

Libros de **Cátedra**

Química General para Agronomía

María Cecilia Puppo, Claudio Fernando Cerruti
y Alejandra Viviana Quiroga

n
naturales

FACULTAD DE
CIENCIAS AGRARIAS Y FORESTALES



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

QUÍMICA GENERAL PARA AGRONOMÍA

María Cecilia Puppo
Claudio Fernando Cerruti
Alejandra Viviana Quiroga

Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



"Educar es depositar en cada hombre toda la obra humana que le ha antecedido; es hacer a cada hombre resumen del mundo viviente, hasta el día en que vive; es ponerlo al nivel de su tiempo, para que flote sobre él, y no dejarlo debajo de su tiempo, con lo que no podrá salir a flote; es preparar al hombre para la vida"

JOSÉ MARTÍ

Índice

Agradecimientos _____ 7

Presentación _____ 8

Lía Botto

Capítulo 1

Enlace Químico _____ 10

Enlace metálico: estructura y propiedades de los metales. Enlace iónico: estructuras de Lewis, estructura química, propiedades generales. Enlace covalente: estructuras de Lewis, estructura química, propiedades generales. Polaridad de enlace. Clasificación de compuestos en iónicos y covalentes. Compuestos con enlaces iónicos y covalentes. Construcción de estructuras de Lewis. Excepciones a la regla del octeto. Modelo de resonancia, TRePEV y geometría molecular. Polaridad de moléculas.

Capítulo 2

Fuerzas intermoleculares y Propiedades de Líquidos _____ 34

Estados de agregación y cambios de estado de la materia. Fuerzas intermoleculares, relación fuerzas intermoleculares y propiedades macroscópicas. Presión de vapor. Diagramas de fases. Aplicaciones en agronomía.

Capítulo 3

Estequiometría _____ 58

Relaciones estequiométricas. Exceso y defecto. Pureza. Rendimiento de un proceso. Equivalente químico. Aplicaciones en agronomía.

Capítulo 4

Termoquímica _____ 72

Primera Ley de la termodinámica. Entalpía. Leyes fundamentales de la termoquímica. Entalpías de procesos físicos. Alimentos y combustibles. Aplicaciones en agronomía.

Capítulo 5

Soluciones _____ 84

Definición, soluto y solvente. Unidades de concentración. Dilución. Mezcla de soluciones. Titulación. Solubilidad. Propiedades coligativas: definición. Descenso de Presión de vapor. Aumento ebulloscópico. Descenso crioscópico. Ósmosis y presión osmótica. Soluciones de electrolitos y no-electrolitos. Aplicaciones en agronomía.

Capítulo 6

Cinética química _____ 126

Velocidad de reacción y estequiometría. Factores que afectan la velocidad de una reacción. Concentración de los reactivos y velocidad de reacción. Cinética de primer orden. Teoría de las Colisiones. Temperatura y velocidad de reacción. Catalizadores y velocidad de reacción. Aplicaciones en agronomía.

Capítulo 7

Radioquímica _____ 144

Estructura del átomo. Desintegración radioactiva: radiaciones alfa, beta y gama. Series radioactivas. Reacciones de fisión nuclear. Cinética de desintegración nuclear. Aplicación de los isótopos radiactivos. Aplicaciones en datación. Aplicaciones en medicina. Aplicaciones en agricultura.

Capítulo 8

Equilibrio Químico _____ 166

Reacciones reversibles e irreversibles. Constante de equilibrio. Cociente de reacción. Principio de Le-Chatelier. Cambio de la concentración de los componentes. Cambio de la presión del sistema. Influencia de la temperatura. Agregado de un catalizador. Aplicaciones en agronomía.

Capítulo 9

Equilibrios Ácido-Base _____ 182

Electrolitos fuertes y débiles. Ácidos y bases. Teoría ácido-base de Arrhenius. Evaluación de la fuerza de un ácido: constante de disociación, grado de disociación. Cálculo de la concentración de protones. Ácidos polipróticos. Autoionización del agua. Escala de pH. Aplicaciones de ácidos y bases en agronomía. Medida del pH. Teoría ácido-base de Bronsted-Lowry. Propiedades ácido-base de soluciones salinas. Soluciones amortiguadoras (buffer o tampón). Aplicaciones en agronomía de soluciones salinas y buffers.

Capítulo 10

Reacciones Redox y Electroquímica _____ 223

Reacciones químicas de óxido-reducción o redox. Estado de oxidación. Reglas para asignar estados de oxidación. Naturaleza de las reacciones redox. Método del ion-electrón. Estequiometría de las reacciones redox. Peso equivalente redox. Reacciones redox en procesos tecnológicos. Aplicaciones redox en agronomía. Electroquímica. Celdas electroquímicas. Celdas galvánicas o pilas. Potenciales de electrodo estándar. Electrodo normal de hidrógeno. Tendencia a reducirse u oxidarse. Potencial de la pila. Ecuación de Nernst. Pila de concentración. Celdas electrolíticas. Electrólisis de sal fundida y solución salina concentrada. Electrólisis del agua. Diferentes tipos de pilas y baterías comerciales. Corrosión de metales. Prevención de la corrosión. Corrosión galvánica.

Los autores _____ 261

Bibliografía _____ 263

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de La Plata y específicamente a la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales por brindar apoyo para la concreción de este proyecto que estimamos será de mucha utilidad para los alumnos de primer año de las carreras de Ingeniería Agronómica e Ingeniería Forestal de nuestra Universidad, como también de carreras afines de esta y otras universidades del país.

Los autores queremos agradecer especialmente a los integrantes de la comunidad de la Facultad de Ciencias Agrarias de la UNLP, autoridades, colegas docentes, no docentes y alumnos, por crear un espacio ameno para nuestra tarea docente.

Agradecemos la colaboración de Paula Carasi en la corrección de algunos capítulos y a Claudio Cerruti por la elaboración de los gráficos y fotos de este libro.

Presentación

La definición de la Química como la ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformación de la materia a partir de su composición se ha visto involucrada, con su protagonismo, en el avance de otras disciplinas, presentando un rol destacable en numerosas actividades científicas, tecnológicas y productivas en numerosas Áreas del Conocimiento.

En base a la amplitud de los conceptos que comprende el dictado de la Química General y la carga horaria usualmente limitada de los cursos para carreras que no tienen a la Química como disciplina central, el desarrollo del presente libro, ha focalizado, de manera simple y objetiva, el tratamiento de los temas básicos de química, requeridos para el abordaje cuali y/o cuantitativo de aspectos vinculados a situaciones planteadas en sistemas naturales, en este caso biológicos y agrícolas, sentando las bases para acceder con solvencia al tratamiento de temas más avanzados de otras asignaturas de la carrera o bien de utilidad en el desarrollo de la práctica profesional.

Con una presentación accesible, clara, una excelente ilustración, el libro está escrito para facilitar el estudio, estimulando la observación y el interés de los alumnos, destacando en cada tema las aplicaciones más importantes en el área de la agricultura y en general del mundo que nos rodea.

Sobre la base del conocimiento previo de la tabla periódica y de nomenclatura inorgánica, los primeros capítulos se focalizan en el estudio del enlace químico y de la estructura e interacciones moleculares, este último tema requerido para el desarrollo y comprensión del capítulo 5, vinculado a soluciones y propiedades coligativas. Se hace referencia a la importancia del agua como medio esencial para el desarrollo de los procesos naturales, en particular su relación con las plantas y el suelo.

Una vez abordado el tema de Estequiometría (capítulo 3), los restantes capítulos se encuentran enfocados al estudio de la relación entre la materia y la energía, explicando específicamente porqué, cómo y a qué velocidad se produce una reacción química, considerando la generación, requerimiento y transferencia de energía, presente no sólo en las reacciones de la química del mundo mineral sino también en todos los aspectos vinculados a los procesos vitales. En tal sentido el capítulo 4 se encuentra referido a los conceptos más generales de la Termoquímica y Termodinámica.

La estructura del libro está planteada de modo que a partir del capítulo 6 se desarrollan aspectos relacionados con el equilibrio químico, los equilibrios en solución ácido-base y redox, así como la cinética química, todos ellos ejemplificados adecuadamente, permitiendo afianzar los

conocimientos que permitan al estudiante acceder al desarrollo de temas de mayor complejidad en cursos posteriores.

El tema de Radioquímica se ha desarrollado en el capítulo 7. En la organización del curso puede estudiarse en la secuencia que el profesor prefiera, sin menoscabo de la comprensión por parte de los alumnos, dado que hace referencia a la estructura del núcleo y las reacciones nucleares. Cabe destacar que la temática resulta de potencialidad en el ámbito agronómico.

Finalmente, es interesante señalar que la organización y presentación del libro reflejan claramente la preocupación de sus autores por mostrar a sus estudiantes la importancia de la Química, incentivando su estudio, dejando ver sus posibilidades de aplicación y de reconocimiento como la Ciencia de la que depende no sólo nuestra vida sino también nuestro futuro.

Lía Botto

La Plata, Junio de 2016

CAPÍTULO 1

Enlace Químico

Sabemos que la materia está formada por átomos, pero ¿Cómo se encuentran unidos esos átomos en las distintas sustancias?

Para responder esta pregunta comenzaremos estudiando la estructura de los metales, que se trata de sustancias sencillas por ser elementos, es decir están constituidos por un solo tipo de átomos, y luego analizaremos las estructuras de sustancias compuestas en las que tendremos la oportunidad de estudiar los enlaces iónicos y covalentes.

Enlace metálico

Estructura y propiedades generales de los metales

Los metales (Figura 1.1) en general están formados por un solo tipo de átomos que forman una estructura tridimensional cristalina, es decir ordenada y repetitiva.



Figura 1.1. Diferentes metales y su ordenamiento atómico.

El **enlace metálico** constituye la estructura que mantiene unidos a los átomos del metal en una porción del mismo. En ésta los “*core*” o corazones de los átomos, formados por los núcleos

y los niveles electrónicos internos, generan la estructura cristalina tridimensional mientras que los electrones del último nivel se encuentran deslocalizados formando una especie de nube que rodea la anterior (Figura 1.2).

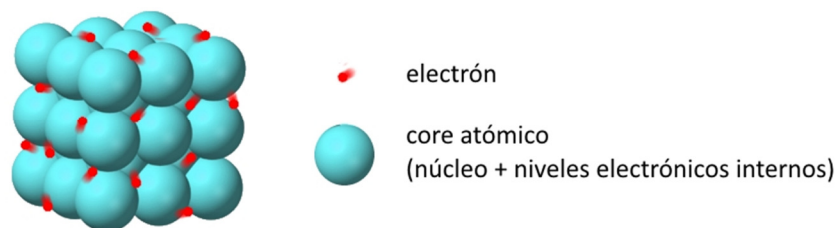


Figura 1.2. Estructura de un metal.

Esta disposición de los electrones les permite desplazarse ante la aplicación de un potencial eléctrico, lo que explica la capacidad de los metales para conducir la corriente eléctrica.

Entre las propiedades que podemos atribuirle a los metales, las más destacadas son las siguientes:

- Tienen puntos de fusión y ebullición relativamente altos
- Se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente
- Conducen el calor y la corriente eléctrica
- Son maleables y dúctiles

La **maleabilidad** es la capacidad de una sustancia para formar láminas, mientras que la **ductilidad** es la capacidad que tiene para formar hilos. Veremos más adelante que esta capacidad de deformarse, que los diferencia de otros tipos de sustancias, también es consecuencia de su estructura.

Enlaces iónico y covalente

Abordaremos ahora el estudio de la estructura de sustancias compuestas, para esto tendremos que considerar en primer lugar la **regla del octeto** que establece que los átomos cuando se combinan o forman iones tratan de llegar a tener 8 electrones en su último nivel, o más correctamente adquirir una configuración electrónica similar a la del gas noble más cercano en la tabla periódica. Esto sucede porque esa configuración, de nivel electrónico completo, es muy estable desde el punto de vista energético. Esto justifica la baja reactividad de los gases nobles, que al tener su último nivel energético completo no requieren combinarse con otro elemento para alcanzar un estado energéticamente estable.

Otro concepto que debemos tener en cuenta es la definición de **electronegatividad**, que puede definirse como la capacidad de un átomo para atraer los electrones de un enlace químico. Ésta es una propiedad periódica que aumenta hacia la derecha en los períodos y hacia arriba en los grupos de la tabla periódica.

Por lo visto anteriormente cuando se forma un enlace y dependiendo de la diferencia de electronegatividad entre los átomos que lo formen, existirán dos posibilidades:

- que la diferencia de electronegatividad entre los átomos sea suficientemente grande como para que el más electronegativo atraiga con tal intensidad los electrones, de forma que logre arrancarlos del último nivel al átomo menos electronegativo.
- que la diferencia de electronegatividad entre los átomos sea relativamente baja o nula, en cuyo caso ninguno de los átomos logrará quedarse con los electrones del otro y por lo tanto se formará un enlace en el que se compartirán los electrones del mismo.

Dependiendo de cuál de estas dos posibilidades tengamos, las sustancias tendrán estructuras y propiedades completamente diferentes.

Es importante resaltar que en todos los casos, los electrones involucrados en las uniones químicas, son los electrones del último nivel electrónico de un átomo, habitualmente llamados **electrones de valencia**.

Enlace iónico

El enlace iónico es el tipo de unión que se forma cuando hay gran diferencia de electronegatividad entre los átomos, suficiente como para que el más electronegativo se quede con los electrones de valencia del otro, pasando a formar un ion con carga negativa (anión), transformando al otro átomo en un catión, lo que da origen a su nombre. Este tipo de enlace también suele llamarse electrovalente, ya que es la fuerza electrostática la responsable del mantenimiento de su estructura.

En la Figura 1.3 se puede ver como el sodio pierde su electrón $3s^1$ (su último nivel de energía) a expensas del flúor mucho más electronegativo. También se puede observar que esto le permite al flúor completar su nivel energético más externo (nivel 2) con ocho electrones, cumpliéndose la regla del octeto. El flúor queda con 8 electrones en su último nivel (asemejándose al Neón) y el sodio con los ocho electrones del nivel inferior (adoptando la configuración electrónica del Neón).

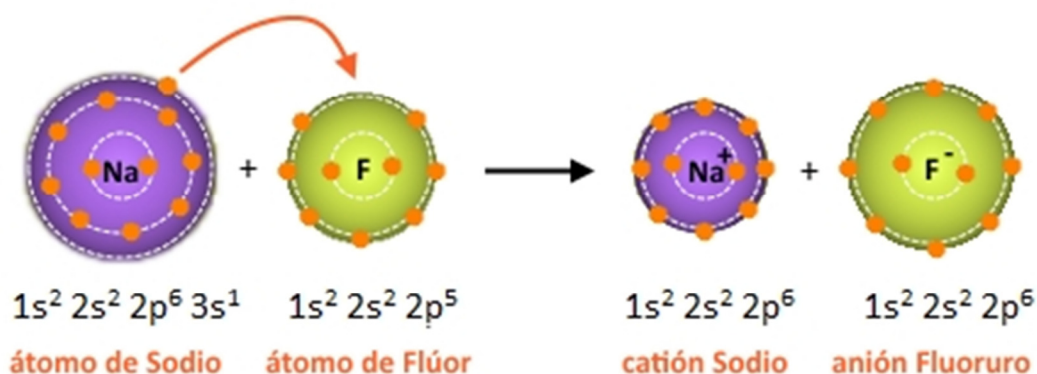


Figura 1.3. Esquema de la formación del enlace iónico o electrovalente.

Si la cantidad de electrones que los dos átomos necesitaran perder o ganar para cumplir la regla del octeto no fuese la misma, deberían combinarse una relación de átomos de cada elemento que asegurara que la cantidades de electrones que un elemento necesita puedan ser aportados por el otro, por ejemplo en la formación de Na_2S , donde cada átomo de azufre necesita dos electrones para llegar a tener 8 y cada átomo de sodio tiene solamente un electrón en su último nivel, por lo que se necesitarán dos átomos de sodio por cada átomo de azufre.

