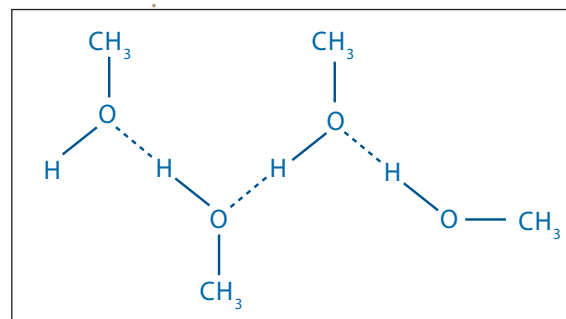
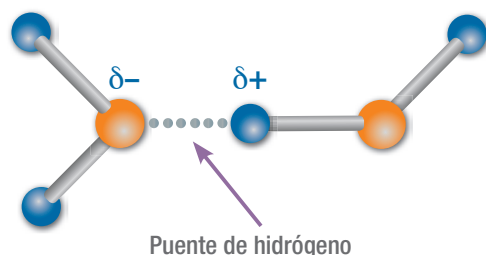
<http://webpages.ull.es/users/bioquibi/temascompletos/InteraccionesNC/hidrogeno/hidrogeno1.htm>

Puente o enlace de hidrógeno

Es la atracción electrostática que se produce entre un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo (F, N u O) con otro átomo electronegativo que posee pares electrónicos libres, (especialmente F, N y O).

Esta interacción se puede producir dentro de la misma molécula (puente de hidrógeno **intramolecular**, como ocurre en las proteínas) o, más habitualmente entre moléculas vecinas (puente de hidrógeno **intermolecular**), como ocurre en el agua (l).

Por ejemplo, se forman puentes de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de hidrógeno y el átomo de oxígeno entre moléculas de agua.



El mismo tipo de interacción ocurre en los alcoholes, lo que influye en su alto punto de ebullición, como se muestra en la figura de la derecha.

Actividad indagatoria: Puentes de hidrógeno y puntos de ebullición en compuestos orgánicos

Te invitamos a realizar esta actividad con algunos compañeros o, si lo prefieres, de forma individual, pero recuerda, lo importante es compartir tus resultados y experiencias para debatir y discutir tus aprendizajes.

Procedimiento:

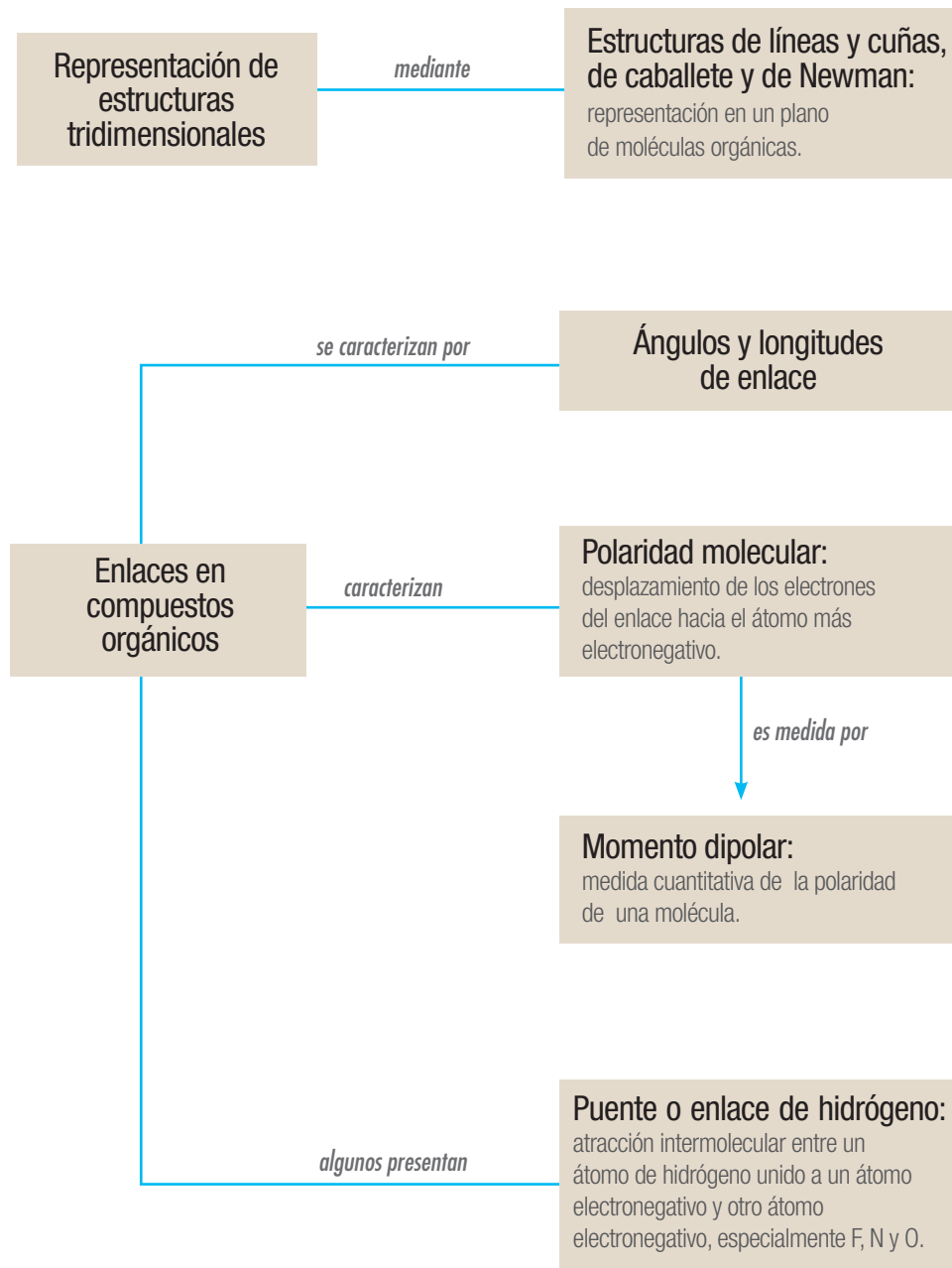
- a) Dada la tabla de la derecha:
- Compara las temperaturas de destilación de estos compuestos.
 - ¿Por qué el metanol destila a una temperatura mucho menor que la de los otros alcoholes?
 - ¿Por qué el etanol destila a una temperatura mucho mayor que la etilamina, y esta destila a una temperatura mucho mayor que el éter dimetílico, si las masas molares son similares?
 - ¿Por qué el ácido acético destila a mayor temperatura que el 1-propanol, si tienen la misma masa molar?
- b) A base de las consideraciones anteriores, ¿cómo crees que son los puntos de ebullición y la solubilidad en agua de alcanos y éteres?
- ¿Por qué el etano, el cloruro de etilo y el éter dimetílico destilan a tan baja temperatura?
 - ¿Por qué el 1,2-propanodiol destila a una temperatura mucho mayor que el 1-propanol?
 - ¿Qué relación existe entre los puentes de hidrógeno y los puntos de ebullición?

Compuesto	Punto de ebullición (°C, 760 mm Hg)
Metanol	65
Etanol	78
1-Propanol	97
1-Butanol	117
1,2-Propanodiol	187
Glicerina	182 (a 20 mm Hg)
Éter dimetílico	- 24,8
Etano	- 88
Cloruro de etilo	12,3
Etilamina	16,6
Ácido acético	117

Habilidades y destrezas

- Experimentar
- Analizar
- Concluir
- Inferir
- Relacionar

Aspectos estructurales de los compuestos orgánicos



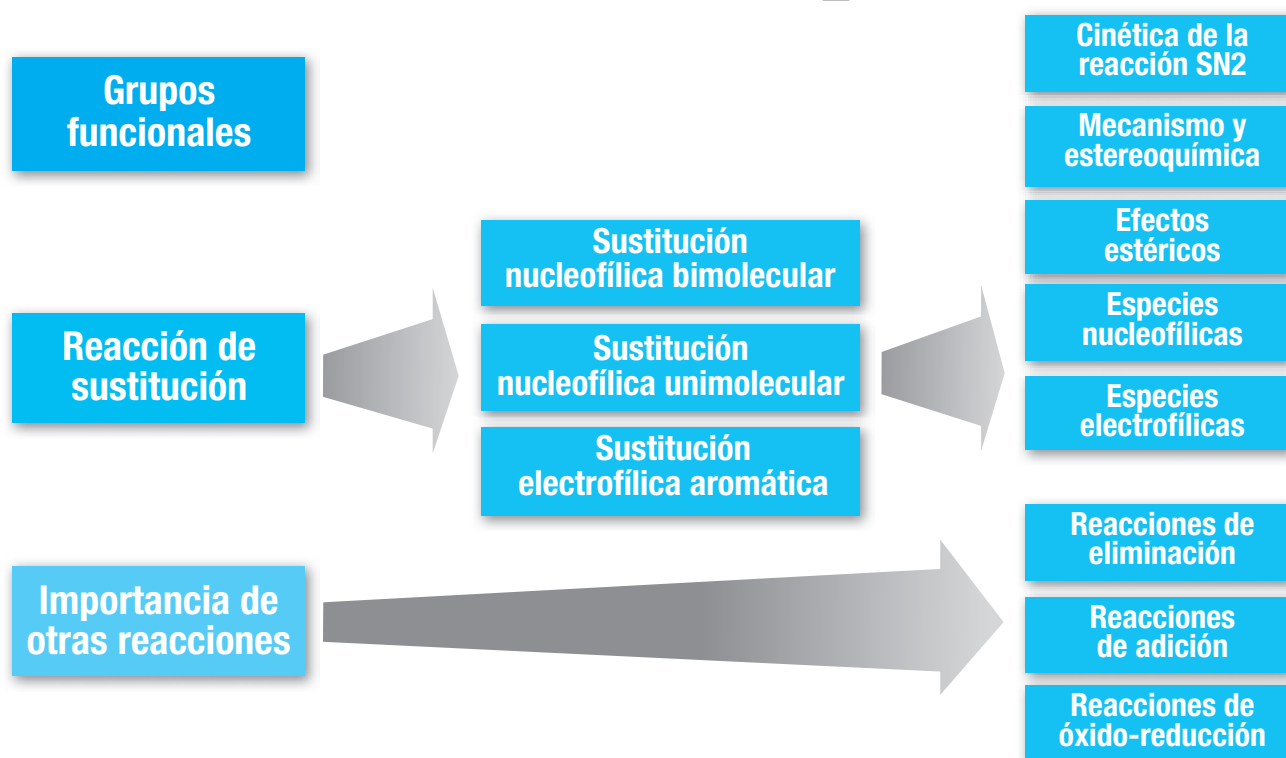
Evaluación del Capítulo

Responde en tu cuaderno las siguientes preguntas:

1. Dibuja, mediante estructuras de líneas y cuñas, las estructuras de:
a) 1-propanol.
b) 2,3-dimetilbutano.
2. Dibuja las mismas moléculas mediante las representaciones de caballete y de Newman.
3. Dibuja las estructuras para propano, propeno y propino. Indica los ángulos de enlace $H - C - C$ que se observan en cada caso.
4. Compara el carácter polar de las siguientes moléculas:
a) CO_2 y SO_2
b) NF_3 y BF_3
5. ¿Cuál(es) de los siguientes compuestos pueden formar enlaces de hidrógeno con agua?
a) CH_3OH
b) CH_3-CH_3
c) CH_3-O-CH_3
6. ¿Por qué los alcoholes son solubles en agua, en cambio, los éteres son prácticamente insolubles en ella?
7. ¿Por qué los alcoholes presentan altos puntos de ebullición en comparación con alcanos de masa molar similar?
8. La trimetilamina $(CH_3)_3N$ tiene un punto de ebullición de $3^\circ C$ y la propilamina $CH_3CH_2CH_2NH_2$, un punto de ebullición de $49^\circ C$. ¿A qué se debe esta diferencia, considerando que ambas tienen la misma masa molar?
9. ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan enlaces covalentes?
a) $LiBr$
b) CH_3Cl
c) CH_3OH
d) MgF_2
e) HCl
10. En las siguientes moléculas, identifica las zonas de mayor densidad electrónica.
a) CH_4
b) CH_3Cl
c) $CH_3-CO-CH_3$
d) CH_3-COOH
11. El cis-1,2-dicloroetileno tiene un momento dipolar $\mu = 1,89 D$, en cambio, el trans-1,2-dicloroetileno tiene un $\mu = 0$. Explica este hecho experimental

2

Reactividad en compuestos orgánicos



Los compuestos orgánicos se diferencian entre sí por la capacidad del átomo de carbono para formar enlaces covalentes consigo mismo y con otros átomos. Las diferentes combinaciones que resultan le confieren a las moléculas orgánicas propiedades físicas (solubilidad, punto de ebullición, punto de fusión, etc.) y químicas (reactividad) que son características de ciertos ordenamientos atómicos llamados grupos funcionales, con independencia del esqueleto de átomos de carbono que completan la molécula.