Estructuras de Lewis de compuestos iónicos

En química es habitual utilizar **modelos**, éstos constituyen una representación simplificada de la realidad para entender o poder predecir el comportamiento de las sustancias. Dado que es muy difícil representar la realidad con un solo modelo, es necesario para explicar o representar un mismo fenómeno utilizar más de uno, y es usual que éstos vayan evolucionando de forma que consecuentemente vaya mejorando el nivel de aproximación a la realidad. Un ejemplo de ello son los modelos atómicos de Thomson (1904), Bohr-Rutherford (1913), Lewis (1916) y Schrödinger (1924).

Para estudiar las uniones químicas haremos uso del modelo de electrón-punto propuesto por Gilbert N. Lewis.

En este modelo, se representan los átomos por medio del símbolo químico del elemento y se colocan alrededor, solamente los electrones presentes en el último nivel de los átomos neutros. Para que la representación sea más ordenada se coloca un máximo de dos electrones por lado, como se muestra en la Figura 1.4. Se puede observar que el sodio le ha cedido el electrón al flúor, por lo que queda como catión Na^+ , mientras que el flúor aceptó el electrón del sodio, completando de esta forma su octeto y formándose el anión fluoruro F^- .

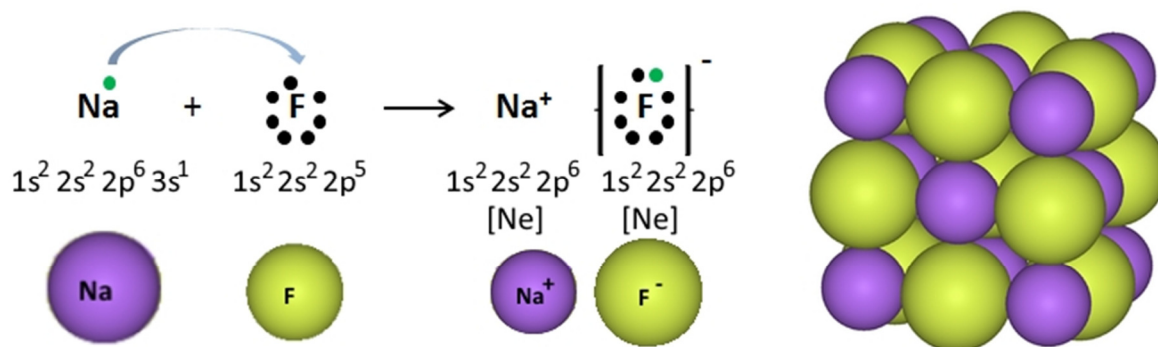


Figura 1.4. Representación del modelo de Lewis. Estructura tridimensional del NaF.

Estructura de los compuestos iónicos

Los compuestos iónicos son aquellos en los que encontramos la unión iónica. Su estructura, al igual que los metales es cristalina, pero en este caso tendremos un ordenamiento tridimensional de aniones y cationes, como puede observarse a la derecha en la Figura 1.4. Puede apreciarse que es imposible identificar una molécula de NaF en particular. Por este motivo cuando nos referimos a compuestos iónicos, en lugar de hablar de “peso molecular” sería más correcto hablar de “peso fórmula” que sería la masa de un mol de los átomos representados en la fórmula del compuesto, sin embargo es habitual que por simplicidad al referirnos a este tipo de compuestos hagamos referencia a los términos molécula o peso molecular.

Dependiendo del compuesto, las estructuras cristalinas pueden ser diferentes como se puede ver en la Figura 1.5, lo que sumado a otros factores condicionará la forma de los cristales de la sustancia.

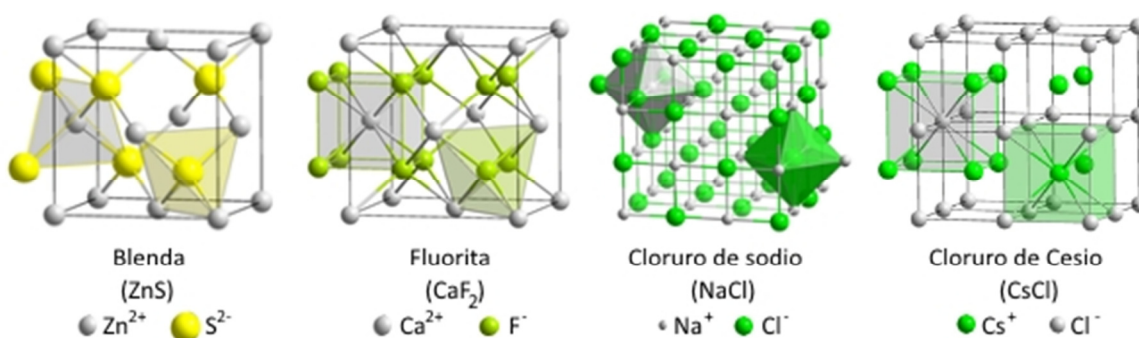


Figura 1.5. Estructuras cristalinas de diferentes sales.



Figura 1.6. Cristales de diferentes sales. De izquierda a derecha: tartrato de sodio y potasio, sulfato de cobre, alumbre de potasio, ferricianuro de potasio, nitrato de potasio.

Propiedades generales de los compuestos iónicos

Los compuestos iónicos presentan diversas propiedades que están relacionadas con el tipo de enlace químico presente en la molécula y con los enlaces intermoleculares que se describen más adelante. Dichas propiedades son:

- Presentan punto de fusión y ebullición elevados
- Son sólidos a temperatura ambiente
- Forman cristales muy rígidos, donde los iones ocupan posiciones fijas
- Son solubles en agua
- No conducen la electricidad en estado sólido, pero si lo hacen cuando están disueltos en agua o cuando se los encuentra en estado fundido
- Son quebradizos

Algunas de estas propiedades pueden justificarse en base a su estructura.

La unión electrostática entre los iones de distinto signo en un compuesto de este tipo es muy fuerte, pero al intentar disolverlos en agua las moléculas del solvente lograrán separarlos y mantenerlos de esa forma por medio de la formación del solvato. Podemos considerar al solvato como la estructura que se forma cuando los iones del soluto son rodeados por las moléculas del solvente de forma que ya estudiaremos más adelante.

Estos iones disponen de movilidad en la solución, a diferencia de lo que ocurre en el sólido, y serán los responsables de la conducción de la corriente eléctrica cuando ésta sea sometida a un potencial eléctrico. En la solución, la conducción de la corriente eléctrica no se produce por desplazamiento de electrones sino por movimiento de iones, los cationes se desplazarán al polo negativo de la fuente y los aniones hacia el polo positivo (Figura 1.7).

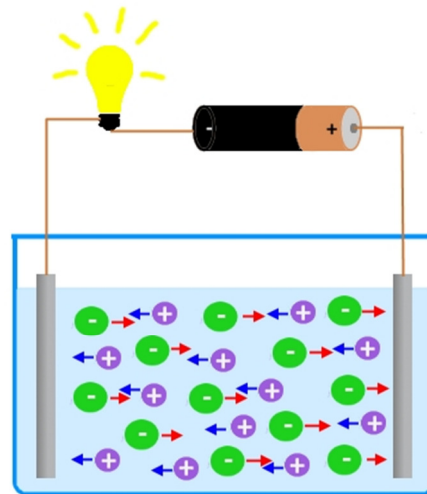


Figura 1.7.Conducción de corriente eléctrica por iones en solución.

También es su estructura la que permite entender que sean compuestos quebradizos. En el caso de un metal, al golpearlo provocaríamos un desplazamiento de los planos de átomos y dado que la carga negativa no está localizada, podría acompañar el movimiento de los *cores* atómicos cargados positivamente, evitando la repulsión entre ellos, como se muestra en la Figura 1.8, lo que permite explicar la maleabilidad de estos elementos.

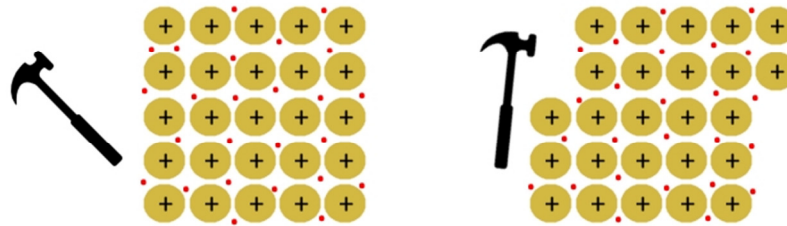


Figura 1.8. Desplazamiento de los átomos de un metal.

En el caso de un compuesto iónico, al estar las cargas (positivas y negativas) localizadas sobre los iones, esto mismo llevaría a que quedarán enfrentados los iones con igual carga, provocando la repulsión entre los mismos lo que produciría la ruptura del cristal (Figura 1.9).

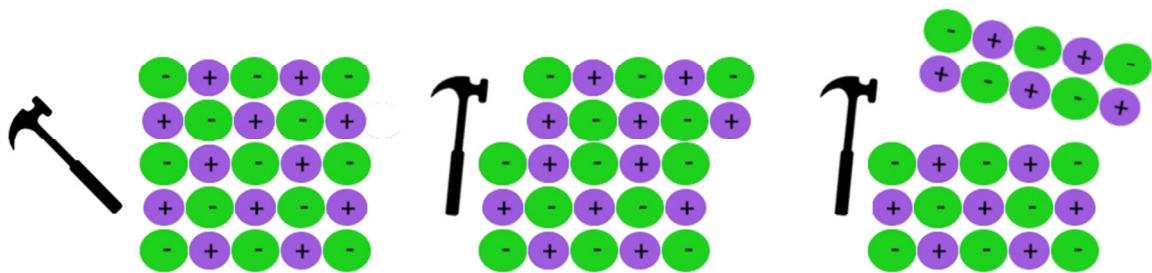
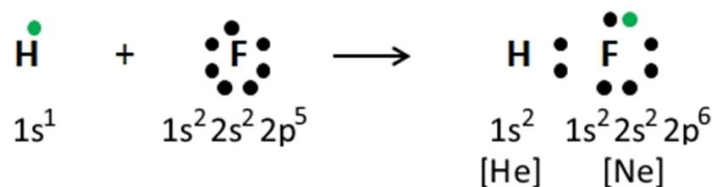


Figura 1.9. Desplazamiento de los átomos de un compuesto iónico.

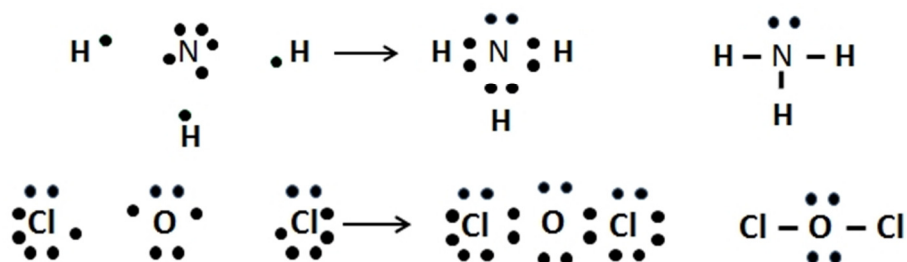
Enlace covalente

Este tipo de enlace se produce cuando la diferencia de electronegatividad entre los átomos que se combinan no es suficientemente grande. Si bien el elemento más electronegativo atraerá más los electrones del enlace no llegará a quitárselos al otro elemento, por lo que no se formarán iones y podríamos decir que los electrones que forman el enlace serán compartidos entre los dos átomos involucrados. En la siguiente ecuación se puede observar que en la formación de un enlace covalente también los átomos cumplen la regla del octeto, quedando el flúor con 8 electrones en su último nivel (asemejándose al neón) y el hidrógeno con 2 electrones (adoptando la configuración electrónica del helio).



Al igual que en la formación de un enlace iónico, si la cantidad de electrones que los dos átomos necesitan para cumplir la regla del octeto no fuese igual, deberían combinarse una cantidad de átomos de cada elemento que asegurara que el número de electrones que un ele-

mento necesita puedan ser aportados por el otro. Por ejemplo en la formación de NH_3 , donde cada átomo de nitrógeno necesita tres electrones para llegar a tener 8 y cada átomo de hidrógeno tiene un electrón en su último nivel, se necesitarán tres átomos de hidrógeno por cada átomo de nitrógeno. A continuación vemos este ejemplo y el del Cl_2O .



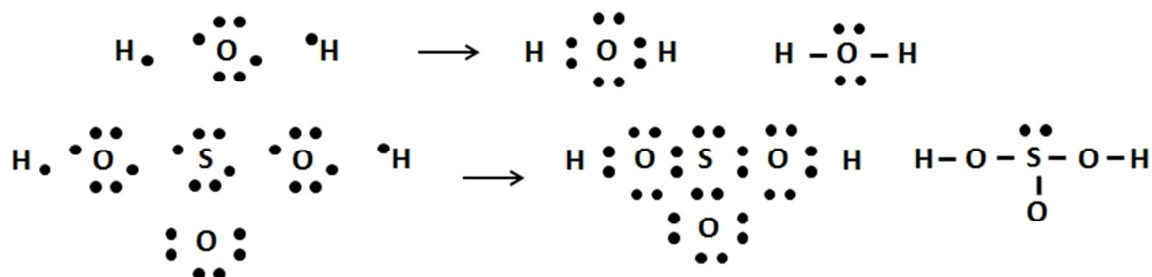
Estructuras de Lewis de compuestos covalentes

Para construir la estructura de Lewis de un compuesto covalente, lo primero que hay que considerar es la distribución de los átomos, representados por sus símbolos químicos, en la molécula. En términos generales hay que pensar en una distribución simétrica alrededor del átomo central. En el caso de oxácidos se colocan los oxígenos rodeando al no-metal y los hidrógenos suelen ir unidos al oxígeno (no más de un hidrógeno por cada oxígeno).

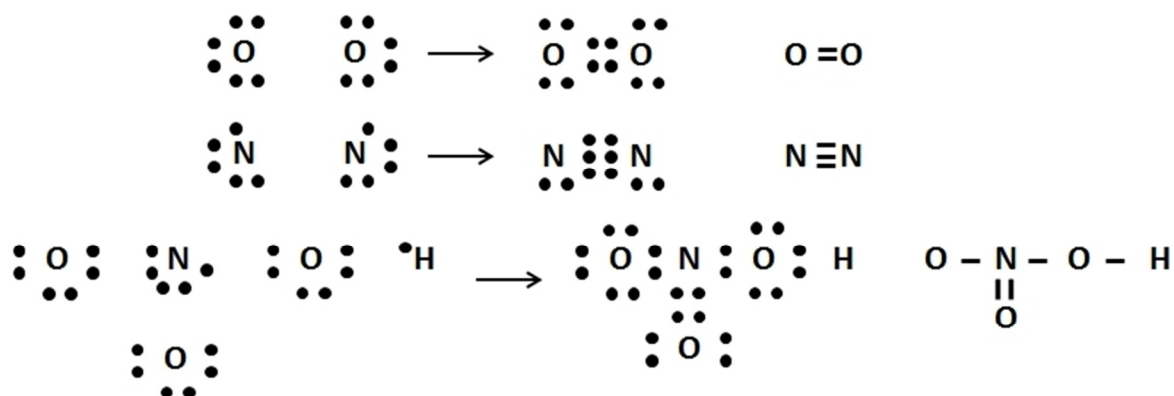
Luego hay que colocar los electrones, al igual que en el caso del enlace iónico hay que considerar los electrones de valencia, pero en este caso debemos sumar los de todos los átomos del compuesto. Finalmente tenemos que distribuir los electrones entre los distintos elementos, de forma que todos cumplan con la regla del octeto.

Dado que todos los átomos van a cumplir con la regla del octeto, la distribución más ordenada de electrones alrededor del átomo central será colocándolos de a pares en cada uno de los lados, asegurándonos que entre cada par de átomos solamente queden los electrones que son compartidos para formar el enlace.

Los **pares de electrones enlazantes** pueden ser reemplazados por una línea.



En los casos que vimos hasta ahora el enlace estaba formado solamente por un par de electrones, es lo que se conoce como un **enlace covalente simple**. En algunas ocasiones pueden hacer falta dos o tres pares de electrones para que los átomos cumplan con sus respectivos octetos y en esos casos tendremos la formación de **enlaces covalente doble o triple** respectivamente.



Las propiedades de estos enlaces son diferentes entre sí y respecto al enlace simple. La distancia entre los átomos disminuye desde el enlace simple al triple y consecuentemente aumenta la energía necesaria para romper dichos enlaces lo que repercute en la reactividad química de los compuestos.

Es importante aclarar que, si bien en esta representación se colocan los electrones que forman el enlace entre ambos átomos, al igual que sucede en los átomos libres los electrones se encuentran en movimiento y no es posible conocer con precisión su posición, sino que se sabe que están moviéndose dentro de orbitales moleculares. Los **orbitales moleculares** son zonas del espacio donde tenemos mayor probabilidad de encontrar los electrones. Al igual que en los átomos libres, la forma de estos orbitales depende de los niveles energéticos a los cuales pertenecen los electrones y de la distribución espacial de los átomos en la molécula.

Estructura de los compuestos covalentes

A diferencia de los compuestos iónicos que tienen una estructura cristalina definida, los compuestos con enlaces covalentes se presentan en gran variedad de formas. Podemos encontrar desde moléculas muy sencillas y pequeñas como la molécula de H₂ que se trata de una sustancia pura simple, otras que forman sustancias puras compuestas como el H₂O o el CO₂, moléculas mucho más grandes como los polímeros formados por unión de unidades repetitivas como el almidón, y otras todavía más complejas como las proteínas (Figura 1.10) o los ácidos nucleicos, entre otras.

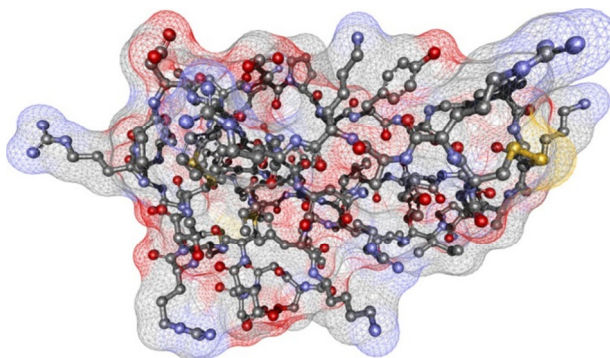


Figura 1.10. Estructura de la proteína inhibidor de tripsina bovina.
By Anmoll at de.wikipedia - Own work, CC BY-SA 2.0 de, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9026322>

Un caso interesante que muestra la diversidad de formas en que se pueden presentar los compuestos con enlaces covalentes, lo encontramos en el carbono. A este elemento lo podemos encontrar en forma de diferentes sustancias puras, que difieren solamente en la forma en que están unidos sus átomos, lo que se conoce con el nombre de **variedades alotrópicas**. Éstas son grafito, diamante, fullereno y nanotúbulos; en todos los casos se trata de átomos de carbono unidos covalentemente, pero las propiedades de estas cuatro sustancias son muy diferentes.

Propiedades generales de las sustancias covalentes

Las sustancias covalentes presentan las siguientes propiedades:

- Tienen gran variedad de puntos de fusión y ebullición, pero son relativamente bajos respecto a los compuestos iónicos. Se los puede encontrar en estado sólido (sacarosa, urea, celulosa), líquido (agua, etanol, aceites vegetales o minerales) o gaseoso (Cl_2 , CO_2 , NH_3).
- Pueden formar cristales, pero la mayoría tiene estructura amorfa.
- Su solubilidad en agua es variada, desde compuestos muy solubles como el etanol o la glucosa, pasando por compuestos poco solubles como el ácido sórbico o benzoico hasta compuestos prácticamente insolubles como los hidrocarburos o el diamante.
- No suelen conducir la electricidad ya sea en estado sólido, disueltos en agua o cuando se los encuentra en estado fundido, aunque hay excepciones como el caso del grafito.

Polaridad de enlace

En Física se llama **dipolo eléctrico** (Figura 1.11) al sistema formado por dos cargas eléctricas de la misma magnitud y carga opuesta, separadas por cierta distancia. Se define el **momento dipolar eléctrico** (\vec{p}) como una magnitud vectorial, cuyo módulo es el producto de la carga (q) por la distancia (d) que las separa y dirección desde la carga negativa a la positiva. Habitualmente se representa con una flecha en esa dirección.

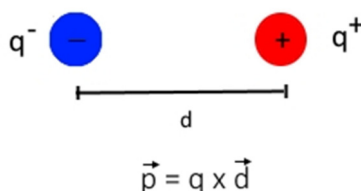
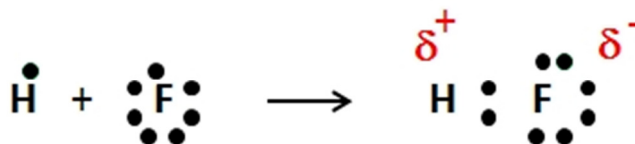


Figura 1.11. Dipolo eléctrico.

Mencionamos antes que un enlace covalente se forma cuando la diferencia de electronegatividad entre los átomos no es suficientemente alta como para que uno de los átomos se quede

con los electrones del enlace, pero suficiente como para que el elemento más electronegativo atraiga más los electrones del enlace. Esto provocará que, sin llegar a formarse un anión, exista una fracción (densidad) de carga negativa sobre el átomo más electronegativo y una densidad de carga positiva sobre el menos electronegativo.



Por lo tanto, si hay diferencia de electronegatividad entre los átomos, se producirá una asimetría de cargas que la llamaremos **momento dipolar** químico (μ), cuya magnitud estará dada por el producto entre la carga y la distancia que las separa.

$$\mu = q \cdot d$$

Ec. 1

Tendremos un **enlace polar** y lo representaremos por medio de una flecha como la que se observa en la Figura 1.12, que apunta hacia el átomo más electronegativo. Esta es la convención de Debye-Lewis y no debe confundirse con la vista anteriormente para el momento eléctrico.

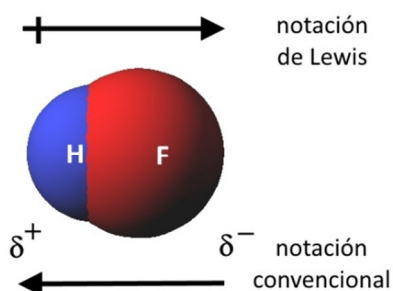


Figura 1.12. Enlace polar y momento dipolar para la molécula HF.

Por el contrario si la diferencia de electronegatividad fuera muy baja o nula, ninguno de los átomos atraería a los electrones en forma preferencial, no habría carga acumulada sobre ninguno de los átomos por lo que no se formaría ningún dipolo y tendremos un **enlace no polar** ($\mu=0$) (Figura 1.13). Este es el caso de los enlaces presentes en las moléculas de los elementos como el H_2 , O_2 , Cl_2 , entre otros.

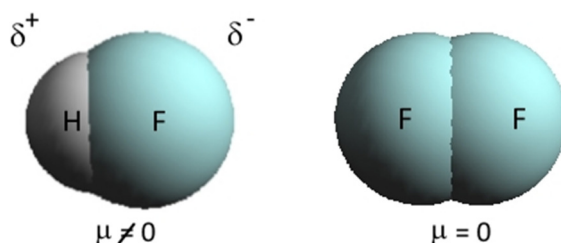


Figura 1.13. Enlace y momento dipolar de las moléculas de HF y F_2 .

¿A partir de qué diferencia de electronegatividad podemos considerar que un enlace es polar? Si bien se ha llegado a cierto acuerdo a partir de determinaciones experimentales y se ha acordado que por debajo de una diferencia de electronegatividad de 0,4 el enlace podría consi-

derarse no polar, en forma práctica consideraremos que si los átomos son del mismo elemento el enlace será no polar y en caso contrario será polar.

Clasificación de compuestos en iónicos o covalentes

Si bien en base a la diferencia de electronegatividad podemos tener una idea acerca de si un compuesto será iónico o covalente, la clasificación de ese tipo de compuestos dependerá de las propiedades del mismo, más que de dicha diferencia de electronegatividad. Por otro lado hay que tener en cuenta que en la mayoría de los casos no podemos asegurar que un compuesto sea 100 % iónico o covalente, sino que la mayoría de los compuestos tienen propiedades intermedias y los clasificaremos como uno u otro dependiendo de cuales de ellas predominen. Sin embargo a partir del estudio de las propiedades de gran número de compuestos, se pueden establecer algunas reglas que nos permiten intuir si un compuesto será iónico o covalente.

En primer lugar, compuestos biatómicos como H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 formados por átomos iguales, tendrán enlaces no polares y podremos asegurar que son compuestos covalentes. Por otro lado en el caso de compuestos formados entre un metal, especialmente del grupo I o II, que tienen muy baja energía de ionización y no-metales (especialmente de los grupos VI o VII) seguramente predominarán las propiedades iónicas, por lo que podremos decir que se tratará de compuestos iónicos (Figura 1.14). A los efectos de este curso, podremos considerar que un compuesto formado por un metal y un no-metal será iónico.

En algunos libros es frecuente encontrar que si la diferencia de electronegatividad es mayor que 1,7 se puede considerar que el compuesto será iónico. Esta clasificación está basada en que esa diferencia de electronegatividad corresponde a compuesto con 50% de carácter iónico, por lo tanto para diferencias mayores el compuesto será más iónico que covalente y para diferencias menores a ese valor predominará el carácter covalente, pero no hay que perder de vista que en ambos casos no se trata de compuestos que sean 100% iónicos o covalentes. Esto es similar a lo discutido al tratar de establecer la diferencia entre enlace covalente polar y no polar.

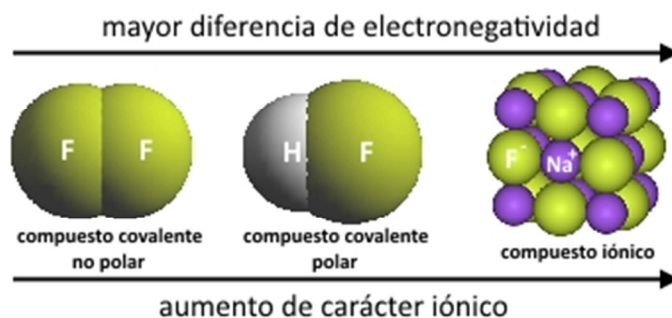
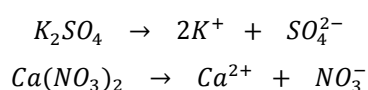


Figura 1.14. Relación entre electronegatividad y carácter iónico.

Moléculas con enlaces mixtos: iónicos y covalentes

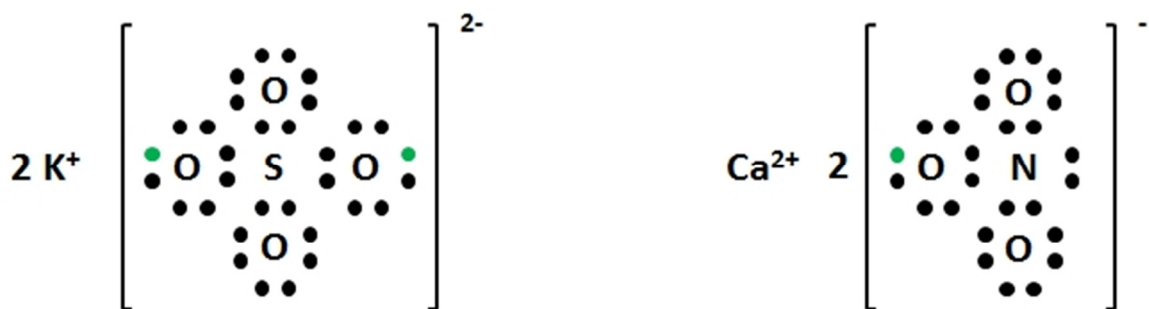
Hay una gran número de moléculas en las cuales podemos encontrar los dos tipos de enlaces (iónicos y covalentes), es el caso de las sales oxigenadas (K_2SO_4 , $Ca(NO_3)_2$, entre otras).

Si analizáramos las propiedades fisicoquímicas de éstas, veríamos que *tienen propiedades de compuestos iónicos* (son solubles en agua, son cristalinas, quebradizas, tienen altos puntos de fusión, etc.), debido a que la unión entre el metal y el anión es iónica, pero en las estructuras de las mismas también encontraremos enlaces covalentes entre los átomos de los elementos no metálicos que las forman. Esto último es lo que hace que al disolverse el compuesto en agua, los átomos que conforman el anión se mantengan unidos entre sí, como es en el caso del sulfato (SO_4^{2-}) y nitrato (NO_3^-), en los que el S y el N se encuentran unidos a los oxígenos por enlaces covalentes:



¿Cómo se representan las estructuras de Lewis de estos compuestos?

En este tipo de compuestos el metal, por tener baja energía de ionización, lo encontraremos en forma de catión ya que pierde con facilidad sus electrones de valencia a expensas de alguno de los átomos más electronegativos del anión. En la estructura del anión, además de los electrones propios de los átomos que lo forman, debemos considerar los electrones que hubiera obtenido del metal, que serán los responsables de la carga negativa del mismo. Habitualmente el átomo central del oxoanión es un no-metal aunque en algunas ocasiones ese rol puede ser cumplido por un metal de transición.



Método general para la construcción de estructuras de Lewis

Resumiendo ¿cómo debemos proceder para construir la estructura de Lewis de un compuesto?

En primer lugar hay que decidir si se trata de un compuesto iónico o covalente. Dado que habitualmente no tendremos datos acerca de sus propiedades, consideraremos que, si tenemos un compuesto binario entre un metal y un no metal, muy probablemente se trate de un

compuesto iónico, mientras que si está formado por dos no metales seguramente se tratará de un compuesto covalente.

En general un metal del grupo I o II siempre forma cationes, por lo tanto sus compuestos serán iónicos.

Si el compuesto es covalente distribuiremos los símbolos de los elementos, que representarán los átomos de los mismos en la molécula, en forma relativamente simétrica. Si se tratara de un oxácido, los hidrógenos irán unidos a átomos de oxígeno. Luego sumaremos la cantidad de electrones de valencia de todos los átomos que forman la molécula y procederemos a distribuirlos alrededor de los mismos de forma que todos cumplan con la regla del octeto. Trataremos de colocar los electrones de a pares, dos por lado y si fuera necesario formaremos enlaces dobles o triples.

Si el compuesto es iónico binario, el metal no tendrá electrones alrededor y deberemos colocar la correspondiente carga positiva resultante de la pérdida de sus electrones. En la formación del anión habrá que considerar que el no-metal habrá obtenido del metal cantidad suficiente de electrones para completar su octeto, por lo que habrá que representarlos y se lo colocará entre corchetes con la carga negativa resultante.

Si se tratara de un compuesto iónico con un anión poliatómico (sales ternarias o cuaternarias), en primer lugar tendremos que considerar la disociación del mismo en sus iones, teniendo en cuenta la carga y que se formará una cantidad de cada uno según su correspondiente subíndice. Luego procederemos con el metal de forma análoga al caso de los compuestos iónicos binarios. Respecto al anión lo colocaremos entre corchetes, distribuiremos los átomos de oxígeno alrededor del elemento central (habitualmente un no metal) en forma simétrica, y si hubiese átomos de hidrógeno los uniremos al oxígeno.

Sumaremos la cantidad de electrones de todos los átomos que forman el anión y adicionaremos la cantidad de electrones correspondientes a la carga del anión. Posteriormente distribuiremos los electrones alrededor de los átomos de forma que todos cumplan con sus correspondientes octetos.

Es importante aclarar que en el polianión, el átomo central habitualmente suele ser un no-metal pero en ocasiones algunos metales de transición pueden unirse covalentemente al oxígeno y formar oxoaniones, este es el caso de MnO_4^- , MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} , entre otros.