Así, algunos compuestos orgánicos experimentan reacciones de adición, otros de sustitución, otros tienen características ácidas o básicas, etc.

En este capítulo, veremos las reacciones más importantes de los compuestos orgánicos.

¿Cuáles son los grupos funcionales más importantes en química orgánica?

¿Qué reacciones orgánicas conoces?

¿Qué compuestos orgánicos de origen natural conoces?

¿Qué compuestos orgánicos sintéticos conoces?

¿Cuál es su aplicación práctica?

Actividad exploratoria: ¿Cuánto conoces acerca de grupos funcionales?

Para iniciar el estudio de los compuestos orgánicos, te proponemos esta actividad inicial para que evalúes tus conocimientos previos acerca de estos temas.

1. Marca con una cruz en el casillero que corresponda los artículos o sustancias de los que reconoces su composición o grupos funcionales constituyentes.

Por ejemplo: En el caso de los alcoholes, logras reconocer en qué alimento los puedes encontrar. Reproduce la tabla en tu cuaderno y solo marca el grupo funcional presente en la sustancia o artículo. No será una tarea fácil, ya que existen muchas sustancias o materiales que nos son diariamente útiles y de los cuales desconocemos su composición. Familiarízate con ellos, ¡manos a la obra!

2. Ahora, confecciona un listado con cada uno de los materiales o sustancias encontradas que se relacionan con los grupos funcionales.
3. Revisa con tu profesor o profesora las respuestas de esta tabla y compara tus conocimientos con los de tus compañeros y compañeras de curso.
4. Compara las listas elaboradas por ellos y ellas respecto de estos materiales de usos tan importantes y variados en la vida cotidiana.

Grupo funcional	Material			
	Artículos del hogar	Medicamentos	Alimentos	Plásticos
Hidrocarburos				
Ácidos carboxílicos				
Ésteres				
Alcoholes				
Amidas				
Halogenuros de alquilo				

Habilidades y destrezas

- Identificar
- Reconocer sustancias
- Clasificar
- Ordenar
- Comparar
- Debater
- Concluir



Vocabulario

Grupo funcional: es el ordenamiento característico de átomos y enlaces que da cuenta de las reacciones químicas específicas de un compuesto orgánico.

Conceptos clave

- Grupos funcionales
- Estructuras de líneas y ángulos

Para tener en cuenta

Muchos productos comerciales se basan en las propiedades de compuestos con grupos funcionales específicos, por ejemplo, el gas licuado es una mezcla de **hidrocarburos** principalmente propano y butano.



1. Grupos funcionales

Se considera grupo funcional un átomo o grupo de átomos que le confieren propiedades físicas y químicas características a una molécula. La estructura general de un determinado grupo funcional se presenta como $R - GF$, en la que R es un radical de un hidrocarburo y GF es el grupo funcional.

Generalmente, los compuestos orgánicos se clasifican de acuerdo con los grupos funcionales que presentan sus moléculas, porque estos determinan sus reactividades específicas.

A continuación te presentamos las estructuras generales de los compuestos más conocidos en química orgánica, destacando los grupos funcionales que los caracterizan. La mayoría tiene enlaces entre carbono y un elemento diferente. Esta diferencia determina su reactividad característica. Se incluyen los hidrocarburos saturados que, por su baja reactividad, los ubica como un patrón de referencia.

Tabla 2. Grupos funcionales.

Tipo de enlace	Compuestos	Estructura general
$C - C$	Alcanos	
$C = C$	Alquenos	
$C \equiv C$	Alquinos	
$C - O ; C - N$	Alcoholes	
	Éteres	
	Aminas	
	Amidas	
$C = O$	Aldehídos	
	Cetonas	
	Ácidos carboxílicos	
	Ésteres	
$C - \text{Halógeno}$	Halogenuros de alquilo	

Para simplificar la representación de un compuesto orgánico, se pueden utilizar estructuras de líneas y ángulos. Cada línea simple representa la conectividad entre 2 átomos de carbono; una línea doble o triple une 2 ó 3 átomos de carbono respectivamente. En estas estructuras no se escriben los átomos de carbono ni de hidrógeno, pero se incluyen los demás átomos. Hay 1 átomo de carbono en cada intersección de 2 líneas y al final de cada una de ellas. El resto corresponde a átomos de hidrógeno. Los grupos funcionales se detallan para resaltar el sitio reactivo del compuesto. En la tabla se ha representado, entre otros, el 2-penteno, el 1-propanol, la 3-hexanona y el butanoato de metilo.

Actividad indagatoria: Reactividad de grupos funcionales. Ácidos carboxílicos

Para averiguar, aproximadamente cómo reaccionan algunos compuestos orgánicos como los ácidos carboxílicos, te invitamos a realizar la siguiente experiencia:

- A 1 mL de vinagre agrega gotas de solución acuosa de bicarbonato de sodio (NaHCO_3). ¿Qué observas? Escribe la ecuación correspondiente.
 - Agrega 1 mL de vinagre a 1 mL de solución acuosa de yoduro de potasio (KI) y luego agrega 0,5 mL de solución acuosa de yodato de potasio (KIO_3). ¿Qué cambio observas?
- ¿Qué tipo de reacción es esta?

- Averigua cómo se clasifica la reacción entre yoduro y yodato.
- Agrega gotas de la solución de almidón a lo obtenido en la reacción producida en b). ¿Qué observas?



MATERIALES

- Vinagre.
- Solución de bicarbonato de sodio.
- Solución de yoduro de potasio al 2%.
- Solución de yodato de potasio al 4%.
- Solución de almidón.
- Gradilla y tubos de ensayos.
- Pipetas.

Habilidades y destrezas

- Identificar
- Investigar
- Observar
- Discutir
- Concluir

Actividad indagatoria: Grupos funcionales en medicamentos de uso habitual

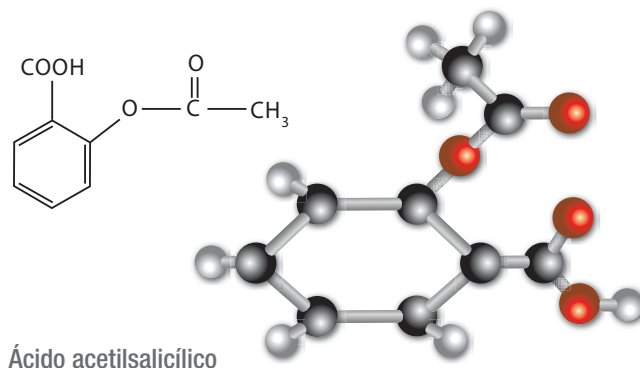
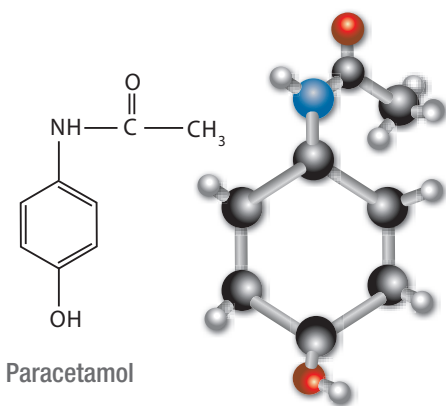
Probablemente existan en tu hogar algunos medicamentos de uso frecuente. Como una manera de familiarizarte con ellos, te invitamos a que investigues dos de los más comunes: el paracetamol y el ácido acetilsalicílico, cuyas estructuras moleculares te presentamos a continuación.

Averigua:

- ¿Para qué tipo de sintomatologías se emplean estos fármacos?
- Reconoce los grupos funcionales presentes en ambos compuestos.
- Relaciona la estructura de cada compuesto con su modelo molecular.

Habilidades y destrezas

- Identificar
- Investigar
- Relacionar
- Discutir
- Concluir



Para tener en cuenta

El **cloruro de etilo**, aplicado como spray en forma tópica, provoca un efecto anestésico transitorio, para el tratamiento de lesiones musculares en deportistas.

Conceptos clave

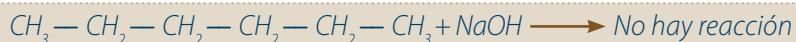
- Modelo molecular

Vocabulario

Reacción de sustitución nucleofílica: reacción en la que un nucleófilo es reemplazado por otro nucleófilo en un átomo de carbono deficiente en electrones.

2. Reacciones de sustitución

Si se calienta cualquier alcano, por ejemplo, hexano, con hidróxido de sodio, no hay reacción.



¿Significa esto que los compuestos orgánicos son inertes?

No es así, ya que si se calienta una mezcla de cloruro de etilo y una solución acuosa de hidróxido de sodio se forman etanol y cloruro de sodio.



¿A qué se debe esto?

¿Por qué reacciona el ion hidróxido con cloruro de etilo y no con hexano?

El cloruro de etilo al reaccionar con hidróxido de sodio, ¿forma iones etilo y cloruro? ¿Cómo se explica su reactividad?

Esta reacción señala que los compuestos orgánicos pueden experimentar diferentes reacciones específicas, según la función presente en su estructura.

Las reacciones de sustitución más importantes en la química orgánica son:

- Sustitución Nucleofílica Bimolecular (*SN2*),
- Sustitución Nucleofílica Unimolecular (*SN1*) y
- Sustitución Electrofílica Aromática (*SE*).

• Sustitución nucleofílica bimolecular (*SN2*)

La reacción entre el cloruro de etilo e hidróxido de sodio, presentada anteriormente, ahora se analiza con mayor detalle.



Para que se produzca el ion cloruro, el átomo de cloro del cloruro de etilo debe ser desplazado por el ion hidróxido.



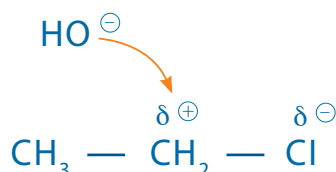
¿Por qué ataca el ion hidróxido al carbono unido al cloro?

@ En la red

En este vínculo puedes encontrar una breve animación de un ejemplo de Sustitución Nucleofílica Bimolecular (*SN2*) entre $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Br}^-$
http://chemistry.berkeley.edu/links/mpg_files/sn2.mpg

Este ataque se produce, debido a que el halógeno es más electronegativo que el carbono, por lo que atrae hacia sí los electrones del enlace, dejando al carbono con una menor densidad de carga eléctrica.

Debido a esta polarización del enlace $C - Cl$, el carbono presenta una menor densidad electrónica, favoreciéndose de este modo el ataque del ion hidróxido que actúa como un nucleófilo fuerte.



Esta reacción es un ejemplo del ataque de una especie rica en electrones (δ^-) (nucleófilo) a un centro de baja densidad electrónica (δ^+).

La formación de ion cloruro se puede reconocer, agregando gotas de una solución acuosa de nitrato de plata ($AgNO_3$), obteniéndose un precipitado blanco de $AgCl$.



Vocabulario

Sitio de reactividad: centro de reacción de una molécula orgánica determinado por la polarización de los enlaces covalentes

Nucleófilo: reactivo rico en electrones que ataca sitios de reacción deficientes en electrones.