Excepciones a la regla del octeto

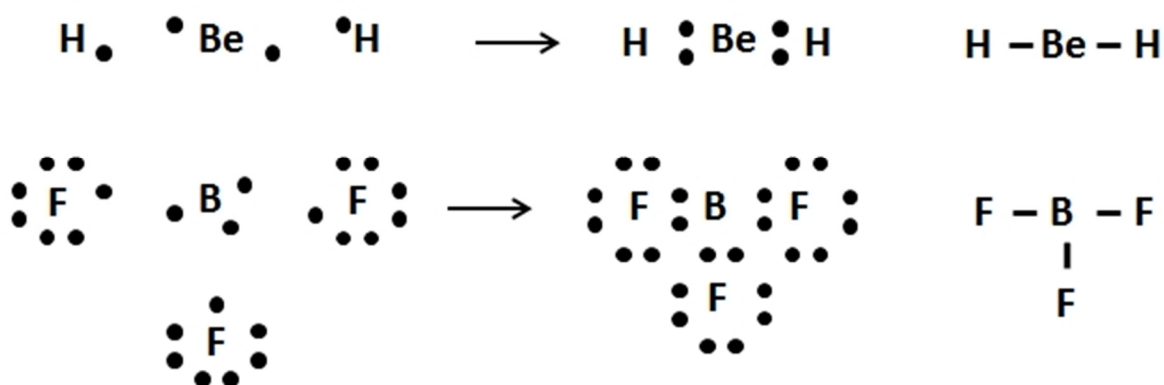
Octeto incompleto

Sabemos que el hidrógeno al combinarse no llega a tener 8 electrones en su último nivel, pero cumple la regla del octeto adoptando la configuración electrónica del gas noble más cercano (el helio). Sin embargo otros elementos no siempre cumplen la regla del octeto.

Este es el caso, por ejemplo del berilio en el BeH_2 . Si bien el berilio es un elemento del grupo II, al estudiar las propiedades del BeH_2 se puede comprobar que se trata de un compuesto covalente, por lo que al momento de hacer su estructura de Lewis debería compartir los electrones con el hidrógeno y podemos observar que quedaría con solamente 4 electrones alrededor. Sin embargo, ésta es la estructura real, ya que representa bien los datos que se obtienen experimentalmente en el análisis de la estructura del compuesto.

Algo similar ocurre con el boro o el aluminio, en algunos compuestos que forman con características covalentes, como el BF_3 , AlBr_3 , CO .

A continuación se muestran las estructuras de Lewis del BeH_2 y el BF_3 .



Ampliación del octeto

En moléculas como el PCl_5 , al hacer la estructura de Lewis sería imposible unir los 5 átomos de cloro al fósforo sin que éste supere los 8 electrones. Este tipo de situaciones es muy habitual y es posible en los elementos a partir del período 3, ya que éstos tienen orbitales d incompletos cercanos en energía que pueden utilizarse para la formación de estos enlaces, lo que no ocurre con los elementos del período 1 o 2, que no disponen de estos orbitales.

Número impar de electrones

En algunas moléculas e iones puede ocurrir que la cantidad total de electrones sea impar (NO , NO_2), por lo que será imposible que en dichas moléculas se cumpla la regla del octeto, sin embargo esos compuestos existen y son moléculas estables.

Estructura de Resonancia

Vimos anteriormente que las distancias de enlaces son diferentes según se trate de enlaces simples, dobles o triples, por lo que si consideramos la molécula de SO_3 , que posee 2 enlaces simples y 1 enlace doble S-O, deberíamos observar que dos de sus enlaces deberían ser más

cortos que el restante. Sin embargo determinaciones experimentales demuestran que todos los enlaces son iguales.

Esta es una evidencia que el modelo de Lewis no logra explicar, para lo cual se propuso el modelo de **resonancia**. Este modelo propone que la molécula, en este caso de SO_3 , es una combinación de las tres estructuras de Lewis distintas que se pueden construir *sin cambiar la posición de los átomos* (Figura 1.15). A cada una de dichas estructuras se la denomina **estructura contribuyente**. Esto no significa que la molécula alterne entre estas tres formas, ni tampoco que tengamos una mezcla de las tres, sino que la molécula real posee una estructura “intermedia” entre las tres estructuras propuestas.

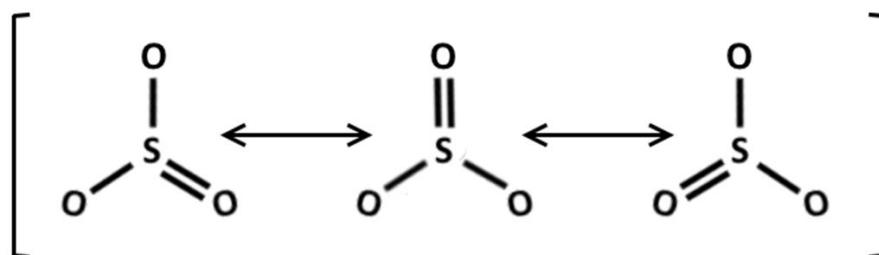


Figura 1.15. Estructuras de resonancia del SO_3 .

Para construir las estructuras de resonancia hay que hacer todas las estructuras de Lewis posibles **sin cambiar la posición de los átomos**. Esto mismo sucede con muchas moléculas como el SO_2 , HNO_3 , y con iones como NO_2^- y CO_3^{2-} . Cuanto mayor es el número de estructuras contribuyentes, más estable es la molécula.

Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de Valencia (TRePEV) y geometría molecular

Como vimos anteriormente la representación de Lewis se trata de un modelo, y como tal puede presentar ciertas fallas (como las excepciones a las reglas del octeto) o puede ser incompleto en su explicación de la realidad (como lo que debió ser explicado por medio del modelo de Resonancia).

El modelo de estructuras de Lewis sirve para explicar la forma en que se unen los átomos en las moléculas en cuanto a la cantidad de enlaces (simple, dobles o triples) que se van a formar, su polaridad (combinándolo con los datos de electronegatividad) y si quedarán electrones libres, pero no nos permite saber la forma espacial de la molécula, ni tampoco si la molécula será polar o no polar.

Para esto se debe recurrir a otro modelo, complementario al de Lewis, que es el llamado **Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de la capa de Valencia (TRePEV)**. Este modelo está basado en que los electrones, ya sea libres o enlazantes (involucrados en enlaces), por tener carga negativa van a tender a repelerse y esto hará que se ubiquen en la molécula de

forma que la repulsión sea mínima, para lo cual estarán lo más alejados entre sí que puedan y esto condicionará la forma de la molécula.

Para aplicar este modelo debemos partir de la estructura de Lewis del compuesto. Luego debemos contar los **dominios electrónicos** (o densidades electrónicas) alrededor del átomo central. Se entiende como dominios electrónicos a los grupos de electrones enlazantes, pares de electrones y electrones libres si los hubiera. Se ejemplifica a continuación con el SO_2 en la Figura 1.16. Esta molécula tiene 2 átomos de O, uno con enlace simple y otro con enlace doble, unidos al átomo de S central y 1 par de electrones libres. Ese par de electrones libres hace que la molécula adquiera conformación angular, es decir, los oxígenos se ubican de modo de minimizar la repulsión y adquirir la configuración más estable.

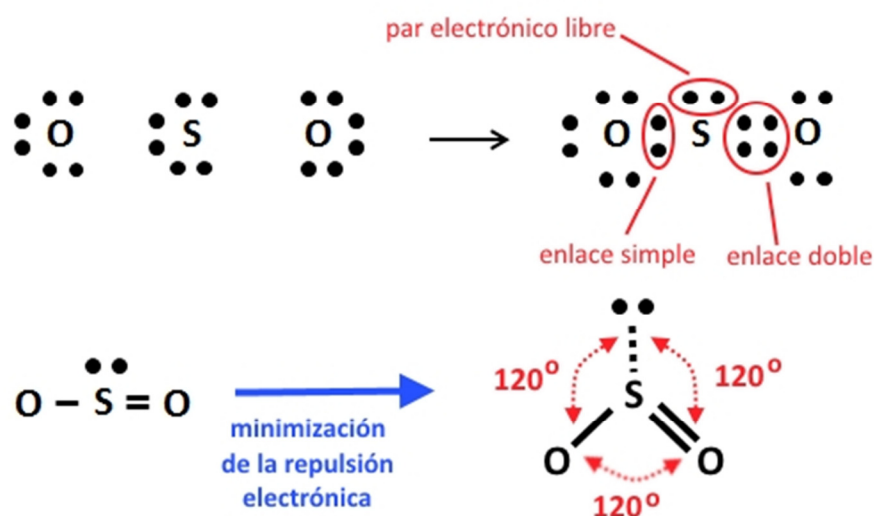


Figura 1.16. Estructuras de Lewis y conformación de la molécula de SO_2 .

Por consiguiente, para minimizar la repulsión electrónica, los átomos de la molécula van a ubicarse en el espacio de forma de estar lo más alejados posible, para lo cual, en función de cuantas densidades electrónicas hubiera alrededor del átomo central tomarán distintas ubicaciones, como se puede observar en la Figura 1.17. Cada una de estas disposiciones de los dominios electrónicos tendrán nombre particulares: lineal, trigonal plana, tetraédrica, bipirámide de base trigonal, octaédrica y tendrán ángulos característicos entre los átomos (Tabla 1.1).

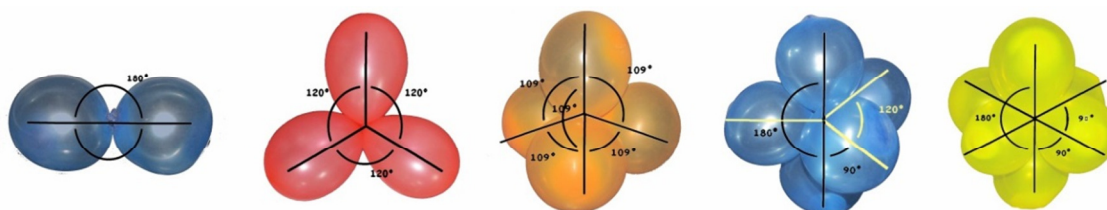

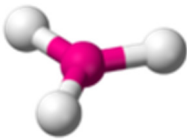
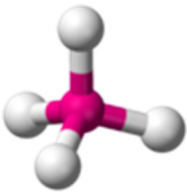
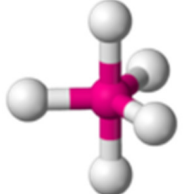
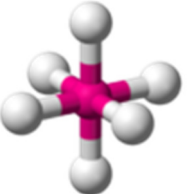


Figura 1.17. Disposiciones de los dominios electrónicos de moléculas.

Tabla 1.1. Dominios electrónicos posibles de diferentes moléculas.

Lineal	Trigonal plana	Tetraédrica	Bipirámide trigonal	Octaédrica
				
180°	120°	109,5°	90° – 120°	90°
AX ₂	AX ₃	AX ₄	AX ₅	Ax ₆
BeF ₂	BF ₃	CF ₄	PF ₅	SF ₆

<https://es.wikipedia.org/wiki/TREPEV>

Hasta aquí nos referimos solamente a los dominios electrónicos, sin diferenciar si se trata de pares de electrones libres o grupos de electrones enlazantes; esta distribución en el espacio se conoce como **arreglo de dominios electrónicos**, que no necesariamente coincide con la estructura de la molécula.

Para conocer la **geometría molecular** (distribución espacial de los átomos), una vez establecido cómo se distribuyen los dominios electrónicos en el espacio, debemos abstraernos de los pares de electrones libres y ver solamente la distribución de átomos alrededor del átomo central. Esto se puede ver en la Tabla 1.2, en las tres imágenes de la izquierda tendríamos los arreglos de los dominios electrónicos correspondientes a 2,3 y 4 densidades electrónicas (lineal, trigonal plana y tetraédrica, respectivamente), pero en las imágenes de la derecha se puede ver que por ejemplo, para el caso de 3 densidades electrónicas se observan dos geometrías diferentes, *trigonal plana* si las tres densidades corresponden a enlaces (BF₃) o *angular* cuando de las tres densidades solamente 2 corresponden a enlaces (en blanco) y una a un par de electrones libres (en amarillo) (SO₂).

Algo similar puede verse para el caso del arreglo de dominio electrónico tetraédrico, que puede derivar en que la molécula tenga geometría *tetraédrica* (CH₄), *piramidal* (NH₃) o *angular* (H₂O).

Es importante aclarar que un par de electrones enlazantes, al estar ubicado entre dos núcleos positivos, estará más atraído por estos y ocupará menos volumen que un par no-enlazante. Por este motivo la repulsión provocada por un par no-enlazante será mayor que la que se producirá con un par enlazante, lo que puede llevar a la alteración del ángulo de enlace como puede observarse en la Figura 1.18.

Tabla 1.2. Geometrías moleculares de diferentes compuestos.

Arreglo de dominios electrónicos		Pares enlazantes	Pares libres	Geometría molecular		Nomenclatura TRePEV	Ejemplo
Lineal		2	0	Lineal		AX ₂	BeF ₂ , BeCl ₂ , HgCl ₂ , CO ₂
Trigonal plano		3	0	Trigonal plana		AX ₃	BF ₃ , SO ₃ , ⁻² , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ⁻²
		2	1	Angular		AX ₂ E ₁	SO ₂ , NO ₂ ⁻
Tetraédrico		4	0	Tetraédrica		AX ₄	CF ₄ , CH ₄
		3	1	Pirámide triangular		AX ₃ E ₁	PF ₃ , NH ₃ , PCl ₃
		2	2	Angular		AX ₂ E ₂	H ₂ O, OF ₂

<https://es.wikipedia.org/wiki/TRePEV>

Se puede observar la distribución simétrica de 3 y 4 dominios electrónicos en el espacio (Figura 1.18 a), esto correspondería a las moléculas de SO₂ y NH₃ respectivamente (Figura 1.18 b). En ambas moléculas la repulsión entre el par de electrones libres con los pares de electrones enlazantes es mayor que la que actúa entre los pares de electrones enlazantes, lo que provoca que el ángulo “par libre-átomo central-par enlazante” aumente y los ángulos O-S-O y H-N-H disminuyan (Figura 1.18 c y d).

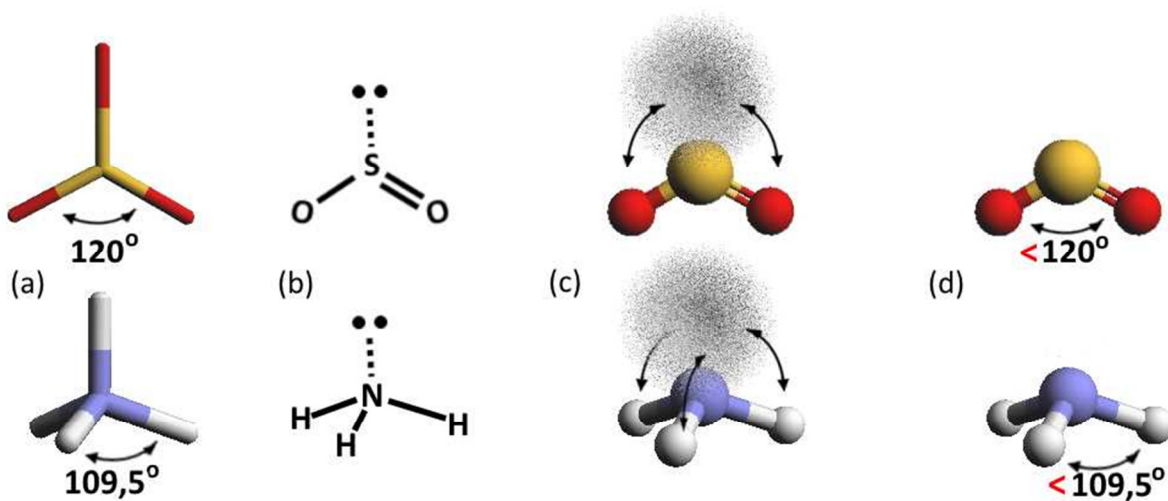


Figura 1.18. Geometrías del SO₂ y NH₃.

Algo similar ocurrirá con los enlaces múltiples, que por tener mayor densidad de carga electrónica, ocuparán más volumen y provocarán mayor repulsión que un enlace simple; por ejemplo en el H_2CO_3 los ángulos no serán de 120° como se esperaría, los ángulos O-C-OH serán mayores ($> 120^\circ$) que los HO-C-OH ($< 120^\circ$) (Figura 1.19).

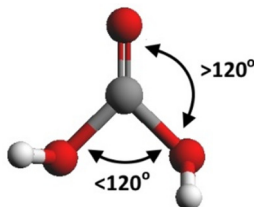


Figura 1.19. Geometrías del H_2CO_3 .

Un caso importante de análisis es la molécula de agua, si hacemos su estructura de Lewis observaremos que tenemos 4 densidades electrónicas alrededor del átomo de O (dos enlazantes y dos pares de electrones libres), por lo tanto se ubicarán en el espacio dirigidas hacia los vértices de un tetraedro (Tabla 1.2). En un tetraedro regular los ángulos de los enlaces deberían ser de $109,5^\circ$ (Figura 1.20 a) pero debido a que la repulsión entre los pares electrónicos libres es mayor que la repulsión entre los pares enlazantes (Figura 1.20 b), esto provoca una disminución del ángulo de enlace H-O-H haciendo que, en la molécula de agua, éste sea $104,5^\circ$ (Figura 1.20 c y d).

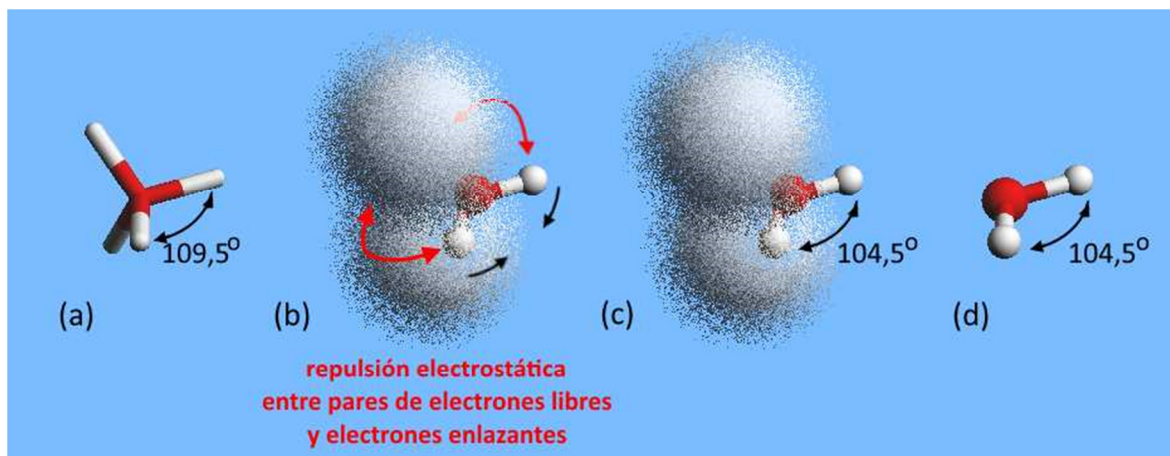

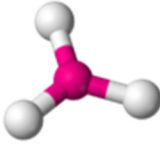
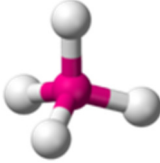


Figura 1.20. Geometría del H_2O .

Como vimos antes, si la molécula no tuviera pares electrónicos libres, la distribución de los arreglos electrónicos coincidiría con la geometría molecular como se puede ver en los siguientes ejemplos de la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Geometrías de moléculas que poseen sólo pares enlazantes de electrones.

Nomenclatura TRePEV	Pares enlazantes	Pares libres	Geometría molecular		ejemplo
AX ₂	2	0	Lineal		CO ₂ , BeF ₂
AX ₃	3	0	Trigonal plana		BF ₃ , SO ₃
AX ₄	4	0	Tetraédrica		CCl ₄ , SiH ₄

<https://es.wikipedia.org/wiki/TREPEV>

Esto ocurrirá, siempre y cuando todos los átomos enlazados al átomo central sean iguales entre sí, de lo contrario como se puede ver en la Figura 1.21, aun cuando las moléculas no posean electrones libres, la geometría molecular estará distorsionada respecto a la geometría del arreglo de dominios, ya que distintos átomos tienen nubes electrónicas de diferentes tamaños que se repelerán de forma diferente y provocarán que sean diferentes no sólo las longitudes de los enlaces sino también los ángulos de los mismos.

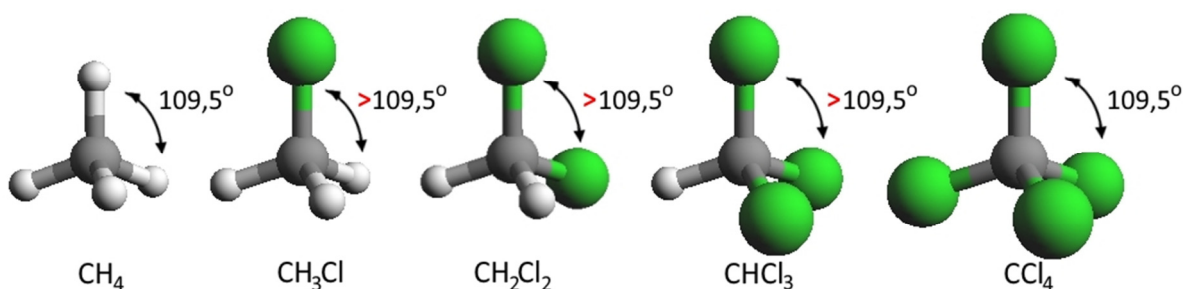


Figura 1.21. Geometría del metano CH₄ y halometanos.

Polaridad de moléculas

Hemos visto hasta ahora que un enlace covalente podía ser polar o no polar en función de la diferencia de electronegatividad de los átomos que lo forman. Pero más importante que eso es saber si la molécula como un todo es polar o no, ya que esto influirá en muchas de las propiedades del compuesto formado.

Vimos anteriormente que el momento dipolar era una magnitud vectorial, por lo tanto el momento dipolar de una molécula será la resultante de la suma de los vectores que encontramos en cada uno de los enlaces que la forman (Figura 1.22). Si la molécula tuviera un solo enlace, el momento dipolar de la molécula coincidiría con el momento dipolar del enlace.

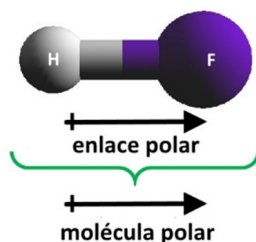


Figura 1.22. Momento dipolar de la molécula de HF.

Pero si la molécula tuviera más de un enlace, debemos considerar la sumatoria de los momentos de cada uno de los enlaces contemplando la forma espacial de la molécula, para lo cual tendremos que emplear la TRePEV.

Por ejemplo en la molécula de CO_2 tenemos dos enlaces polares C-O, al haber solamente dos dominios electrónicos alrededor del C se ubicarán formando un ángulo de 180° con el átomo de C, haciendo que la molécula sea lineal y dado que los vectores correspondientes a los enlaces tendrán la misma dirección pero sentidos opuestos y la misma magnitud, al sumarlos se cancelarán por lo que el momento dipolar de la molécula será nulo ($\mu=0$) (Figura 1.23).

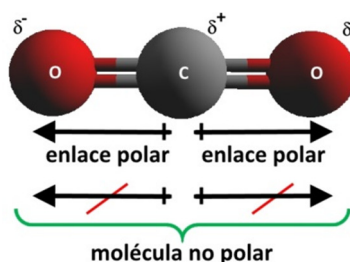


Figura 1.23. Momento dipolar de la molécula de CO_2 .

Sin embargo en el SO_2 , cuya fórmula es muy parecida a la del CO_2 , la situación es muy diferente. Al hacer la estructura de Lewis se puede ver que sobre el átomo de azufre tenemos 3 dominios electrónicos (dos enlazantes y un par libre), por lo tanto la geometría de los dominios será trigonal plana y la molécula será angular como vimos anteriormente, esto hará que al sumar los vectores correspondientes a sus enlaces, si bien ambos tendrán la misma magnitud, al no poseer la misma dirección no se cancelarán y nos quedará un vector neto distinto de cero, por lo que la molécula será polar ($\mu \neq 0$) (Figura 1.24).

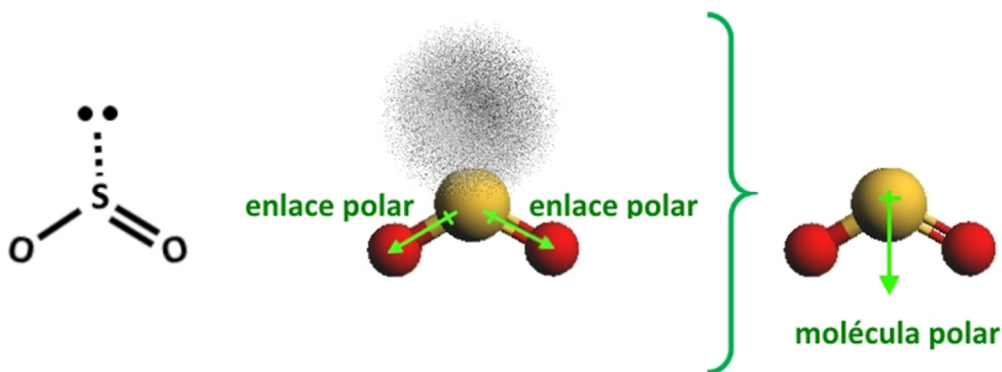


Figura 1.24. Momento dipolar de la molécula de SO_2 .

Podemos generalizar que si el átomo central está rodeado simétricamente (la molécula no tiene pares de electrones libres y todos los átomos que rodean al átomo central son iguales), los momentos se cancelarán y la molécula será no polar, como podemos ver en los ejemplos de la Figura 1.25.

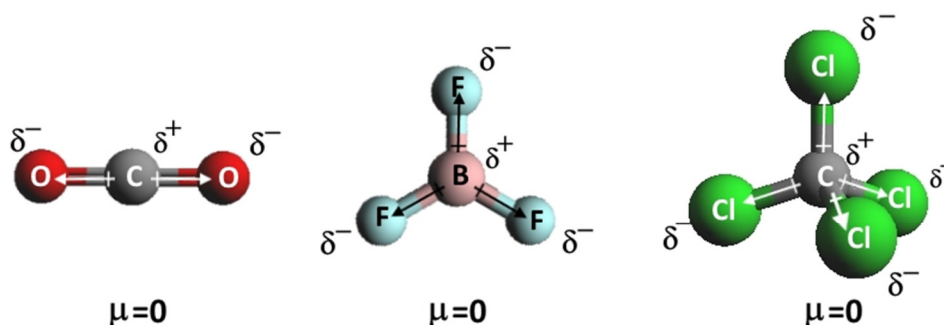


Figura 1.25. Momento dipolar de moléculas no-polares.

En el siguiente ejemplo (Figura 1.26) podemos ver que aún si la molécula no tuviera pares de electrones libres pero hubiera asimetría en sus enlaces, los vectores no se cancelarán y la molécula poseerá un momento dipolar neto.

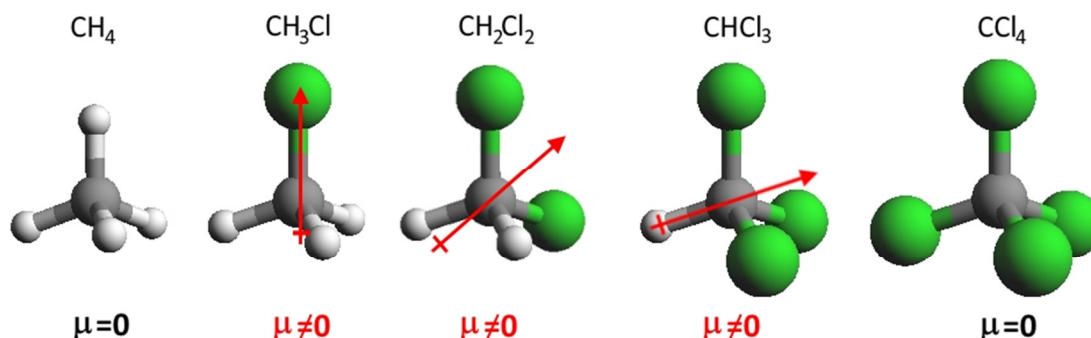


Figura 1.26. Momento dipolar de moléculas no-simétricas sin pares de electrones libres.

Resumiendo, para determinar si una molécula es polar o no, deberemos hacer su estructura de Lewis, para saber si tiene pares de electrones libres, luego deberemos aplicar la TRePEV para conocer su estructura espacial y poder saber si los vectores correspondientes a los momentos dipolares de sus enlaces se cancelan o no lo hacen.

Un caso importante de analizar nuevamente es la molécula de agua. Vimos anteriormente que tiene 4 densidades electrónicas alrededor del átomo de O, lo que hace que la distribución de dominios electrónicos sea tetraédrica, pero considerando la estructura molecular vemos que se trata de una molécula angular.

Debido a la diferencia de electronegatividad H-O los enlaces serán polares y dado que los vectores correspondientes a los momentos dipolares no tienen la misma dirección, éstos no se cancelarán y la molécula tendrá un momento dipolar neto dirigido hacia el átomo de oxígeno, reforzado además por la presencia de los pares de electrones libres en esa misma dirección (Figura 1.27).

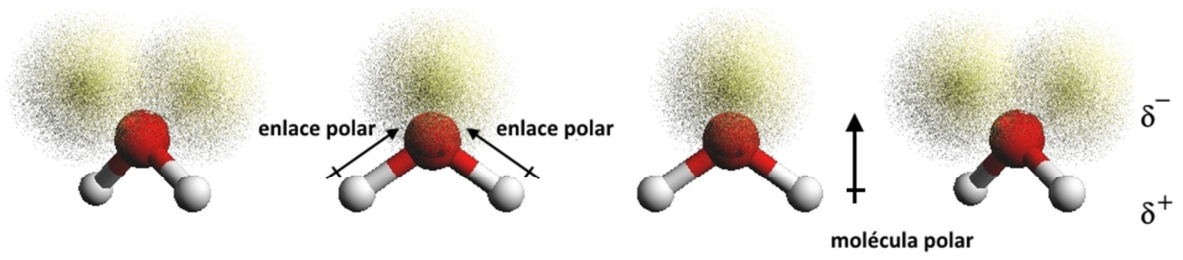


Figura 1.27. Momento dipolar de la molécula de agua.

Como veremos más adelante en este libro, muchas de las propiedades del agua se deben a la existencia de este momento dipolar.

CAPÍTULO 2

Fuerzas intermoleculares y Propiedades de líquidos puros

Estados de agregación y cambios de estado de la materia

Llamamos materia a todo aquello que tiene masa y ocupa lugar en el espacio, se la puede encontrar fundamentalmente en tres formas denominadas **estados de agregación**, que tienen propiedades diferentes.

Estado sólido: se caracteriza por poseer volumen y forma propia. Desde el punto de vista molecular, en este estado las moléculas se encuentran muy próximas entre sí y con muy poca libertad de movimiento, solamente pueden vibrar. En este estado la materia no fluye ni difunde.

Estado líquido: en este estado la materia tiene volumen propio, pero adopta la forma del recipiente que la contiene. Las moléculas también se encuentran relativamente cerca entre sí, pero tienen más libertad de movimiento que en el sólido. Tiene la propiedad de fluir, pero difunde lentamente.

Estado gaseoso: podemos caracterizarlo porque no posee ni forma ni volumen propio, la materia adopta la forma y volumen del recipiente que la contiene. Las moléculas, si se compara con los otros estados, se encuentran muy separadas entre sí y se mueven a grandes velocidades. Los gases pueden fluir y difundir con facilidad. A diferencia de los dos estados anteriores, que poseían volumen propio y por lo tanto eran prácticamente incompresibles, los gases pueden ser comprimidos.

Otro estado de agregación en que se puede encontrar a la materia es el **plasma**, que se trata de un gas en estado ionizado, por lo que lo encontramos como aniones y cationes y se caracteriza por alta conductividad eléctrica.

La materia puede sufrir cambios entre los estados mencionados que se denominan **cambios de estado**, cada uno de éstos tiene un nombre diferente como se puede ver en la Figura 2.1.