Conceptos clave

- Densidad electrónica
- Nucleófilo

Actividad experimental: Hidrólisis alcalina de halogenuros de alquilo

Apliquemos experimentalmente lo que hemos revisado en el tema anterior. Recuerda trabajar en grupos de 3 o 4 compañeros para una mejor comprensión.

Precauciones: Manipular cuidadosamente los reactivos de $AgNO_3$, KOH y especialmente el HNO_3 . Usar cotona y lentes de protección.

Procedimiento:

- En un tubo de ensayo disuelve 0,5 mL de 1-cloropropano en 2 mL de etanol.
 - Agrega 2 mL de solución de KOH y calienta en baño de agua a ebullición durante 5 minutos. Enfría, diluye con 2 mL de agua y agrega etanol, si es necesario, para obtener una solución transparente.
 - Coloca 1 mL de la solución anterior en otro tubo de ensayo, agrega gotas de ácido nítrico hasta pH ácido y luego, gotas de solución de $AgNO_3$.
- Identifica el precipitado formado.
 - ¿Qué reacción se produjo? Anota tus observaciones.
 - Repite la experiencia, reemplazando el 1-cloropropano por clorobenceno. ¿Se forma precipitado?
 - ¿A qué atribuyes esta diferencia de reacción?
 - Formula una hipótesis que sustente la reacción observada.

MATERIALES

- Tubos de ensayo.
- Pipetas.
- Vasos de precipitado.
- Trípode, rejilla de asbesto y mechero a gas.
- Hidróxido de sodio.
- Ácido nítrico concentrado.
- Etanol.
- 1-cloropropano (o 1-clorobutano).
- Solución de KOH al 5% en metanol.
- Solución saturada de $AgNO_3$ en etanol (aprox. 35 g/L).
- Clorobenceno.

habilidades y destrezas

- Observar
- Analizar
- Interpretar
- Inferir

Vocabulario

Cinética: estudio de la velocidad de una reacción y del comportamiento de las partículas durante la reacción.

Conceptos clave

- Reacción de sustitución

Cinética de la reacción SN2

Toda reacción química está sujeta a un desarrollo en el tiempo, aspecto que corresponde a la cinética química del proceso.

Se toma como ejemplo la reacción de clorometano con ion hidróxido para originar metanol y ion cloruro.



La velocidad de la reacción, en términos generales, se puede expresar mediante la ecuación:

$$v = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^n [\text{OH}^-]^m$$

Donde:

k es la constante específica de velocidad.

n y m son los órdenes de la reacción con respecto a cada reactante.

La reacción entre cloruro de metilo y el ion hidróxido es de primer orden con respecto a cada uno de ellos, es decir, $n = 1$ y $m = 1$. Luego, el orden total de la reacción es 2.

Actividad indagatoria: Cinética de una reacción SN2

Habilidades y destrezas

- Reconocer
- Comprender
- Relacionar
- Analizar
- Evaluar
- Calcular

$[\text{CH}_3\text{Br}]/\text{M}$	$[\text{OH}^-]/\text{M}$	velocidad
0,1	0,1	0,01k
0,2	0,1	?
0,1	0,3	?
0,3	0,2	?

La reacción entre el bromuro de metilo con ion hidróxido es de segundo orden. Por lo tanto, la expresión de la ley de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

- a) Indica los valores de la velocidad de reacción, en unidades de k para las siguientes variaciones de concentración de ambos reactantes.

- ¿Qué medirías para seguir el avance de la reacción? Para una reacción diferente,



- b) Empleando las mismas concentraciones anteriores, ¿qué valores de velocidad se obtendrían, si la ecuación cinética de la reacción fuera $v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$?

@ En la red

Puedes encontrar más información en los siguientes vínculos:

En inglés: <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/orders.html>

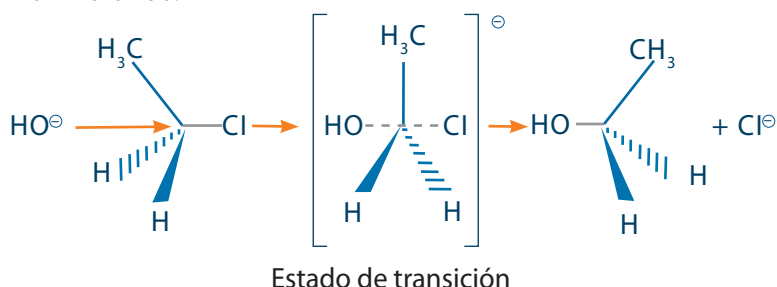
<http://132.248.103.112/organica/qo1/ok/haluro/haluros11.htm>

Una animación muy ilustrativa e información adicional en:

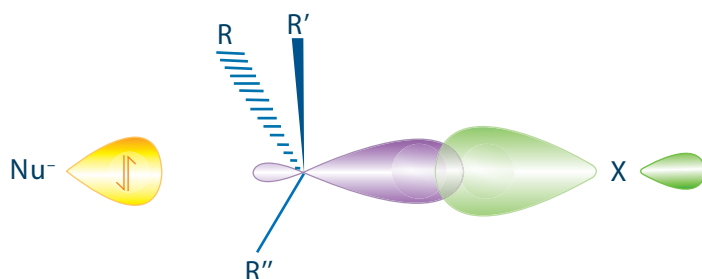
http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/15/cinet.html

Mecanismo y estereoquímica

La siguiente representación corresponde al mecanismo propuesto en la literatura para la reacción de sustitución nucleofílica del cloruro de etilo con ion hidróxido.

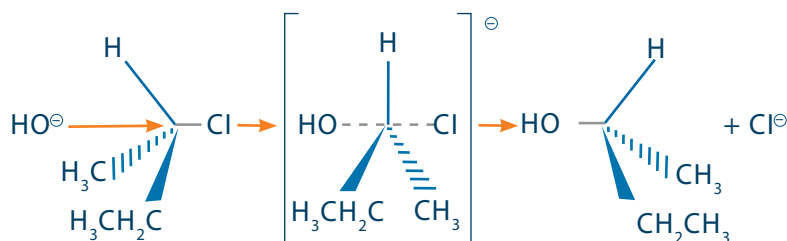


El ion hidróxido ataca por el lado contrario (en ángulo de 180°) al enlace carbono - cloro para desplazar al halógeno (**grupo saliente**) y formar un alcohol.



En esta reacción se produce una inversión de la configuración, es decir, comparando el sustrato con el producto, la distribución espacial relativa de los sustituyentes es opuesta.

El mecanismo propuesto se explica de mejor manera cuando el compuesto halogenado que experimenta el ataque nucleofílico por el lado contrario al enlace C – Cl es **quiral**, es decir, presenta 4 sustituyentes diferentes en el carbono atacado.



Compuesto (I)

El halogenuro inicial presenta tres sustituyentes diferentes unidos al carbono (H, CH₃ y CH₂CH₃).

Si el ataque del ion hidróxido se produjera por el mismo lado que ocupa el halógeno, se obtendría un producto (II) con una estereoquímica diferente a la del compuesto (I), es decir otra distribución espacial de los 4 sustituyentes unidos al carbono quiral.

Conceptos clave

- Quiralidad
- Estereoquímica

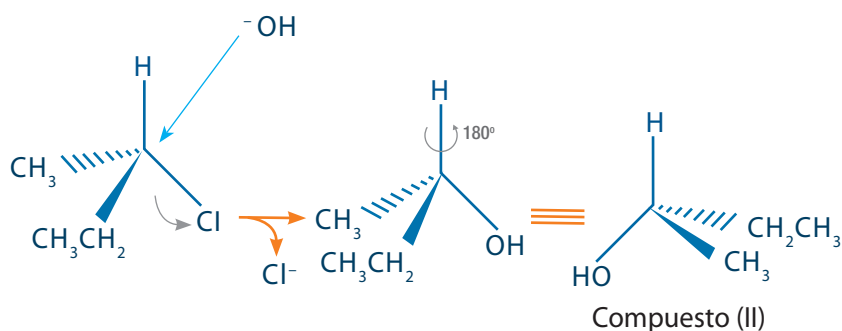
Vocabulario

Mecanismo de reacción: el estudio de la secuencia, y de las razones de las rupturas y formaciones de enlaces durante una reacción química.

Estereoquímica: se relaciona con la disposición tridimensional de los átomos en las moléculas que puede afectar su química.

Radical alquílico (R): especie derivada de un hidrocarburo. Ejemplo: los radicales metilo (CH₃) y etilo (CH₃CH₂) derivan del metano (CH₄) y del etano (CH₃CH₃), respectivamente.

Quiralidad: una molécula es quiral (del griego kheir, mano) cuando carece de un plano de simetría y, por lo tanto, no es superponible con su imagen en un espejo.



El compuesto formado no es compuesto (II) sino el compuesto (I) lo que constituye una evidencia del mecanismo formulado para las reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2).

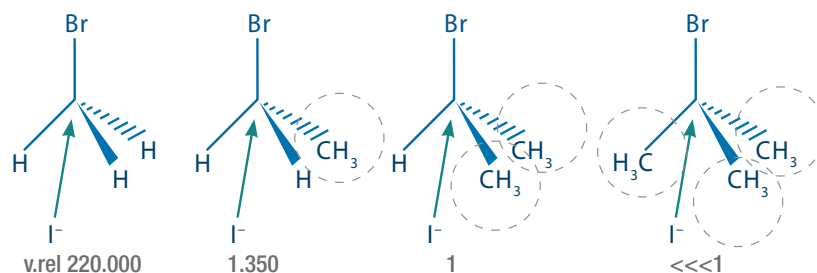
¿Qué relación existe entre el compuesto (I) y el compuesto (II).

Vocabulario

Efecto estérico: se refiere al volumen de los átomos o grupos alrededor de un centro de reacción que puede dificultar en mayor o menor grado una reacción química.

Efectos estéricos

Cuando se utilizan como sustratos bromuro de metilo, bromuro de etilo, 2-bromo propano y 2-bromo-2-metilpropano, se observa que sus velocidades relativas (v.rel) de reacción con ion yoduro son muy diferentes, como se muestra en la figura siguiente:



Conceptos clave

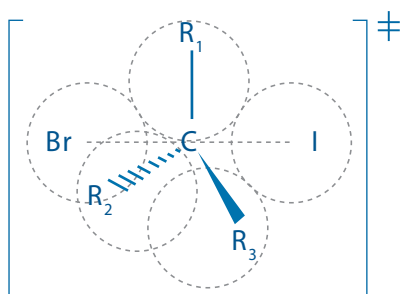
- Efecto estérico
- Velocidad relativa de reacción
- Estado de transición
- Impedimento estérico

Las siguientes figuras representan el estado de transición o complejo activado para una reacción S_N2 , donde se aprecia el impedimento que ejercen los (\neq) R_1 , R_2 y R_3 (metilos) al ataque del yoduro (nucleófilo). Mientras más voluminosos sean los radicales unidos al carbono quiral, mayor será el impedimento estérico para el ataque de un nucleófilo dado.

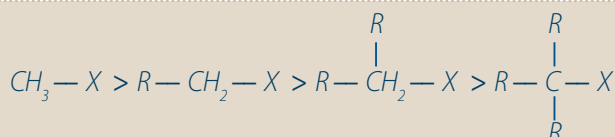
Normalmente un complejo activado se representa mediante un paréntesis cuadrado con una fórmula química en su interior y el símbolo (\neq).

@ En la red

Puedes ver una animación de lo anterior en el siguiente vínculo:
<http://www.chem.arizona.edu/courses/chem242/sn2a.mov>



En general, se observa que la reactividad de los halogenuros de alquilo frente a una reacción S_N2 con un nucleófilo ocurre en el siguiente orden en relación con la estructura.



donde X es un halógeno y R , un radical alquilo.

Conceptos clave

- Cinética
- Constante específica de velocidad
- Velocidad de reacción

Actividad de aplicación: Efectos estéricos

Procedimiento:

- Utiliza como sustratos bromuro de metilo, bromuro de etilo, 2-bromo propano y 2-bromo-2-metilpropano.
- Selecciona esferas de plumavit (o de plasticina) de diferentes tamaños y colores. Para representar el hidrógeno elige esferas de color blanco; para el carbono, esferas negras; para el bromo, esferas café y cualquier otro color para los grupos metilo. Considera, aproximadamente, los siguientes radios atómicos (en Å): H 0,32; C 0,91, Br 1,14; I 2,16 y las siguientes longitudes de enlace (en Å) C – H 1,07; C – C 1,54 y C – Br 1,93.
- Arma los modelos moleculares, considerando que el carbono es el átomo central de una estructura tetraédrica.
- Simula un ataque de la esfera, que representa el ion yoduro, a cada uno de los bromuros de alquilo contruidos.
 - Observa y compara el volumen de cada bromuro de alquilo.
 - Compara el impedimento de los grupos metilo al ataque del ion yoduro.

MATERIALES

- Esferas de plumavit o de plasticina.
- Palitos de cóctel.

Habilidades y destrezas

- Preparar
- Analizar
- Simular
- Observar
- Comparar
- Interpretar

@ En la red

Consulta la siguiente dirección en la red para que observes cómo se produce una reacción S_N2 :

http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l5/cinet.html

Para tener en cuenta**SN1**

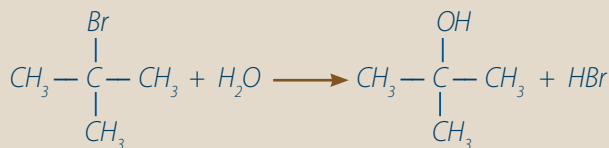
A pesar de que la reacción ocurre entre dos especies, la cinética de la reacción SN1 depende de la concentración de una sola especie, el sustrato.

Vocabulario

Carbocatión: átomo de carbono con carga positiva que contiene solo seis electrones en su capa externa.

• Sustitución nucleofílica unimolecular (SN1)

Cuando se hace reaccionar 2-bromo-2-metilpropano con agua, se produce 2-metil-2-propanol.

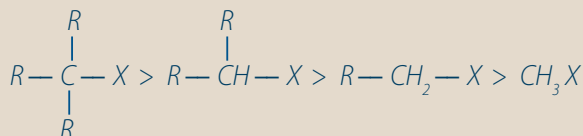


A diferencia de una reacción SN2, se observa que, la velocidad de la reacción **solo** depende de la concentración del compuesto orgánico (RBr), no importando la fuerza o la naturaleza del nucleófilo (agua en el ejemplo). Por ello se la clasifica como reacción de sustitución nucleofílica unimolecular (SN1).

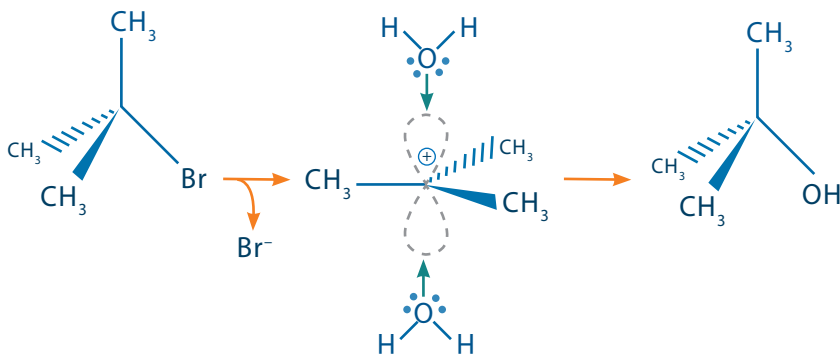
$$v = k [RBr]$$

Para este tipo de reacción se usan nucleófilos débiles como agua o alcoholes.

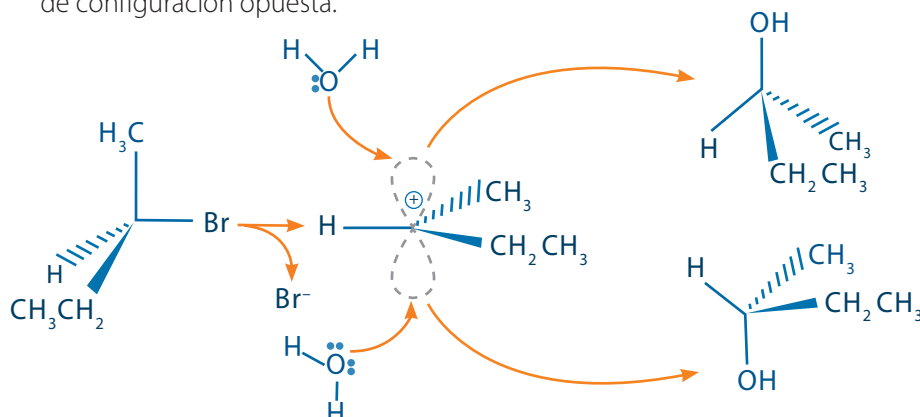
La reactividad de los halogenuros de alquilo, en estas condiciones experimentales, generalmente sigue el orden:



En las reacciones SN1, el nucleófilo (H_2O o alcohol) está impedido para atacar directamente al carbono unido al halógeno por el volumen de los radicales metilos. Por otra parte, como el agua o el alcohol son nucleófilos débiles y, a la vez, son solventes polares, especialmente el agua, el halogenuro se disocia espontáneamente, formando un intermediario que posee un carbono cargado positivamente (carbocatión) y que se encuentra en un plano, por lo que no presenta impedimentos estéricos para el ataque nucleofílico del agua.



Si el carbocatión formado proviene de un halogenuro de alquilo quiral, al recibir el ataque del agua por ambos lados, originará una mezcla de alcoholes de configuración opuesta.



¿Por qué se favorece la formación de un carbocatión en presencia de un solvente polar como el agua?

¿Cómo se relaciona la estabilidad de un carbocatión con el número de radicales unidos a él?

Actividad experimental: Reactividad de alcoholes

Procedimiento:

- En tubos de ensayo secos coloca, separadamente, 1 mL de etanol, 1 mL de isopropanol y 1 mL de terbutanol.
- Agrega, a cada uno de ellos, 1 mL de una solución del reactivo de Lucas. Tápalos y agítalos vigorosamente.
- Colócalos en un baño de agua a temperatura ambiente y observa la posible separación de dos capas de líquidos no miscibles.
 - ¿En cuáles tubos observas la formación de dos capas inmiscibles?
 - ¿En cuál tubo observas en primer lugar la formación de las dos capas inmiscibles?
- ¿En cuál tubo observas en segundo lugar la formación de las dos capas inmiscibles?
- ¿Después de cuánto tiempo observas la formación de estas capas?
- ¿En cuál tubo no observas la formación de capas?
- ¿Qué producto debe formarse en cada caso?
- ¿Qué función cumple el reactivo de Lucas?
- ¿A qué se debe la diferente velocidad de reacción?
- Escribe las ecuaciones que dan cuenta de estas reacciones.

MATERIALES

- Etanol.
- Isopropanol (2-propanol).
- Terbutanol (2-metil-2-propanol).
- Reactivo de Lucas (16,0 gramos de ZnCl_2 en 10 mL de HCl concentrado).
- Tubos de ensayo.

Habilidades y destrezas

- Observar
- Analizar
- Sintetizar
- Discutir

Especies nucleofílicas

Como ya se indicó, un nucleófilo es un reactivo rico en electrones que ataca sitios de reacción deficientes en electrones, donando un par de electrones.

Pueden tener carga negativa, de poder nucleofílico variable. Para las siguientes especies, se indica el orden de nucleofilicidad, desde el más fuerte al más débil.



Conceptos clave

- Sustrato
- Solvente polar
- Intermediario
- Carbocatión

Para tener en cuenta

En general, el **poder nucleofílico** aumenta con el incremento del número atómico dentro de cada grupo en la Tabla Periódica.

Concepto clave

- Especies nucleofílicas

Vocabulario

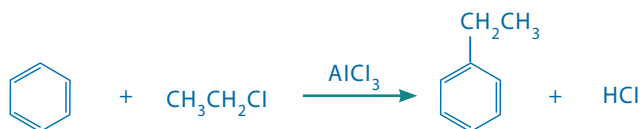
Reacción nucleofílica unimolecular (SN1): reacción de sustitución nucleofílica en la que solo el sustrato participa en la etapa determinante de la velocidad.

Reacción de sustitución electrofílica: reacción de sustitución en la que un electrófilo reacciona con un anillo aromático.

Pueden no poseer carga, pero deben tener pares de electrones no compartidos, como las siguientes especies que son nucleófilos débiles.

**• Reacciones de sustitución electrofílica aromática**

Un tipo diferente de reacciones de sustitución ocurre cuando una especie deficiente en electrones (**electrófilo**), por ejemplo, cloruro de etilo, ataca a un compuesto aromático como benceno en presencia de un catalizador, generalmente $AlCl_3$, para formar etilbenceno por reemplazo de un hidrógeno aromático.



inicialmente el cloruro de etilo reacciona con el catalizador para formar una especie electrofílica (carbocatión etilo) según la ecuación:



El benceno (**alta densidad electrónica en el anillo**) es atacado por el carbocatión etilo, formando etilbenceno y otra especie electrofílica, que generalmente es un H^+ .



El $AlCl_4^-$ formado reacciona con el H^+ regenerando el catalizador $AlCl_3$.

**Especies electrofílicas**

Son reactivos deficientes en electrones que atacan centros de alta densidad electrónica. Puede ser una especie cargada positivamente o una especie polar que es atraída por un par de electrones no compartidos.

Pueden tener carga positiva:



o no poseer carga, pero con átomos deficientes en electrones:



3. Reacciones de eliminación, adición y redox

• Reacción de eliminación

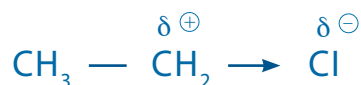
Es una reacción en la que dos átomos o grupos pequeños se separan de una molécula, formándose un enlace doble (o triple) en ella.

En la reacción entre cloruro de etilo y el ion hidróxido, vista anteriormente, no solo se forma etanol y cloruro, sino también etileno.

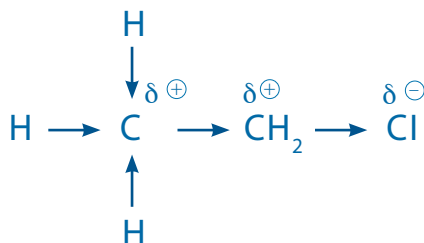
¿Cómo se explica su formación?



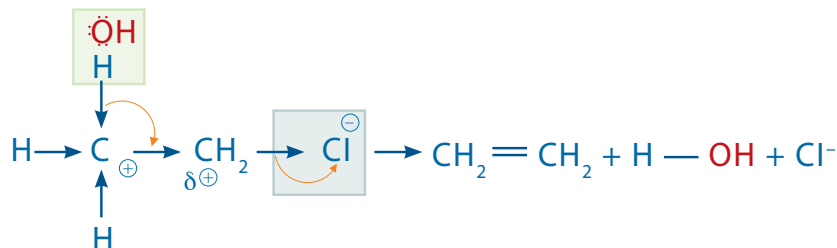
Se observa que, en esta reacción, la molécula de cloruro de etilo pierde el átomo de cloro y un átomo de hidrógeno del carbono adyacente. En la molécula de cloruro de etilo, el átomo de cloro atrae los electrones del enlace que lo une al átomo de carbono, lo que genera una deficiencia electrónica en este.



A su vez, el átomo de carbono del CH_2 que quedó deficiente en electrones, atrae electrones del átomo de carbono contiguo (CH_3) y este atrae los electrones de los enlaces $\text{C} - \text{H}$.



Como resultado de esta atracción electrónica en cadena, los hidrógenos del grupo CH_3 quedan con menor densidad electrónica y por ello presentan un carácter ácido potencial. El ion hidróxido, que actúa como un nucleófilo en la sustitución, ahora actúa como una **base de Lewis**.



Para tener en cuenta

Los **agentes alquilantes** son grupos mutagénicos químicos que, por reacciones de sustitución electrofílica, ceden grupos alquilo como CH_3 o $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$, a grupos amino o ceto de los nucleótidos del ADN, causando la interrupción de la función del ADN y la muerte celular.