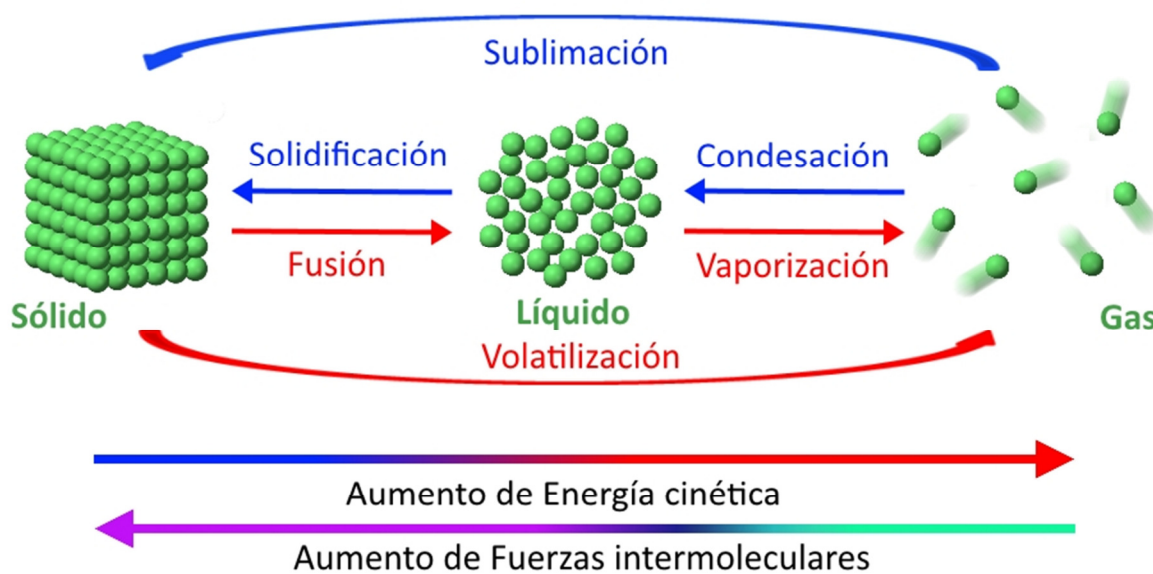


Figura 2.1. Cambios de estado de la materia.

Evaporación: Cuando el proceso de vaporización ocurre desde la superficie del líquido se denomina *evaporación* y aumenta a medida que aumenta la temperatura. Cuando se alcanza el punto de ebullición este fenómeno ocurre desde todo el seno del líquido, lo que se evidencia por la formación de burbujas de vapor y se dice que el líquido se encuentra en ebullición; este proceso que ocurre en todo el seno del líquido se denomina *vaporización*.

El estado de agregación en el que se encuentre una sustancia dependerá de dos entidades antagónicas:

- Energía cinética de las partículas. La energía cinética depende de la velocidad de movimiento de las partículas y es proporcional a la temperatura.
- Fuerzas intermoleculares

Fuerzas intermoleculares

La fuerza intermolecular es la fuerza que actúa entre átomos de moléculas diferentes, es decir, es la fuerza que mantiene unidas a dos moléculas (Figura 2.2). Si bien estas fuerzas son más débiles que las fuerzas intramoleculares (fuerza que posibilita la unión química entre dos átomos), son lo suficientemente fuertes como para influir en propiedades macroscópicas como la presión de vapor, el punto de ebullición, la viscosidad, entre otras.

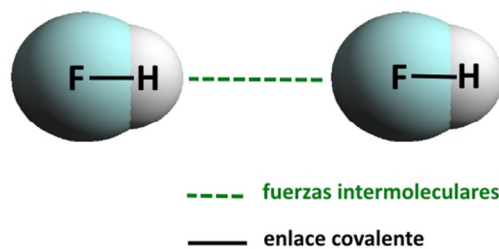


Figura 2.2. Fuerza intermolecular y enlace químico.

Existen 4 tipos de fuerzas intermoleculares diferentes que se describen a continuación.

Interacción ion-dipolo

La interacción ion-dipolo es una interacción electrostática entre un ion y una molécula polar. Se presentan fundamentalmente en soluciones de compuestos iónicos disueltos en solventes polares. Los cationes atraerán a las moléculas del solvente por la parte negativa de la molécula y los aniones lo harán por la parte positiva (Figura 2.3). Son las responsables de la formación del solvato (como veremos en el capítulo 5) en las soluciones de compuestos electrovalentes.

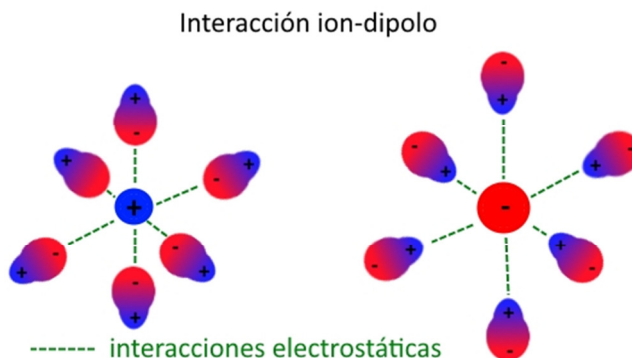


Figura 2.3. Interacción ion-dipolo.

Interacción dipolo-dipolo

Estas interacciones son interacciones electrostáticas que se producen entre las densidades electrónicas (positivas o negativas) de moléculas polares. Pueden ser atractivas o repulsivas, ya que se pueden producir entre cargas de distinto o del mismo signo (Figura 2.4).

Cuanto más polar sea la molécula, mayor será la magnitud de estas fuerzas. En moléculas pequeñas tienen mayor intensidad debido a que éstas tienen mayor facilidad de lograr contacto superficial que las moléculas grandes. En moléculas con masa molecular semejante, pero diferente distribución de átomos en la molécula, la magnitud de estas fuerzas dependerá del momento dipolar de la molécula. La Tabla 2.1 muestra para diferentes moléculas que a mayor

momento dipolar, mayor fuerza intermolecular dipolo-dipolo y por ende mayor será el punto de ebullición de la sustancia. Esto significa que a mayor fuerza intermolecular, mayor es la energía que hay que entregar para separar a las moléculas en estado líquido y por ende es mayor la temperatura necesaria para pasar las moléculas del estado líquido al gaseoso.

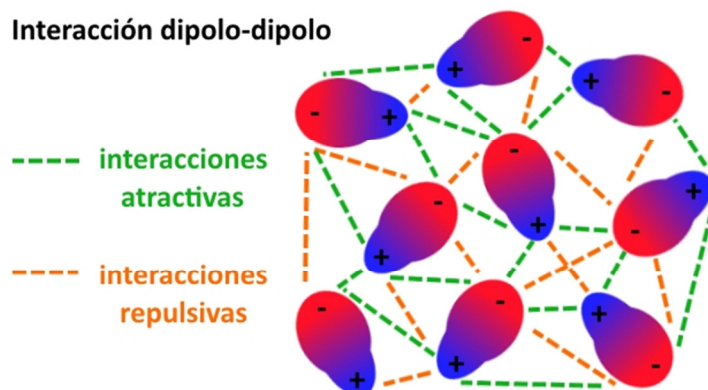


Figura 2.4. Interacción dipolo-dipolo.

Tabla 2.1. Momento dipolar y punto de ebullición normal de moléculas orgánicas de masa molecular semejante.

Compuesto	PMR (Peso molecular relativo)	Momento dipolar μ (D)	Punto de ebullición normal ($^{\circ}\text{C}$)
Propano (C_3H_8)	44	0,1	-42
Dimetiléter ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	46	1,3	-25
Cloruro de metilo (CH_3Cl)	50	1,9	-24
Acetaldehído (CH_3CHO)	44	2,7	21
Acetonitrilo (CH_3CN)	41	3,9	82

Fuerzas de dispersión de London

Este tipo de fuerzas intermoleculares se producirá en todo tipo de moléculas (polares y no polares). Se produce entre dipolos instantáneos que se generan por la deformación de la nube electrónica de una molécula.

Consideremos una molécula de Br_2 , si hacemos la estructura de Lewis de ese compuesto veremos que, por tener los dos átomos de Br la misma electronegatividad, los electrones no serán atraídos con preferencia por ninguno de los dos átomos, por lo que la nube electrónica estará distribuida en forma más o menos uniforme alrededor de los núcleos y la molécula será no polar debido a que no habrá asimetría de cargas.

Si tenemos en cuenta que los electrones se encuentran en movimiento, la nube electrónica no será algo estático y en algún instante de tiempo puede ser que aparezca una asimetría en la distribución de los electrones alrededor de los núcleos, haciendo que haya una acumulación de carga negativa en una zona de la molécula y en consecuencia, de carga positiva en otra zona, generándose lo que llamaremos **dipolo instantáneo** (Figura 2.5).

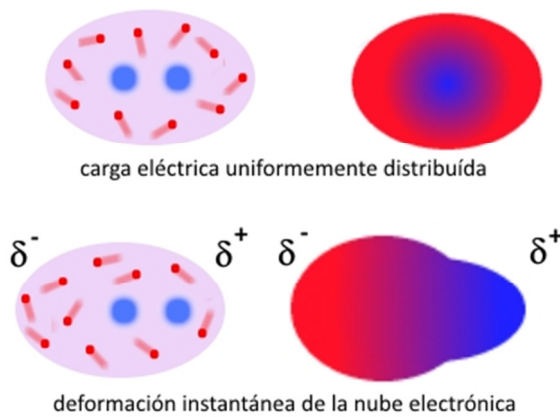


Figura 2.5. Formación de un dipolo instantáneo.

Este dipolo generado podrá interactuar con otros de las mismas características generados en moléculas cercanas. A este tipo de interacción, provocadas por la dispersión de la carga electrónica se la llama **fuerzas de dispersión de London**.

La densidad de carga positiva o negativa de un dipolo (permanente o instantáneo) puede atraer o repeler la nube electrónica de una molécula cercana induciendo la aparición de un dipolo en esta molécula, al que llamaremos **dipolo inducido** (Figura 2.6).

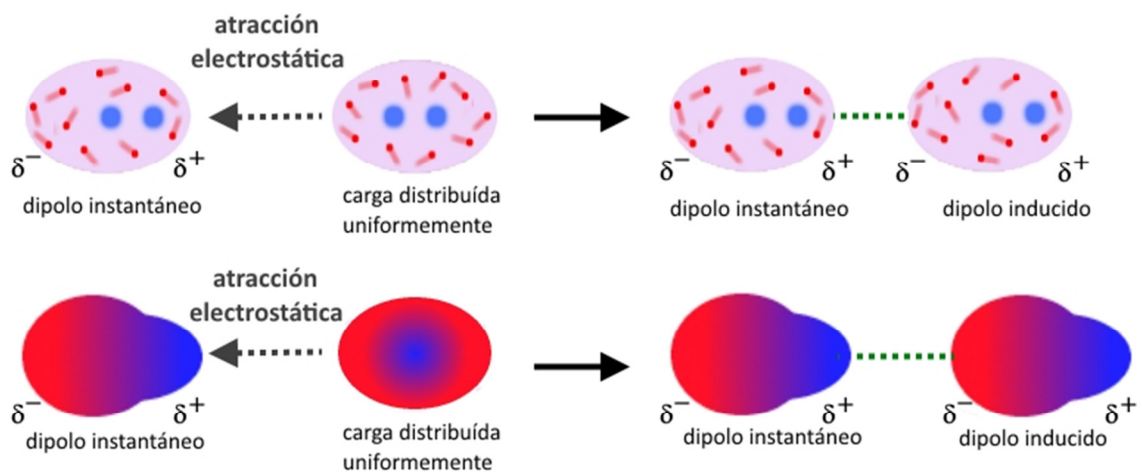


Figura 2.6. Formación de un dipolo inducido.

Por lo visto anteriormente las interacciones de London se pueden dar entre dipolos instantáneos o entre dipolos instantáneos y dipolos inducidos.

Por ser fuerzas de tipo electrostáticas, su magnitud aumentará con la intensidad del momento dipolar de la molécula y éste a su vez con el tamaño de la molécula y con la capacidad de deformarse que tenga la nube electrónica, lo que se conoce como **polarizabilidad**.

Cuanto mayor sea el peso molecular de una molécula, tendrá mayor cantidad de electrones, por lo que su nube electrónica será mayor y por lo tanto más polarizable, favoreciendo la formación de dipolos instantáneos de mayor magnitud. A su vez en una molécula

más grande la separación de cargas será mayor, lo que aumentará el momento dipolar. La Tabla 2.2 muestra tanto para los gases halógenos como los nobles que al aumentar el PMR, el átomo/molécula es más grande, más polarizable y por ende presenta mayor fuerza de dispersión de London, que necesita mayor energía para la disociación del enlace durante el pasaje de líquido a gas. Por esta razón es mayor el punto de ebullición normal. La intensidad de las fuerzas de London hace que el F_2 y el Cl_2 sean gases, el Br_2 líquido y el I_2 sólidos a temperatura ambiente de $20^\circ C$.

Tabla 2.2. Relación entre masa molecular y punto de ebullición para diferentes moléculas no-polares.

Halógeno	PMR	P.eb($^\circ C$)*	Gasnoble	PMR	P.eb($^\circ C$)*
F_2	38	-188	He	4	-268
Cl_2	71	-35	Ne	20	-246
Br_2	160	59	Ar	40	-186
I_2	254	184	Kr	84	-152
			Xe	131	-107

* P.eb: punto de ebullición normal.

Por tratarse de fuerzas que se generan en dipolos instantáneos, es esperable que su magnitud sea menor que la de las interacciones dipolo-dipolo que se da entre dipolos permanentes. Sin embargo en moléculas grandes la magnitud de estas interacciones puede ser mayor que la correspondiente a las interacciones dipolo-dipolo.

Fuerzas de van der Waals: Dentro de este nombre se agrupa a las interacciones dipolo-dipolo y a las fuerzas de dispersión de London.

Interacción puente de hidrógeno

Es un tipo de interacción electrostática que se produce entre un átomo de hidrógeno unido covalentemente a un átomo muy electronegativo, y otro átomo muy electronegativo presente en la misma u otra molécula.

Cuando un átomo de H está unido covalentemente a otro átomo con alta electronegatividad (ej.: F, N, O) los electrones del enlace serán atraídos por este último, haciendo que quede una densidad de carga positiva sobre el átomo de H que le permitirá ser atraído por los pares de electrones libres de otro átomo electronegativo de otra molécula (Figura 2.7).

Este tipo de interacción atractiva es muy fuerte comparada con las que hemos visto previamente.

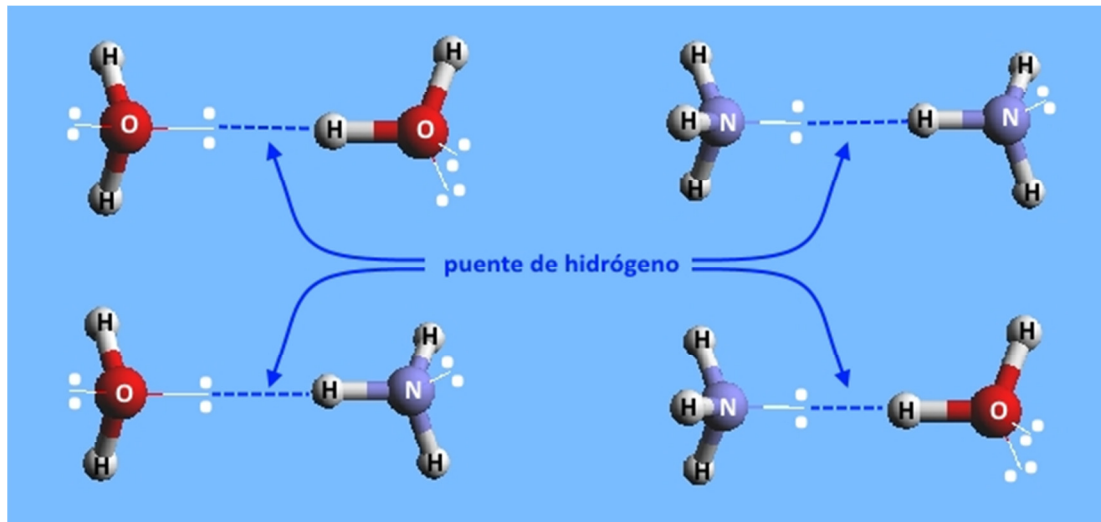


Figura 2.7. Interacción Puente-Hidrógeno.

La presencia de los puentes de hidrógeno permite explicar algunas propiedades del agua, como sus altos puntos de fusión y ebullición o la estructura ordenada del agua sólida (hielo) donde cada molécula de agua puede interactuar con otras cuatro; con dos por medio de los dos átomos de hidrógeno y con otras dos por medio de los dos pares de electrones libres del átomo de O (Figura 2.8). Esta interacción permite formar una estructura tridimensional cristalina muy rígida que le otorga dureza al hielo.