El bromuro de metilo ha sido muy utilizado para fumigar en la agricultura. Elimina todos los organismos vivos con los que entra en contacto, pero se degrada con dificultad y se considera responsable de la destrucción de la capa de ozono, por lo que debe dejar de aplicarse con la mayor brevedad posible.



Para tener en cuenta

Una **base de Lewis** es una especie que puede donar un par de electrones a una sustancia con deficiencia en electrones.

Una base de **Bronsted-Lowry** es una especie que puede aceptar un protón.

Para tener en cuenta

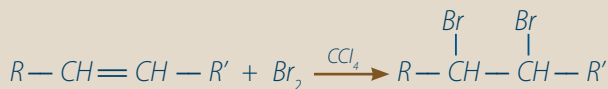
Regioespecificidad: se refiere a la posible formación de una mezcla. Una reacción es regioespecífica cuando se forma solo un isómero.

Regioselectividad: si es posible la formación de una mezcla, una reacción es regioselectiva cuando se forma un isómero en mayor proporción.

• Reacción de adición

En este tipo de reacciones se produce un agregado de grupos o átomos a una molécula.

- a) Un ejemplo de este tipo de reacciones es la adición de un halógeno a un alqueno. Los alquenos reaccionan, por ejemplo, con bromo molecular (Br_2) disuelto en tetracloruro de carbono, adicionando un átomo de bromo en cada carbono del doble enlace.



R y R' representan radicales iguales o diferentes.

- b) La adición puede ser regioselectiva. Por ejemplo, en la reacción entre ácido clorhídrico y propeno, el producto principal es el 2-cloropropano.

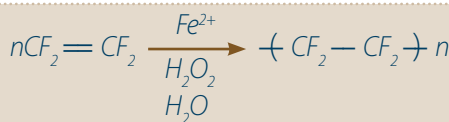


Como aplicaciones de una reacción de adición te presentamos el *PVC*, que se obtiene por una polimerización por múltiples adiciones entre moléculas de cloruro de vinilo y el teflón, que se obtiene por polimerización del tetrafluoretileno.



Cloruro de vinilo

Poli (cloruro de vinilo) (PVC)



Tetrafluoretileno

Teflón

• Reacciones redox

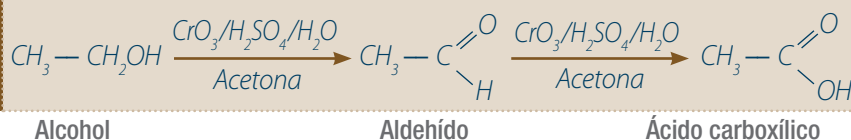
Una reacción química es de óxido-reducción cuando se produce una oxidación de forma simultánea con una reducción.

Reacciones de oxidación

Un compuesto se oxida cuando su estado de oxidación aumenta a un valor más positivo.

Los alcoholes experimentan reacciones de oxidación con un gran número de reactivos, por ejemplo, con el reactivo de Jones (solución acuosa ácida de CrO_3 en acetona), $KMnO_4$, etc. ¿Por qué son oxidantes estos reactivos? ¿Cuál átomo es el oxidante? Los agentes oxidantes ganan electrones del compuesto que se va a oxidar.

Los alcoholes primarios se oxidan primero a aldehídos y luego a ácidos carboxílicos.



Alcohol

Aldehído

Ácido carboxílico

El estado de oxidación del carbono unido al oxígeno, es -1 en el etanol; +1 en el acetaldehído y +3 en el ácido acético. En la reacción de oxidación del etanol a ácido acético se usa dicromato de potasio, compuesto donde el estado de oxidación del Cr es +6 y es de color naranja que se reduce a Cr^{3+} de color verde. La ecuación para esta reacción es la siguiente:



Actividad experimental: Reacción del alcotest

Esta es una reacción de óxido-reducción en química orgánica, vinculada a procesos biológicos.

Advertencia: El H_2SO_4 es un ácido corrosivo, de olor picante y penetrante, manipúlalo con mucha precaución. Idealmente usa guantes, delantal y gafas.

Procedimiento:

- a) Prepara 10 mL de una solución acuosa al 1% de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

- b) En un tubo de ensayo coloca 1 mL de esta solución, adiciona 0,5 mL de H_2SO_4 concentrado y agita para obtener una mezcla homogénea.
- c) Agrega etanol, gota a gota y observa la aparición de coloración.
- Escribe la ecuación para esta reacción.
 - ¿Qué compuestos orgánicos se pueden formar?
 - ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?
 - ¿A qué se debe el cambio de la coloración?



Vocabulario

Reacción de adición: en este tipo de reacción se produce un agregado de grupos o átomos a un enlace doble (o triple) de una molécula orgánica.

MATERIALES

- Dicromato de potasio.
- H_2SO_4 concentrado.
- Etanol.
- Tubos de ensayo.
- Pipetas.

Habilidades y destrezas

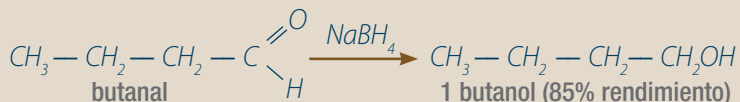
- Identificar
- Reconocer sustancias
- Aplicar
- Analizar
- Evaluar
- Predecir
- Concluir

Reacciones de reducción

El proceso inverso a la oxidación es la reducción. Un compuesto se reduce cuando su estado de oxidación disminuye a un valor más negativo.

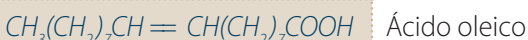
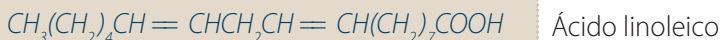
Un agente reductor entrega electrones al compuesto que se va a reducir. Pueden ser agentes reductores el hidrógeno molecular, el monóxido de carbono, el Fe^{2+} , el ion sulfito (SO_3^{2-}) o metales como Zn y Mg .

La reducción de aldehídos y cetonas generalmente se efectúa con NaBH_4 (borohidruro de sodio), por ejemplo:



Los dobles enlaces de las grasas vegetales (soya, maíz) se saturan parcialmente con H_2 en presencia de un catalizador metálico como Ni , en la obtención de la margarina.

Ácidos grasos no saturados.



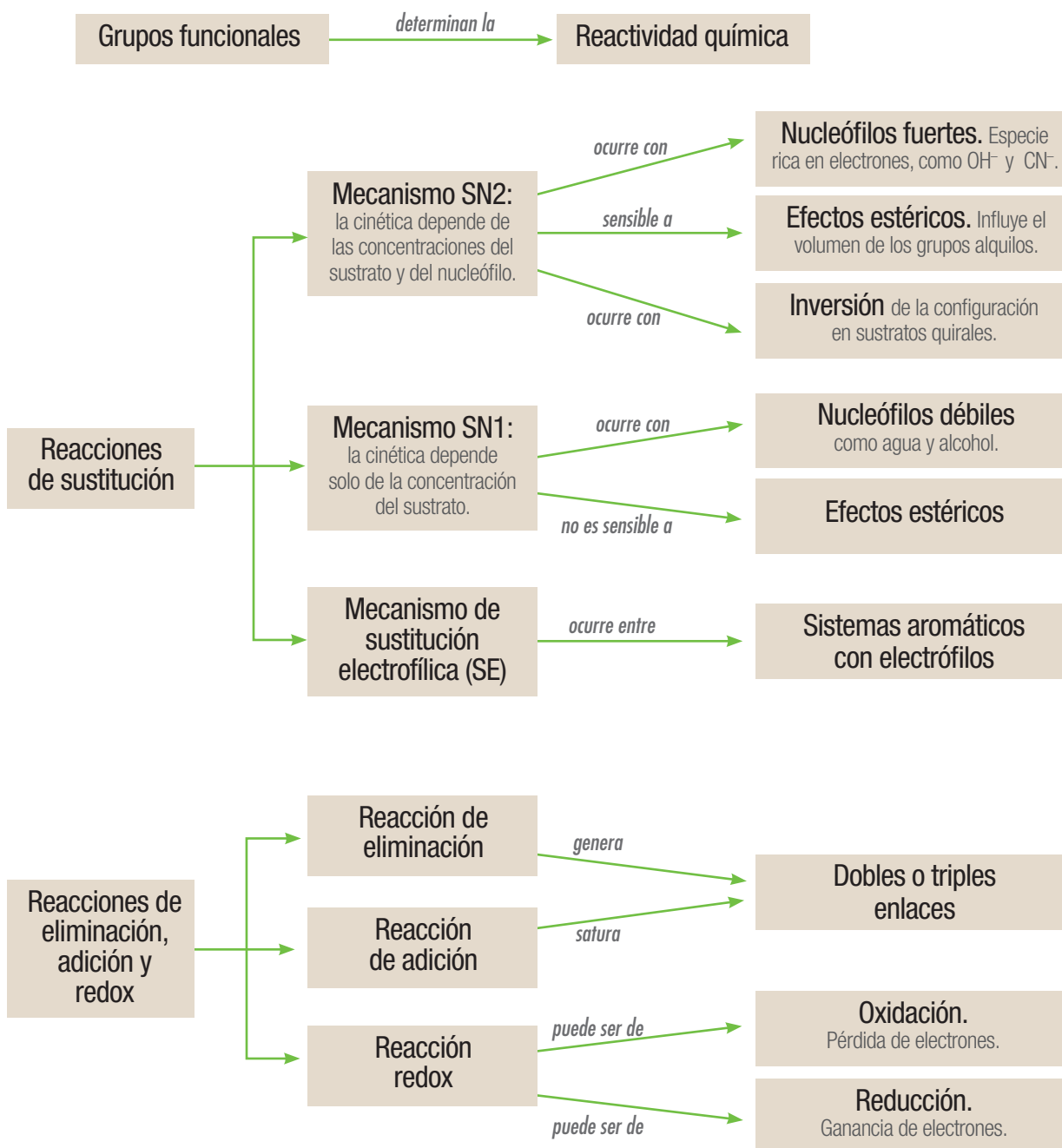
@ En la red

En la siguiente página puedes encontrar algunas reacciones de alcoholes.
http://www.educarchile.cl/UserFiles/P0001/File/Laboratorio_alcoholes.doc

Para tener en cuenta

Una aplicación de una reacción de oxidación es el llamado Alcotest, que se aplica a los conductores de vehículos motorizados y mide la cantidad de gramos de alcohol por litro de sangre (g/L) a través del aliento.

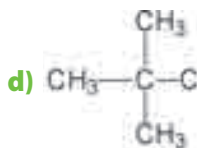
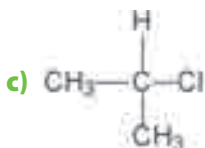


Reacciones en
química orgánica

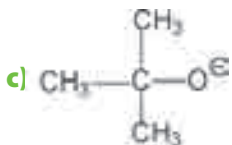
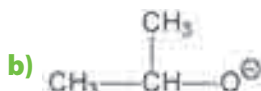
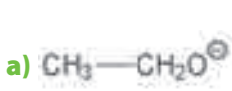
Evaluación del Capítulo

Responde en tu cuaderno las siguientes preguntas:

- Da ejemplos para grupos funcionales que tengan enlaces simples entre carbono y oxígeno.
- Da ejemplos para grupos funcionales que tengan enlaces dobles entre carbono.
- En el estudio cinético para la reacción entre dos compuestos A y B, si se reduce a la mitad la concentración de A, manteniendo la concentración de B, la velocidad de reacción disminuye a la mitad; lo mismo sucede si se reduce la concentración de B a la mitad, manteniendo la concentración de A. ¿Cuál es la ecuación de velocidad correspondiente?
- ¿Cuál halogenuro de alquilo reaccionará más rápido con ion yoduro?



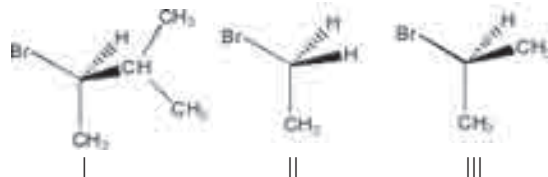
- ¿Cuál nucleófilo reaccionará más rápido con cloruro de etilo?



- Explique la diferencia entre los puntos de ebullición de los tres compuestos que se presentan en la tabla.

Compuesto	Punto de ebullición (1 atm)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	- 42 °C
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$	46,6 °C
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	97 °C

- Se hace reaccionar ion hidróxido con los siguientes halogenuros de alquilo:



- ¿Cuál de ellos es el más reactivo en una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular?
 - ¿Cuál es el producto más probable si ocurre una reacción de eliminación entre el halogenuro de alquilo (I) con ion hidróxido?
- El 2-clorobutano reacciona con metóxido de sodio (CH_3ONa) para dar dos productos de eliminación (X e Y) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2 \text{CH}_3\text{ONa} + 2 \text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2\text{—CH}_3 \longrightarrow \text{X} + \text{Y} + 2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{NaCl}$$
 - Escribe las estructuras de X e Y.
 - Da una breve explicación para la formación de cada uno de ellos.
 - ¿Qué productos se pueden obtener en la reacción de adición entre HCl y 2-penteno?
 - Escribe la ecuación para la reacción de sustitución electrofílica aromática entre cloruro de isopropilo y benceno en presencia del catalizador adecuado.

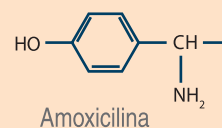
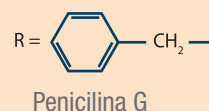
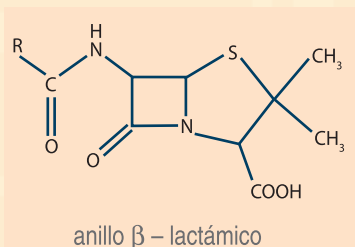
La química orgánica en el Siglo XX

La Penicilina



El bacteriólogo británico Alexander Fleming descubrió casualmente el antibiótico en 1928, cuando era titular de la cátedra de Bacteriología en la Escuela de Medicina del St. Mary's Hospital en Londres, Inglaterra. Al estudiar un cultivo de *Staphylococcus aureus*, que accidentalmente se contaminó con esporas de una colonia de un hongo llamado *Penicillium notatum*, notó que, por acción de alguna sustancia química presente en el hongo, se inhibía el crecimiento de los estreptococos. El propio Fleming estudió durante varios años este hongo y, aunque trató de aislar el principio activo que denominó penicilina, esto solo fue logrado en 1939 por trabajo conjunto del médico australiano Howard Walter Florey y del bioquímico alemán Ernst Boris Chain.

La estructura química de la penicilina y de algunos de sus derivados es:



Florey y Chain fueron los primeros en utilizar la penicilina en seres humanos. El 25 de mayo de 1940 se hizo la primera prueba en ratones infectados con una cepa de estreptococo hemolítico, obteniendo muy buenos resultados. Desde entonces, se ha utilizado con gran eficacia en el tratamiento contra un gran número de gérmenes infecciosos.

La penicilina comenzó a utilizarse de forma masiva en la Segunda Guerra Mundial y para 1944 se empezó a utilizar en la población civil. La posterior producción a escala industrial de la penicilina ha permitido salvar la vida de millones de personas. Considerando que la penicilina significó el mayor avance de la Medicina en el Siglo XX, en 1945 Fleming, Florey y Chain compartieron el Premio Nobel en Medicina.

Hoy tu desafío será:

Tomando como base la información que aquí te entregamos, realiza una línea de tiempo con la evolución en el desarrollo de los antibióticos hasta los existentes hoy; los de última generación.

Investiga cuáles fueron los científicos que colaboraron en su descubrimiento y desarrollo, y registra los premios asociados a estos investigadores.

Indaga, ¿cuáles son los centros de investigación que lideran el desarrollo de antibióticos en la actualidad?

¿Cuáles son las patologías más comunes que se tratan con antibióticos? Averigua.

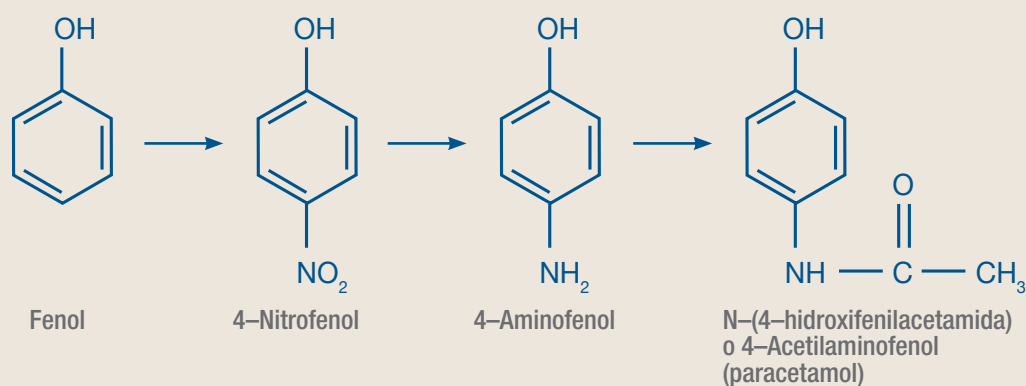
Proyecto de la Unidad

Estudio de la síntesis de paracetamol

Una prestigiosa empresa farmacéutica decide fabricar varios medicamentos genéricos de uso masivo para comercializarlos a nivel nacional y para su exportación a nivel mundial.

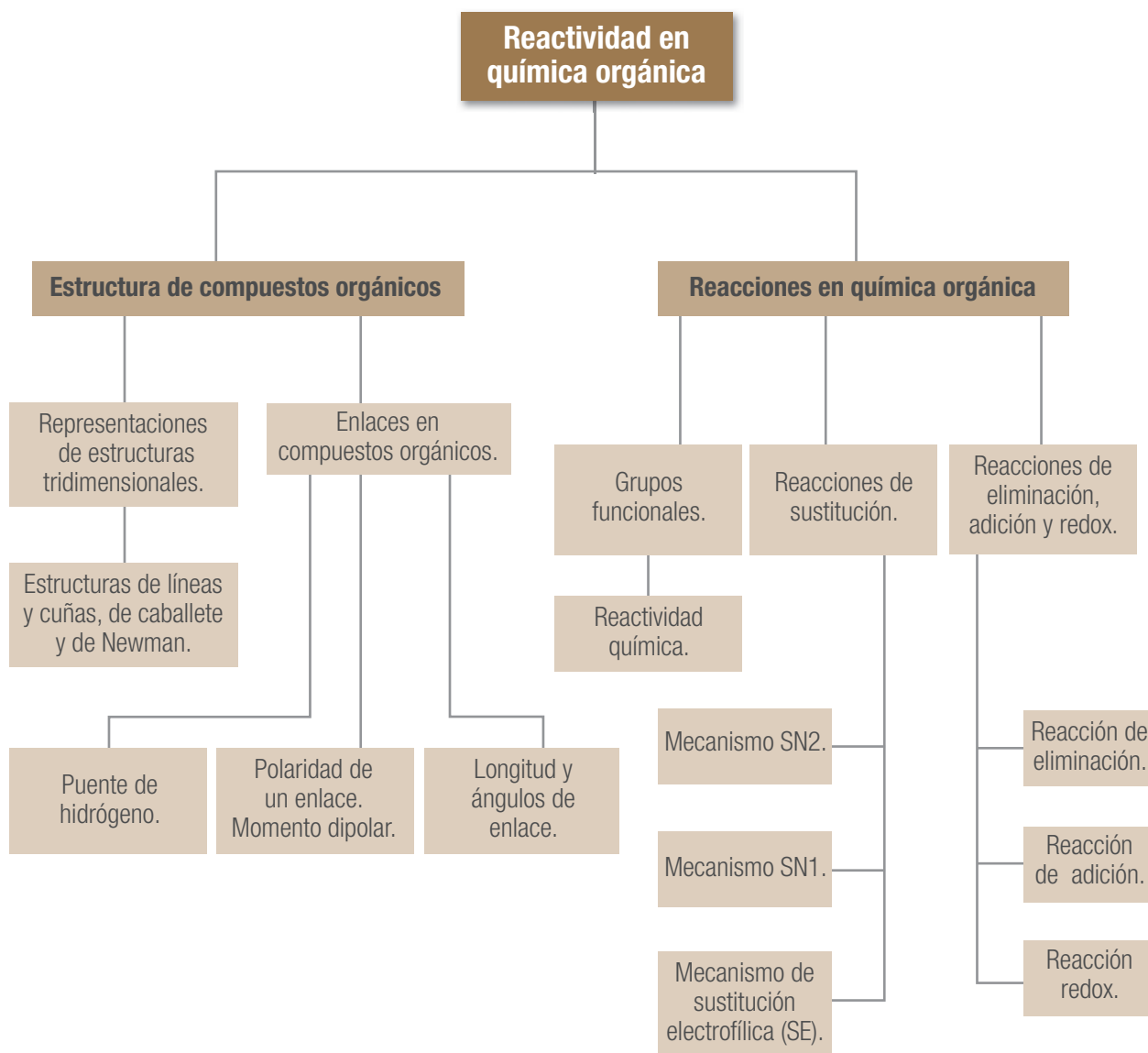
Para este propósito, la Gerencia General de la empresa solicita a los químicos de la sección Producción del laboratorio que elaboren y presenten, con la mayor brevedad posible, un proyecto de síntesis. Entre los fármacos elegidos se encuentra el paracetamol.

Para la síntesis de este medicamento, se propuso el siguiente esquema a partir del fenol:



Suponiendo que ustedes son los químicos de la empresa, averigüen:

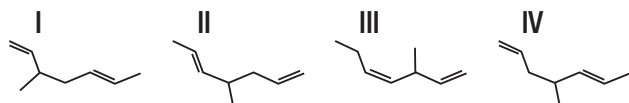
- ¿Qué reactivos se necesitan para cada etapa?
- ¿Cómo cambia el estado de oxidación del nitrógeno?
- ¿Qué precauciones se deben adoptar para prevenir los posibles riesgos en el manejo de los reactivos?
- ¿Qué propiedades físicas tienen los compuestos intermediarios de esta síntesis?
- ¿Cuáles son las propiedades físicas del paracetamol?
- ¿Cómo pueden purificarse el paracetamol y los intermediarios?
- El paracetamol es muy poco soluble en agua fría y bastante soluble en agua a ebullición. ¿Cómo podrían aprovechar estas propiedades para purificarlo? ¿Cómo lo harían?
- ¿Qué control de calidad le harían al producto?



Evaluación de Unidad

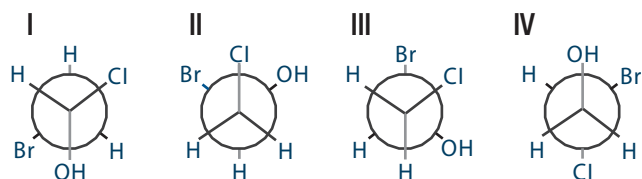
Preguntas de selección múltiple

1. ¿Cuál(es) de las siguientes representaciones corresponden al mismo compuesto?



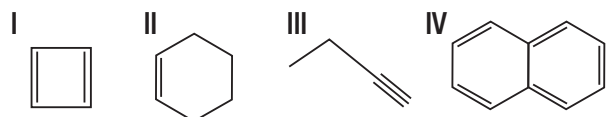
- a) Solo I y II.
b) Solo II y III.
c) Solo III y IV.
d) Solo II y IV.
e) Solo I y III.

2. ¿Cuál(es) de las siguientes estructuras de Newman corresponden al mismo compuesto?



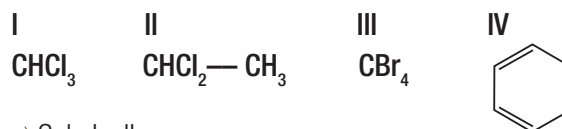
- a) Solo I y II.
b) Solo II y III.
c) Solo III y IV.
d) Solo II y IV.
e) Solo I y III.