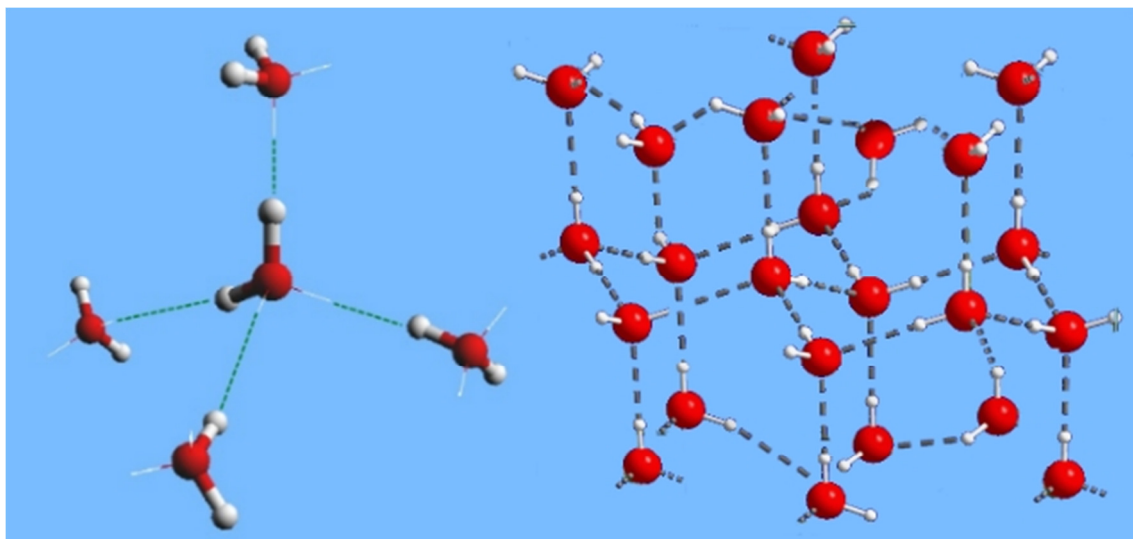


Figura 2.8. Puente-Hidrógeno del agua.

Los puentes de hidrógeno también juegan un papel importante en el mantenimiento de la estructura de las proteínas. Las proteínas son biomoléculas que desempeñan un papel fundamental para la vida, siendo imprescindibles para el crecimiento del organismo. Realizan una enorme cantidad de diferentes funciones: acción contráctil en músculo (actina y miosina), acción enzimática (peptidasas, amilasas, lipasas), función estructural (colágeno), inmunológica (anticuerpos), protectora o defensiva (trombina y fibrinógeno), entre otras.

Si bien la estructura primaria de la proteína, unión de aminoácidos para formar una cadena lineal, se produce por uniones covalentes; en el mantenimiento de la estructura secundaria (plegamiento regular local entre residuos aminoacídicos cercanos de la cadena polipeptídica), terciaria (distribución tridimensional de la cadena) y cuaternaria (unión de subunidades en proteínas oligoméricas) tienen un rol fundamental los puentes de hidrógeno formando uniones intracatenarias e intercatenarias que le dan estabilidad a la molécula.

En la Figura 2.9 se puede apreciar la estructura terciaria de la ubiquitina, una proteína reguladora encontrada en la mayoría de los organismos eucariotas. En la misma imagen se pueden ver zonas correspondientes a dos posibles estructuras secundarias: hélice α (en azul) y lámina plegada β (en verde).

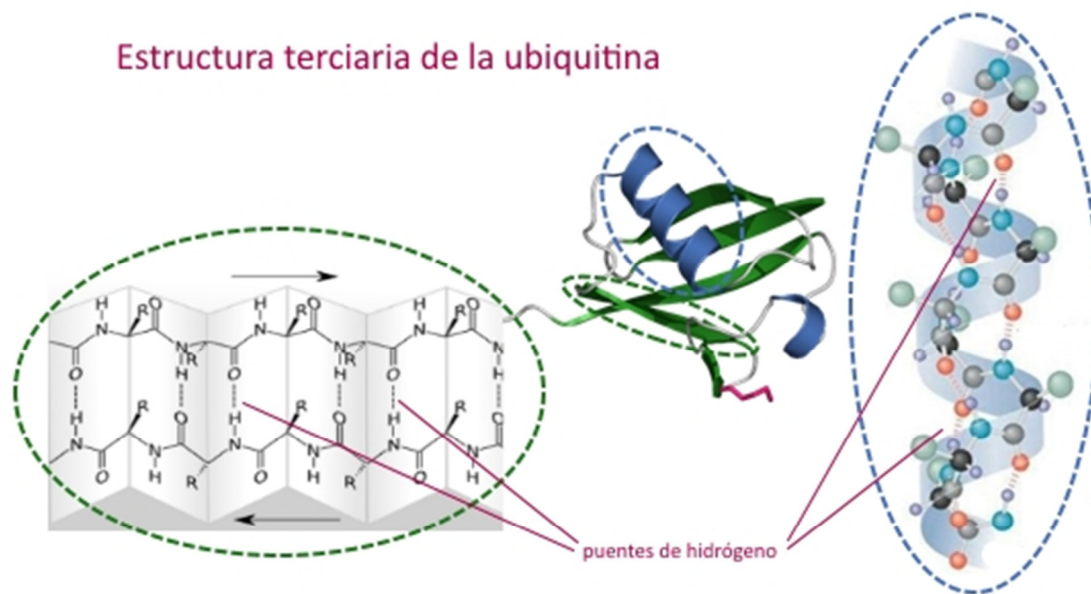


Figura 2.9. Estructura secundaria y terciaria de la ubiquitina.

También podemos encontrarlos enlaces puente hidrógeno en el ADN (ácido desoxirribonucleico) donde cumple un papel fundamental en su estructura. El ADN es una molécula que contiene las instrucciones genéticas usadas en el desarrollo y funcionamiento de todos los organismos vivos conocidos y algunos virus, y es responsable de su transmisión hereditaria. La función principal de la molécula de ADN es el almacenamiento a largo plazo de información, lleva asociado el código para la construcción de otros componentes de las células. La información genética se transcribe en moléculas de ácido ribonucleico (ARN) que luego dará origen a una proteína específica en un proceso bioquímico denominado traducción.

El ADN es una doble hélice formada por dos cadenas polinucleotídicas con las bases dirigidas hacia el centro, perpendiculares al eje de la molécula (como los peldaños de una escalera caracol) y las unidades azúcar-fosfato a lo largo de los lados de la hélice (como las barandas de la escalera) (Figura 2.10). El ADN está formado por cuatro tipos de bases diferentes, adenina (A), timina (T), guanina (G) y citosina (C). La unión entre estas bases no es al azar, sino que depende de la posibilidad que tengan de formar puentes de hidró-

geno cuando se enfrenten. Su fórmula molecular establece que la adenina se puede unir a la timina, por medio de 2 puentes de hidrógeno y que la citosina lo puede hacer con la guanina por medio de tres, haciendo que esta última unión sea más fuerte.

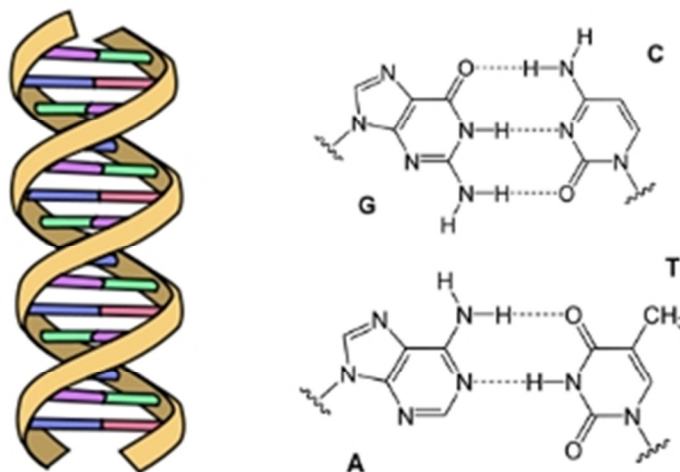


Figura 2.10. Estructura del ADN.

Fuerzas intermoleculares y propiedades macroscópicas

Si bien las fuerzas intermoleculares se explican a nivel molecular (microscópico) su existencia trae consecuencias a nivel de las propiedades macroscópicas de las sustancias como viscosidad, solubilidad, presión de vapor, entre otras.


Viscosidad

La viscosidad de una sustancia está relacionada con su resistencia a fluir. Esta resistencia está dada por la facilidad con la que las moléculas se mueven unas respecto de otras y es ahí donde intervienen las fuerzas intermoleculares, cuanto mayor sean estas fuerzas, más atraídas estarán las moléculas entre sí, mayor será la resistencia a fluir y por ende mayor será la viscosidad del líquido.

En la Tabla 2.3 se muestra la variación de la viscosidad de diferentes hidrocarburos con el aumento del tamaño de la molécula. Por tratarse de compuestos no-polares, el único tipo de fuerzas intermoleculares que presentan son fuerzas de London, que como recordamos aumentan con el tamaño de la molécula, haciendo que la viscosidad aumente a medida que lo hace el peso molecular.

Por otro lado, un aumento de la temperatura hará que aumente la agitación molecular, dificultando la interacción entre las moléculas provocando la disminución de la viscosidad.

Tabla 2.3. Relación entre masa molecular y viscosidad para diferentes moléculas no-polares.

Compuesto	Fórmula	Viscosidad (kg / m x s)	
Hexano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$3,26 \times 10^{-4}$	
Heptano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$4,09 \times 10^{-4}$	
Octano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$5,42 \times 10^{-4}$	
Nonano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$7,11 \times 10^{-4}$	
Decano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$14,2 \times 10^{-4}$	

Solubilidad

Veremos más adelante en detalle (capítulo 5) que la solubilidad es una propiedad de la solución, que está formada por soluto(componente minoritario) que se disuelve en el solvente (componente mayoritario), y que depende, entre otros factores, de la naturaleza de los mismos. La solubilidad de un soluto en un determinado solvente se verá favorecida por las interacciones entre ambos. Si consideramos por ejemplo la disolución de etanol en agua (Figura 2.11), ambos compuestos tienen posibilidad de formar interacciones de London, dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno, lo que permite explicar la alta solubilidad mutua que presentan.

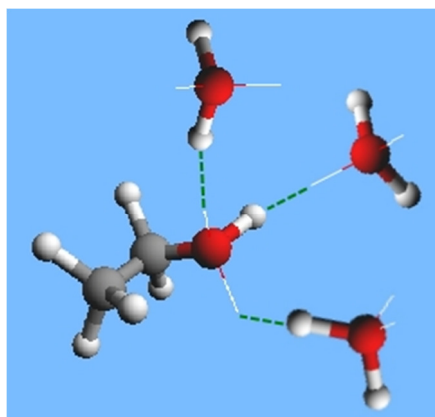


Figura 2.11. Interacción etanol (modelo gris)-agua (modelo rojo).

Algo similar ocurre cuando consideramos la solubilidad de solutos iónicos en agua, como veremos más adelante, las interacciones ion-dipolo están involucradas en la formación del solvato que es una especie de estructura que se forma entre el soluto y el solvente en una solución y permiten justificar la alta solubilidad de compuestos electrovalentes en solventes polares (Figura 2.12).

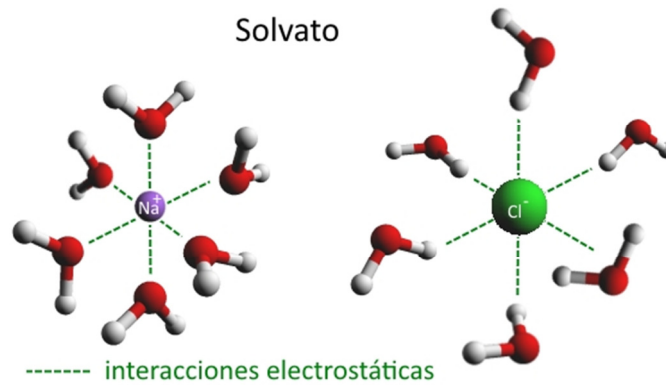


Figura 2.12. Formación de solvatos. Interacción ion-dipolo con el agua (hidrato).

Estado de agregación

Mencionamos anteriormente que el estado de agregación en que se encuentre una sustancia depende de dos factores contrapuestos: las fuerzas intermoleculares y la energía cinética de las partículas.

Pasar del estado sólido, en el que las moléculas están muy próximas entre sí y con su movimiento restringido solamente a vibración, al estado líquido en el que las moléculas se pueden mover unas respecto a otras, dependerá de que la energía cinética proporcionada sea suficiente para contrarrestar o vencer las atracciones debidas a las fuerzas intermoleculares. Algo similar ocurrirá en el pasaje del estado líquido al gaseoso, el cual implicará además separar las moléculas entre sí, por lo que se deberán vencer las atracciones que las mantienen unidas.

Energía del cambio de estado

La relación entre la energía necesaria para el cambio de estado y la temperatura se puede observar en la Figura 2.13. Se puede apreciar que hace falta suministrar mayor cantidad de calor para vaporizar una cierta cantidad de agua (línea naranja) que para fundirla (línea verde).

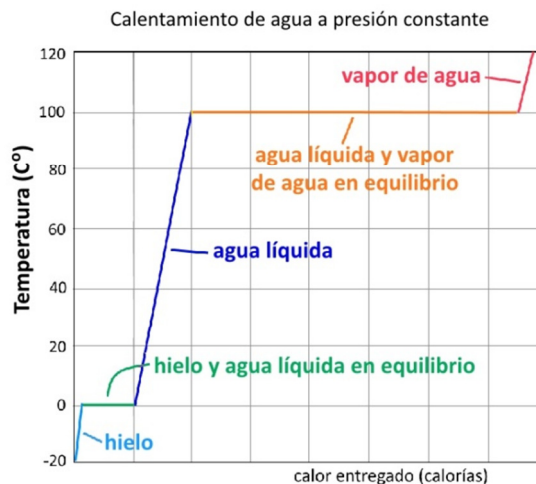


Figura 2.13. Relación entre energía y temperatura para el cambio de estado.

El ΔH de un proceso es la cantidad de calor intercambiada (absorbida o cedida) a presión constante durante dicho proceso, concepto que veremos en detalle en el capítulo 4. Si analizamos la Figura 2.14, en el que se muestran los ΔH de fusión y vaporización de distintos compuestos, podemos observar que para todas las sustancias el ΔH de vaporización es mayor que el de fusión. Como mencionamos anteriormente esto se debe a que será necesario aplicar más energía en la vaporización debido a que habrá que vencer las fuerzas intermoleculares para lograr la separación de las moléculas.

También se puede observar que la sustancia que tiene menor ΔH de vaporización es el butano, esto se debe a que por ser una sustancia no-polar, solamente presentará fuerzas de dispersión de London. La acetona, si bien tiene un peso molecular similar, lo que permitiría inferir que los tamaños de ambas moléculas y por lo tanto sus polarizabilidades serán similares, tiene un ΔH de vaporización mayor ya que además de las fuerzas de dispersión de London tendrá interacciones dipolo-dipolo. Por otro lado el agua es una molécula más pequeña que las anteriores, sin embargo además de la posibilidad de tener fuerzas de London y dipolo-dipolo tiene la capacidad de formar puentes de hidrógeno, lo que justifica su mayor valor de ΔH de vaporización. Por último podemos mencionar que el alto valor de ΔH de vaporización observado en el mercurio está relacionado con el alto carácter metálico de dicho elemento y a la fuerza del enlace metálico.

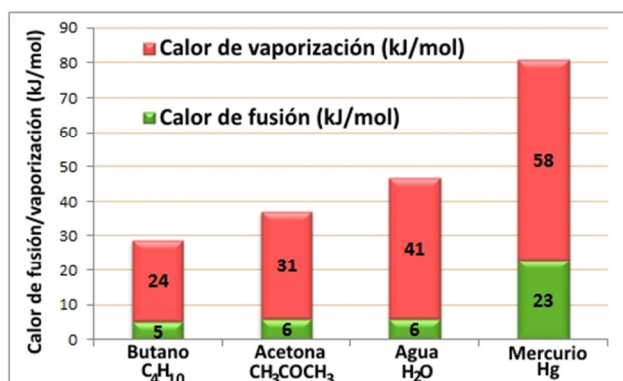


Figura 2.14. Calor de fusión/vaporización de diferentes sustancias.