3. ¿Cuál(es) de las siguientes moléculas presenta(n) ángulo(s) de enlace H-C-C de 120°?



- a) Solo I y II.
b) Solo II y III.
c) Solo III y IV.
d) Solo II y IV.
e) Solo I y III.

4. ¿Cuál(es) de las siguientes moléculas presenta(n) un momento dipolar igual a cero?



- a) Solo I y II.
b) Solo II y III.
c) Solo III y IV.
d) Solo II y IV.
e) Solo I y III.

5. Para los siguientes pares de elementos:

I) O - P II) Mg - Br
III) S - Cl IV) Al - O

v) S - S

¿Cuáles de ellos están unidos entre sí por enlaces covalentes polares?

- a) Solo I y III.
b) Solo I y IV.
c) Solo II y III.
d) Solo II y V.
e) Solo IV y V.

6. Para los siguientes pares de elementos:

I) Mg - Br II) O - P
III) S - S IV) Al - O

V) S - Cl

¿Cuáles de ellos están unidos entre sí por enlaces iónicos?

- a) Solo I y III.
b) Solo I y IV.
c) Solo II y III.
d) Solo II y V.
e) Solo IV y V.

Evaluación de Unidad

7. ¿Cuál es el orden creciente de electronegatividad para los siguientes elementos?

I) Aluminio
II) Boro
III) Calcio
IV) Nitrógeno

- a) III, I, II, IV.
b) I, II, III, IV
c) I, III, IV, II.
d) II, III, I, IV.
e) IV, III, II, I.

8. ¿Cuáles de los siguientes compuestos orgánicos pueden asociarse entre sí por medio de enlaces de hidrógeno intermoleculares?

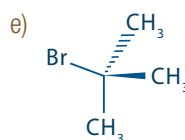
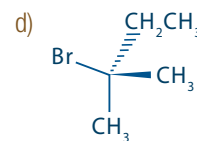
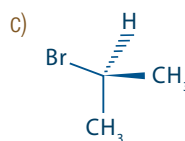
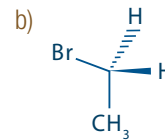
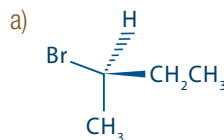
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$
I	II	III	IV	V

- a) Solo I.
b) Solo III.
c) Solo II y IV.
d) Solo I y IV.
e) Solo II, III y V.

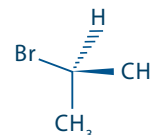
9. En el estudio cinético para la reacción entre dos compuestos C y D, si se reduce a la mitad la concentración de C, manteniendo la concentración de D, la velocidad de reacción disminuye a la mitad; pero si se reduce la concentración de D a la mitad, manteniendo la concentración de C, la velocidad de reacción no varía. ¿Qué significa esto? ¿Cuál sería la ecuación de velocidad en este caso?

- a) $v = k [\text{C}] [\text{D}]$
b) $v = k [\text{C}]^2 [\text{D}]$
c) $v = k [\text{C}]$
d) $v = k [\text{C}]^{1/2} [\text{D}]$
e) $v = k [\text{C}] [\text{D}]^{1/2}$

10. ¿Cuál de los siguientes halogenuros de alquilo reaccionará más rápido en una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular con un nucleófilo determinado?



11. ¿Cuál nucleófilo reaccionará más rápido con el bromuro de alquilo que se indica?



- a) Cl^- b) NH_3 c) H_2O d) OH^- e) CH_3COO^-

12. Cuando se hace reaccionar 2-bromopentano con metóxido de sodio (CH_3ONa), la (las) reacción(es) más probable(s) que ocurra(n) es (son):

- a) solo de sustitución.
b) solo de eliminación.
c) de sustitución y de eliminación.
d) solo de adición.
e) de adición y sustitución.

13. Cuando se hace reaccionar 1-buteno con HCl se obtiene principalmente 2-clorobutano. Esta reacción se clasifica como de:

- a) adición.
- b) sustitución nucleofílica.
- c) sustitución electrofílica.
- d) condensación.
- e) eliminación.

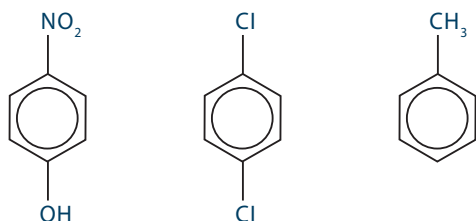
14. ¿Cuál de las siguientes opciones representa correctamente a los grupos funcionales del paracetamol y del ácido acetilsalicílico?

	Paracetamol	Ácido acetilsalicílico
a)	Alcohol - amina	Éter - ácido carboxílico
b)	Fenol - amida	Ácido carboxílico- éster
c)	Alcohol - amida	Ácido carboxílico - cetona
d)	Cetona - fenol	Éter - alcohol
e)	Éster - fenol	Ácido carboxílico - éter

Preguntas abiertas

15. Escribe la estructura de los grupos funcionales más importantes que presente el átomo de nitrógeno.

16. ¿Cuál de los siguientes compuestos orgánicos tiene el mayor momento dipolar?



17. Dibuja la estructura de Newman para el butano, observando la molécula a través del enlace entre los carbonos 2 y 3.

18. Dibuja la estructura de Newman para el 2,3-diclorobutano, observando la molécula a través del enlace entre los carbonos 1 y 2.

19. ¿Por qué el BF_3 y el CCl_4 no son polares, en cambio, sí lo es el CH_2Cl_2 ?

20. ¿Cómo se polariza el enlace carbono-oxígeno en una cetona y el enlace nitrógeno-oxígeno en un derivado nitrado ($\text{R}-\text{NO}_2$)?

21. ¿Cuál de los siguientes nucleófilos reacciona más rápidamente con 2-bromobutano por la reacción $\text{S}_\text{N}2$? ¿Por qué?

- a) OH^-
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
- c) H_2O
- d) CN^-

22. ¿Cuál de los siguientes nucleófilos reacciona más rápidamente con 2-bromobutano por la reacción $\text{S}_\text{N}1$? ¿Por qué?

- a) OH^-
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
- c) H_2O
- d) CN^-

23. Aparte del PVC, ¿conoces algún polímero de uso habitual que se obtenga por reacciones de adición?



UNIDAD 1. REACTIVIDAD Y EQUILIBRIO QUÍMICO

Capítulo 1. (p. 31)

R: -110,5 kJ.

Capítulo 1. Evaluación: Conservación de la energía (p. 35)

1. R: Café en un termo: sistema aislado por pocas horas. Reloj a pilas: sistema cerrado (La pila es parte del sistema). Una hormiga: sistema abierto. La luna: sistema abierto.
2. R: Tanto en el águila como en el conejo hay energías químicas producto de sus metabolismos que les proporcionan energía corporal. El águila tiene energía potencial, según su altura, y energía cinética según la velocidad que lleve. El conejo principalmente posee energía cinética necesaria para el escape.
3. R: Producto del puntapié el tarro se desplaza, se deforma y probablemente disminuye su volumen, logrando un incremento de energía debido a que $w > 0$. La pelota tras el puntapié disminuye su volumen, lo que implica una ganancia de energía, lo que sumado a la elasticidad de las paredes, le permite recuperar el volumen y desplazarse una determinada distancia.
4. R: El perfume se caracteriza por ser un líquido muy volátil de baja capacidad calorífica, comparado con el agua. En general, mientras más baja sea la capacidad calorífica de los líquidos, se evaporan más fácilmente.
5. R: Una sustancia de baja capacidad calorífica requiere de menos energía para producir un determinado cambio de temperatura, que una sustancia de alta capacidad calorífica.
6. R:
- $q = -w$. No cambia la energía interna del sistema. La realización de un trabajo hecho por el sistema (trabajo negativo), es igual al flujo de calor.
 - $\Delta U = q$. El sistema no hace trabajo. El flujo de calor puede aumentar o disminuir la energía interna.
 - $\Delta U = w$. Todo el trabajo hecho por o sobre el sistema modifica la energía interna, sin flujo de calor.
7. R: 11,2°C.
8. R: Si el gas se quema hasta dióxido de carbono, $\Delta H = -2043$ kJ/mol. Si se quema hasta monóxido de carbono, $\Delta H = -1194$ kJ/mol.

Capítulo 2. Evaluación: La espontaneidad y la dirección de los procesos químicos (p. 49)

1. R: 4, 12, 24 y 24.
2. R: a) positivo, b) negativo, c) negativo, d) positivo.
3. R: Todos son espontáneos.
4. R: Se trata de un proceso no espontáneo.
5. R:
- Proceso endotérmico y no espontáneo respecto a la ebullición.
 - Proceso endotérmico y se alcanza un equilibrio líquido-vapor.
 - Proceso endotérmico (se sigue calentando). Todo el sistema es gaseoso y el proceso sería no espontáneo respecto de la condensación.
6. R:
- Reacción endotérmica, $\Delta H = +448,3$ kJ;
 - No espontánea a 25 °C;
 - Espontánea sobre 2819 K.

7. R: $\Delta H^\circ = 802,23$ kJ; $\Delta S^\circ = 5,6$ J/k; $\Delta G^\circ = 800$ kJ $\Delta H^\circ = -411,1$ kJ/mol; $\Delta S^\circ = -0,0908$ kJ/kmol; $\Delta G^\circ = -384,0$ kJ/mol $\Delta H^\circ = -283$ kJ/mol; $\Delta S^\circ = -0,0863$ kJ/mol; $\Delta G^\circ = -257,3$ kJ/mol

Solo las dos últimas reacciones son espontáneas.

Capítulo 3. Evaluación: Equilibrio químico (p. 63)

1. R: Según lo indicado en los aspectos termodinámicos del equilibrio, el valor de la constante de equilibrio depende de la temperatura.
2. a) $K = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]}$ b) $K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$
- c) $K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 [O_2]}$ d) $K = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2 [Cl_2]}$
3. R:
- La reacción es endotérmica y el equilibrio se desplaza hacia la derecha. El valor de la constante de equilibrio aumenta.
 - El equilibrio se desplaza hacia la izquierda, porque a la derecha hay más moléculas gaseosas que a la izquierda.
 - Por aumento de la concentración de hidrógeno el cociente Q crece lo que favorece el desplazamiento hacia la izquierda.
4. R: a) $K_c = 75$; b) $Q_c = 11,1$. Como $Q_c < K_c$, la reacción se desplaza hacia la derecha.
5. R: $K_c = 7,77$
6. R: Si es un caso muy especial que depende de la temperatura.
7. R: $\Delta G^\circ = 4,3$ kJ mol⁻¹; $K_p = 0,176$
8. R: A 300 K $\Delta G^\circ = -36,81$ kJ/mol; $K_p = 2,57 \cdot 10^6$
A 500 K $\Delta G^\circ = -2,75$ kJ/mol; $K_p = 1,94$
9. R:
- Se desplaza hacia la izquierda;
 - $[HI] = 1,577$ mol/L; $[H_2] = [I_2] = 0,223$ mol/L

Unidad 1. Evaluación: Reactividad y equilibrio químico (p.67)

R: 1.d; 2.e; 3.c; 4.b; 5.e; 6.a; 7.a; 8.d; 9.a; 10.b; 11.e.

UNIDAD 2. REACCIONES DE ÁCIDO-BASE Y REDOX

Capítulo 1. Evaluación: Reacciones de ácido-base (p. 93)

1. R: La solución 0,1 mol/L de de NaOH, está completamente dissociada y tiene pH= 13. En cambio el amoníaco es una base débil que a la misma concentración tiene pH= 11,1
2. R: Son ácidas: soluciones de pH 2,6; 3,1; 5,2; son básicas: soluciones de pH 7,4; 11,0.
3. R: Tienen sabor agrio; vuelven rojo al papel tornasol (un colorante indicador de ácido-base); reaccionan con las bases para dar una sal y agua.
4. R: Es un ácido fuerte. pH = 3.
5. R: Se requieren: Kb, concentración inicial de la base.
6. R: pH = 4,56; a) pH = 4,53; b) pH = 4,60.
7. R: Azul de bromotimol (Intervalo de pH: 6,0 - 7,6).
8. R: El ácido acético tiene $pK_a = 4,74$, luego su constante de equilibrio es menor que la de la aspirina. La aspirina es un ácido más fuerte que el ácido acético.

9. **R:** La concentración inicial de HNO_3 es $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ y de HCOOH es $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

10. **R:** $[\text{HCl}] = 0,066 \text{ mol/L}$; $[\text{NaOH}] = 0,033 \text{ mol/L}$. Quedan sin neutralizar $0,030 \text{ mol/L}$ de HCl , $\text{pH} = 1,48$

11. **R:** 1,6 g

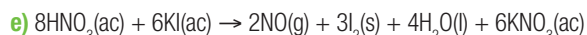
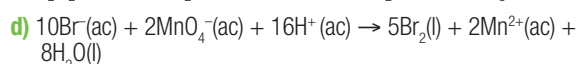
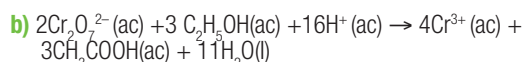
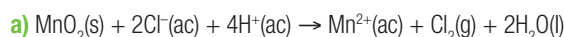
Capítulo 2. Evaluación: Reacciones redox (página 115)

1. **R:** **a)** $\text{H}+1$, $\text{S}+4$, $\text{O}-2$; **b)** $\text{H}+1$, $\text{Cl}+7$, $\text{O}-2$; **c)** $\text{Fe}+3$, $\text{Cl}-1$; **d)** $\text{N}+3$, $\text{O}-2$; **e)** $\text{Ca}+2$, $\text{O}-2$.

2. **R:** **a)** No es redox. Es de ácido-base; **b)** Redox; **c)** Redox; **d)** No es redox. Es de ácido-base.

3. **R:** **a)** Se oxida Mg y se reduce I_2 ; agente oxidante I_2 , agente reductor Mg ; **b)** Se oxida Zn y se reduce O_2 ; agente oxidante O_2 , agente reductor Zn .

4. **R:**



5. **R:** $3\text{Ag} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ag}^+ + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. $E_{\text{reacción}} = +0,16\text{V}$

Hay reacción porque el potencial es positivo.

6. **R:** $E_{\text{celda}} = 1,21 \text{ V}$

7. **R:** **a)** No se produce; **b)** No se produce; **c)** Sí se produce; **d)** No se produce.

8. **R:** Cátodo: $2\text{K}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{K}$; Ánodo: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

9. **R:** Probablemente se forme Cu en el cátodo y O_2 en el ánodo.

Unidad 2. Evaluación: Reacciones de ácido-base y redox (p.119)

R: 1.c; 2.a; 3.d; 4.e; 5.d; 6.b; 7.b; 8.e; 9.d; 10.a.

UNIDAD 3. CINÉTICA QUÍMICA

Capítulo 1. Evaluación: Velocidad de reacción (p.137)

1. **R:** **a)** 1; **b)** 1; **c)** 3; **d)** 2; **e)** 1

2. **R:** Orden de reacción: 1; $v = k[\text{NH}_4\text{NO}_2]$

3. **R:** $v = 0,020 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

4. **R:** La unidad de k es s^{-1}

5. **R:** **a)** $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ **b)** 369 min

6. **R:** **a)** $k = 0,152$ **b)** $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

7. **R:** Que $v = k$, significa que no depende de la concentración de los reactantes.

8. **R:** Al dividir $7,2 \text{ h} / 2,4 \text{ h} = 3,0$. Esto significa que han transcurrido 3 vidas medias, luego la masa que queda es:
Masa (restante) = $8,0 \text{ g} \cdot 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 1,0 \text{ g}$

9. **R:** $t_{1/2} = 1/k[A]_0$. Si el tiempo se mide en segundos la unidad de k es $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Capítulo 2. Evaluación: Temperatura, catálisis y mecanismos (P. 151)

1. **R:** Las colisiones totales son todas las colisiones que se pueden producir, mientras que las colisiones efectivas son una fracción pequeña de las anteriores, que dan como resultado la formación de un nuevo compuesto.

2. **R:** La molecularidad es el número de las partículas que reaccionan en una etapa elemental, mientras que el orden de una reacción se refiere a un exponente o a la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley de velocidad.

3. **R:** Velocidad de reacción es el cambio de las concentraciones de reactantes o productos en el transcurso del tiempo, mientras que el mecanismo de reacción es la secuencia de etapas elementales que dan origen a la ecuación global de una reacción.

4. **R:** Complejo activado es una especie inestable que se produce durante el avance de una reacción, en la cual el sistema tiene la mas alta energía y de la cual pueden surgir nuevos compuestos o volver a las especies iniciales. La energía de activación es la energía mínima que deben poseer las partículas que colisionan para dar lugar a una nueva sustancia.

5. **R:** De acuerdo con la teoría cinética molecular, un aumento de la temperatura incrementan la energía cinética, las velocidades de las partículas y las colisiones efectivas.

6. **R:** Se clasifica en: **a)** Catálisis homogénea: Todas las especies participantes y el catalizador se encuentran en la misma fase. **b)** Catálisis heterogénea: No todas las especies participantes están en la misma fase.

7. **R:** Es una especie que aparece en el mecanismo de una reacción, pero no en la ecuación global igualada.

8. **R:** Fundamentalmente tres condiciones:

a) Que las partículas (moléculas, iones, etc.) colisionen.

b) Que al producirse la colisión las partículas (por ej. moléculas), posean una energía mínima para iniciar la reacción química, llamada energía de activación.

c) Que la colisión tenga una orientación favorable para que al encontrarse las moléculas, se puedan romper los enlaces de los reactantes y generar los enlaces de los productos.

9. **R:** Ver página 142.

10. **R:** $E_a = 198 \text{ kJ/mol}$

11. **a)** El orden total es 2; **b)** $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$

12. **a)** La primera reacción elemental; **b)** $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; **c)** OH y HO_2

Unidad 3. Evaluación: Cinética química

R: 1.b, 2.a, 3.c, 4.d, 5.d, 6.b, 7.e, 8.e, 9.a, 10.d.

11. **R:** $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ Primer orden.

12. **R:** Segundo orden global. NH_4^+ : primer orden. CNO^- : primer orden.

13. **R:** $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$; $k = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}^2\text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

14. **R:** $v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{OH}^-]$. Segundo orden.

15. **R:** $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$; (Segundo orden).

16. **R:** 1ª etapa elemental: molecularidad 2.

2ª etapa elemental: molecularidad 2.

17. **R:** $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$.

18. **R:** **a)** $v = k[\text{NO}_3]$; **b)** $v = k[\text{NO}_2]^2$.

19. **R:** A 50°C ; $k = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

UNIDAD 4. REACTIVIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA

Capítulo 1. Evaluación: Aspectos estructurales de los compuestos orgánicos (p.173)

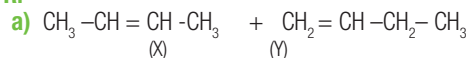
4. **R: a)** CO_2 es lineal y apolar; SO_2 es angular y polar. **b)** NF_3 es piramidal trigonal y polar; BF_3 es trigonal plana y apolar.
5. **R:** Solo metanol.
6. **R:** Porque los alcoholes forman fuertes enlaces de hidrógeno intermolecular; en cambio, los éteres no tienen esa posibilidad.
7. **R:** Debido a que los alcoholes forman fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares. Los alcanos solo interaccionan por enlaces débiles de Van der Waals.
8. **R:** La propilamina presenta enlaces de hidrógeno entre sus moléculas; en cambio, la trimetilamina no carece de puentes de hidrógeno.
9. **R: b)** CH_3Cl ; **c)** CH_3OH ; **e)** HCl
10. **R:** Mayor densidad en átomos más electronegativos **a)** C; **b)** Cloro; **c)** y **d)** Oxígenos
11. **R:** En el trans -1,2-dicloroetileno los momentos dipolares son de la misma magnitud pero opuestos, luego se anulan. En el isómero cis, los momentos dipolares son de la misma magnitud, pero orientados angularmente y se suman.

Capítulo 2. Evaluación: Reactividad en compuestos orgánicos (p. 191)

1. **R:** Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres y anhídridos de ácidos.
2. **R:** Enlaces dobles entre carbono y oxígeno: aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres.
3. **R:** $v = [\text{A}] [\text{B}]$
4. **R:** Orden de reactividad: **a)** > **b)** > **c)** > **d)**.
5. **R:** **a)** > **b)** > **c)**.
6. **R:** El propanol tiene el punto de ebullición más alto, por las fuertes atracciones entre sus moléculas, debido a los enlaces de hidrógeno de los enlaces O-H. El cloruro de propilo tiene un punto de ebullición menor, debido a las débiles fuerzas de atracción de Van der Waals que se producen por la polaridad molecular ($\text{C}\delta^+ \text{Cl}\delta^-$). El propano, por ser una molécula apolar, tiene fuerzas de atracción aún menores.

7. **R: a)** Las reacciones de sustitución nucleofílicas bimolecular ($\text{S}_\text{N}2$) son sensibles al impedimento estérico para el ataque del nucleófilo. El halogenuro II es primario, por lo que el nucleófilo tendrá menor oposición estérica para atacar al carbono que tiene el halógeno. El halogenuro III es secundario por lo que reaccionará en menor grado y el halogenuro I es menos reactivo porque, a pesar de ser secundario, igual que III, tiene un sustituyente más voluminoso. **b)** Se forma en mayor proporción el 2-metil-2-buteno por estar más sustituido (3 sustituciones en el doble enlace). El 3-metil-1-buteno solo tiene 1 sustitución en el doble enlace.

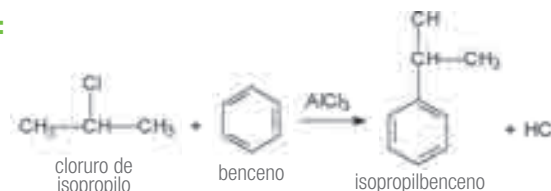
8. **R:**



b) El monóxido de sodio, además de ser un nucleófilo fuerte, es una base fuerte. Al reaccionar como base, abstrae un hidrógeno de los carbonos adyacentes al carbono que tiene el halógeno y simultáneamente elimina el halógeno. Se forman así dos alquenos, siendo el alqueno (X) el que se forma en mayor proporción, por ser un alqueno más sustituido y por ello, más estable.

9. **R:** Se pueden formar 2 productos por la adición de HCl al doble enlace: 2-cloropentano y 3-cloropentano.

10. **R:**



Unidad 4. Evaluación: Reactividad en química orgánica (p.196)

R: 1.d; 2.b; 3.d; 4.c; 5.a; 6.b; 7.a; 8.d; 9.c; 10.b; 11.d; 12.c; 13.a; 14.b.

Bibliografía

1. R. Chang. *Química*. 9ª Ed. Española. McGraw-Hill, 2007.
2. J. W. Hill y K.D. Kolb. *Química para el nuevo milenio*. 8ª Edición Pearson, Prentice Hall Hispanoamericana, S.A., 1999.
3. T.L. Brown, H.E. LeMay y B.E. Bursten. *Química. La Ciencia Central*. 9ª Edición Española. Pearson Educación, 2004.
4. R.H. Petrucci. *Química General*. 8ª Ed. Española. Pearson Educación, 2003.
5. M.S. Silberberg, *Química General*. McGraw-Hill, 2002.
6. J.W. Moore, J.C. Kotz, C.L. Stanitski, M.D. Joesten, J.L.Wood, *El Mundo de la Química*. 2ª Ed. Española, Pearson Educación, 2000.
7. M.A. Fox, y J.K. Whitesell, *Química Orgánica*. 2ª Edición, Pearson Education, Prentice Hall, 2000.
8. J. McMurry, *Química Orgánica*. 6ª Edición, Thomson, 2004.
9. H. Hart, D.J. Hart y L.E. Craine, *Química Orgánica*, 9ª Edición, McGraw-Hill, S.A. de C.V., 1995.