En este punto es interesante analizar el gráfico de la Figura 2.15, en el mismo se muestran los puntos de ebullición normales (PEN) de diferentes sustancias. Unidos por línea verde se encuentran los puntos de ebullición de los hidruros de los elementos del grupo IV, haciendo sus estructuras de Lewis y recordando la TRePEV se puede ver que se trata de sustancias no polares; mientras que unidos por línea naranja encontramos los correspondientes a los hidruros de los elementos del grupo VI que podemos verificar de la misma forma son compuestos polares.

En el grupo de abajo se puede observar que los puntos de ebullición aumentan a medida que lo hacen los pesos moleculares, lo que es esperable ya que con éstos aumenta el tamaño de la molécula y por lo tanto su polarizabilidad, haciendo que aumente la magnitud de las fuerzas de dispersión de London, que son las únicas fuerzas intermoleculares que intervienen en estas sustancias.

Si comparamos cada hidruro del grupo IV con el correspondiente al de su mismo período pero del grupo VI, podremos observar que los primeros se encuentran todos por debajo de los del grupo VI. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que, los pesos moleculares son muy parecidos al correspondiente hidruro que comparte período, pero en los compuestos del grupo VI (polares) además de las fuerzas de London, de similar magnitud, tendremos fuerzas dipolo-dipolo que justifican esa diferencia. En ambos grupos, el punto de ebullición aumenta con la masa molecular debido a las fuerzas de London presente en ambos grupos de moléculas. Siguiendo este razonamiento, sería esperable que el agua fuera la sustancia con el menor punto de ebullición de esta serie, sin embargo puede observarse que sucede todo lo contrario. El motivo de esta anomalía en su comportamiento está relacionado con la capacidad que tiene de formar puentes de hidrógeno entre sus moléculas, además de las interacciones de London y dipolo-dipolo. Dado que la magnitud de este tipo de interacción es grande respecto a las otras, se produce un marcado aumento en su punto de ebullición normal que puede observarse en el gráfico. El punto de ebullición del agua en 100°C hace que la misma sea líquida a temperatura ambiente (20°C), lo cual es vital para el desarrollo de la vida en el planeta.

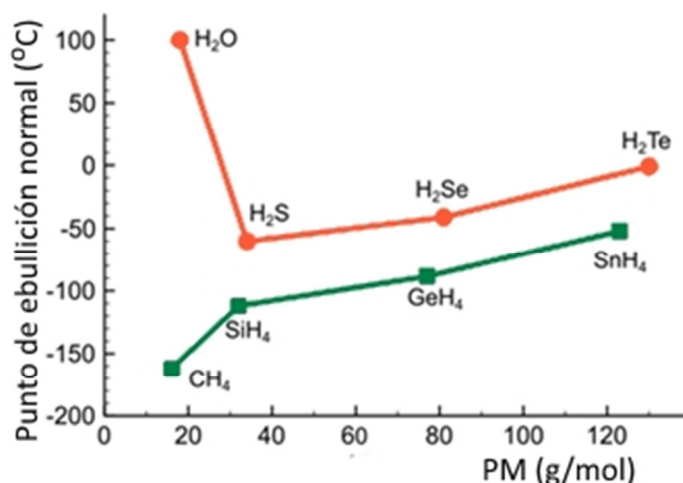
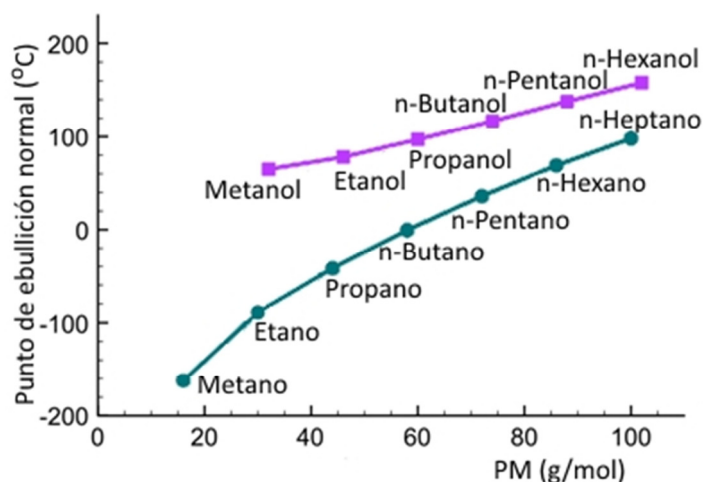


Figura 2.15. Relación entre peso molecular (PM) y punto de ebullición normal, de diferentes sustancias.

Ejercicio de aplicación

En base al siguiente gráfico justifique:

- La diferencia entre los puntos de ebullición de los hidrocarburos (representados en verde)
- Lo mismo para los alcoholes (representados en violeta).
- La razón por la cual la línea que une los alcoholes se encuentra por encima de la correspondiente a los hidrocarburos.



Sdp-H-Bruecke-Alkanole“ vonRoland.chem - EigenesWerk. Lizenziertunter CC0 über Wikimedia Commons - <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sdp-H-Bruecke-Alkanole.svg#/media/File:Sdp-H-Bruecke-Alkanole.svg>

Podemos explicar este gráfico de forma similar al anterior:

- En la parte inferior encontramos una serie de hidrocarburos (compuestos orgánicos formados por carbono e hidrógeno), cuya cantidad de átomos de carbono va creciendo en forma gradual desde el metano (CH_4) hasta el n-heptano (C_7H_{16}). En todos los casos se trata de moléculas no-polares, por lo que las únicas fuerzas intermoleculares intervinientes son las fuerzas de London y se puede observar cómo al aumentar el tamaño de la molécula aumenta su punto de ebullición normal. Esto sucede debido a que las moléculas serán más polarizables, por lo que habrá más facilidad para que se deformen sus nubes electrónicas y formen dipolos instantáneos y además por tratarse de moléculas más grandes, en la formación de esos dipolos habrá más cantidad de carga puesta en juego y la distancia entre estas será mayor, por lo que la magnitud de esos dipolos instantáneos será también mayor.
- En la curva superior encontramos una serie de alcoholes (compuestos orgánicos con un grupo hidroxilo $-\text{OH}$), cuyo número de átomos de carbono se va incrementando progresivamente desde el metanol (CH_3OH) hasta el n-hexanol ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$). La presencia del grupo hidroxilo le otorga polaridad a la molécula. El aumento del punto de ebullición con el peso molecular, podemos justificarlo de la misma forma que en el inciso anterior por la presencia de las interacciones de London, cuya magnitud aumenta con el tamaño de la molécula.
- Como mencionamos anteriormente, en los alcoholes, además de fuerzas de London encontramos interacciones dipolo-dipolo y puente hidrógeno, lo que hace que los compuestos de esta serie tengan mayores puntos de ebullición que hidrocarburos de peso molecular similar.

Presión de vapor

Si colocamos un líquido en un recipiente en el que hemos realizado vacío, veremos que el líquido comienza a evaporarse y comienzan a aparecer moléculas de la sustancia en el vapor. Estas moléculas ejercerán cierta presión que irá aumentando a medida que aparezcan más moléculas en el vapor.

A partir del momento en que haya moléculas de vapor, éstas comenzarán a condensar y volver al líquido, llegará un momento en que la velocidad de evaporación será igual a la velocidad de condensación y podremos decir que el líquido se encuentra en equilibrio con su vapor. A partir de ese instante la cantidad de moléculas presentes en el vapor no cambiará y por lo tanto tampoco lo hará la presión que ejerzan, a esa presión la llamaremos **Presión de vapor** del líquido, a la temperatura de trabajo (Figura 2.16).

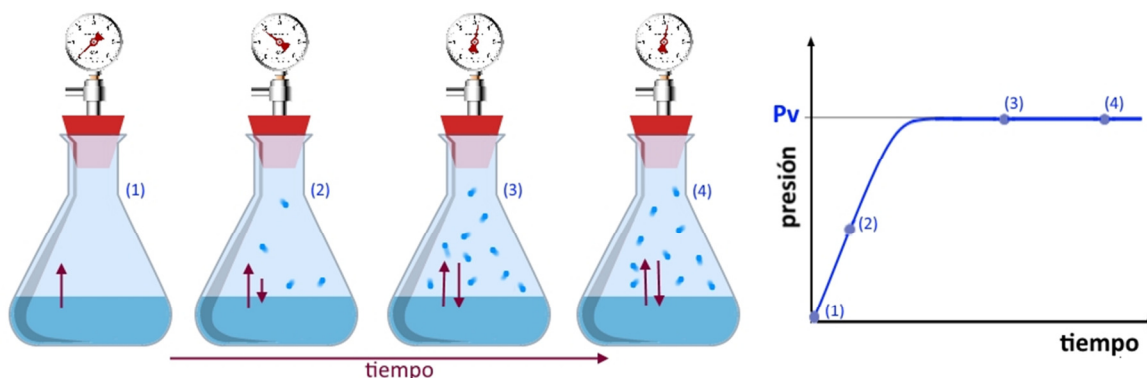


Figura 2.16. Presión de vapor de un líquido.

La presión de un sistema puede medirse en mmHg, torr, atmósferas o bar, entre otras unidades de presión. La equivalencia entre ellas es la siguiente:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 1,013 \text{ bar}$$

En la Figura 2.17 se muestra la **distribución de energía** de las moléculas de una sustancia (gráfico de la izquierda). Se puede apreciar que no todas las moléculas tienen la misma energía, con baja y alta energía hay una fracción baja de moléculas, mientras que con una energía intermedia hay mayor proporción de moléculas (zona alrededor del máximo de la curva).

No todas las moléculas del líquido pueden escaparse al vapor, sino solamente aquellas que tengan una energía suficiente como para vencer las fuerzas intermoleculares, a esa energía la llamaremos **energía de escape**. El área bajo la curva, a energías mayores que la energía de escape, representa la cantidad de moléculas que superan dicha energía y que por lo tanto podrán pasar al vapor y corresponde al área sombreada de celeste.

Si se aumenta la temperatura del recipiente se logra aumentar la energía cinética de todas las moléculas, provocando un corrimiento de la curva a la derecha (línea roja-gráfico del centro), con lo que lograríamos que aumente la cantidad de moléculas que pueden superar la energía de escape. Este aumento trae como consecuencia una mayor cantidad de moléculas en la fase vapor y por lo tanto un aumento de la presión ejercida por éstas (gráfico de la derecha). Podemos concluir que la presión de vapor aumentará con la temperatura.

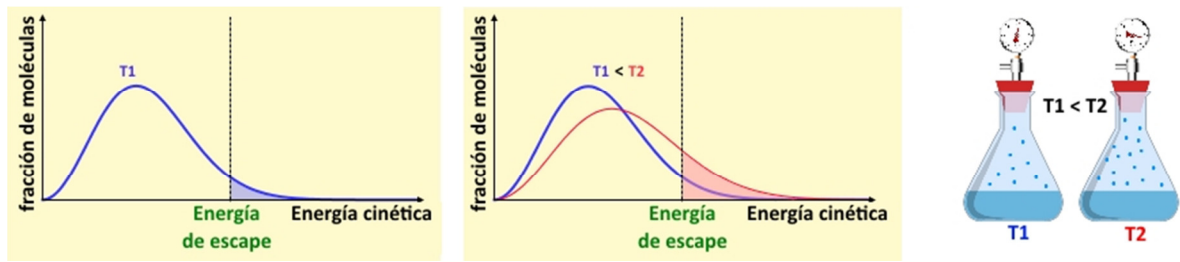


Figura 2.17. Distribución de energía cinética de las moléculas de una sustancia a diferentes temperaturas.

Por lo tanto podemos definir la **Presión de vapor** como la *presión que ejercen las moléculas de un vapor, en equilibrio con su líquido, a una determinada temperatura.*

Por otro lado podemos ver que la presión de vapor dependerá de cada líquido, ya que para que las moléculas puedan escaparse del líquido deberán vencer las fuerzas intermoleculares que las mantienen unidas y éstas dependen de la naturaleza de cada sustancia.

Si consideramos el agua y el etanol, ambos compuestos son polares y además tienen capacidad de formar puentes de hidrógeno, sin embargo el agua tiene capacidad de formar mayor cantidad por molécula (hasta cuatro) lo que hace que las interacciones sean mayores y que no sea tan volátil como el etanol, lo que se puede evidenciar en una menor presión de vapor a una misma temperatura (Figura 2.18).

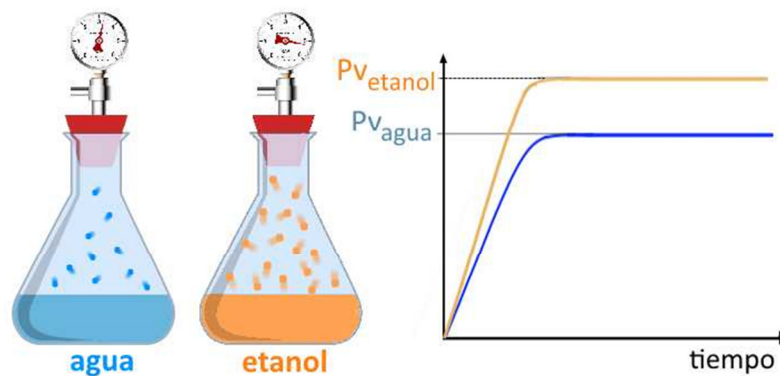


Figura 2.18. Comparación de la presión de vapor del agua y etanol.

La Figura 2.19 muestra cómo varía la presión de vapor de una sustancia con la temperatura y la curva obtenida se denomina **curva de presión de vapor**. Las curvas del gráfico indican las condiciones (Pv-T) en las cuales cada líquido está en equilibrio con su vapor.

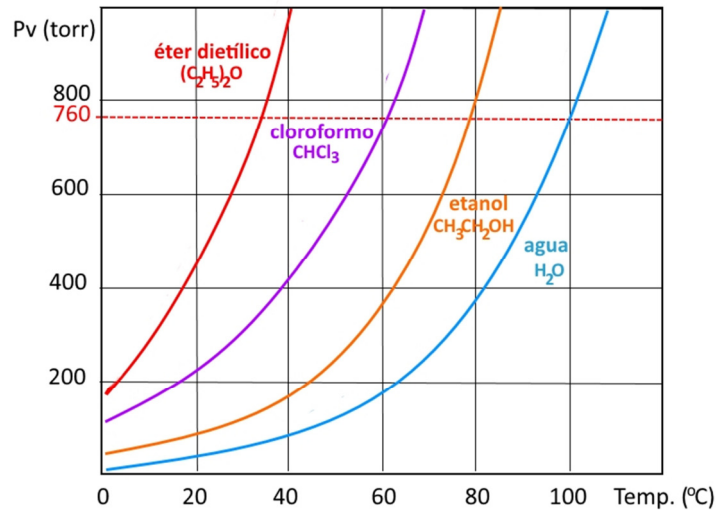


Figura 2.19. Curvas de presión de vapor para diferentes sustancias.

Podemos decir que un líquido entra en ebullición cuando su presión de vapor alcanza la presión externa, por lo tanto la curva de presión de vapor muestra los puntos de ebullición de una sustancia a diferentes presiones. La primera conclusión que podemos obtener es que un líquido tendrá infinitos puntos de ebullición.

Dado que habitualmente los procesos se llevan a cabo a la presión atmosférica normal (760 mmHg), el punto de ebullición a esta presión se lo denomina **Punto de ebullición normal**. En el gráfico se puede observar que los puntos de ebullición normales para las sustancias consideradas serán 34,6, 61,2, 78,3 y 100 °C para el éter dietílico, cloroformo, etanol y agua, respectivamente.

Diagrama de fases de una sustancia

Como vimos en la Figura 2.19, la curva de presión de vapor muestra los puntos de equilibrio entre el líquido y el vapor de una sustancia, ese gráfico constituye una parte del diagrama de fases de una sustancia.

El **diagrama de fases** es un gráfico en el que se muestran los puntos de equilibrio entre los distintos estados de agregación de una sustancia para distintas condiciones de presión y temperatura (Figura 2.20).

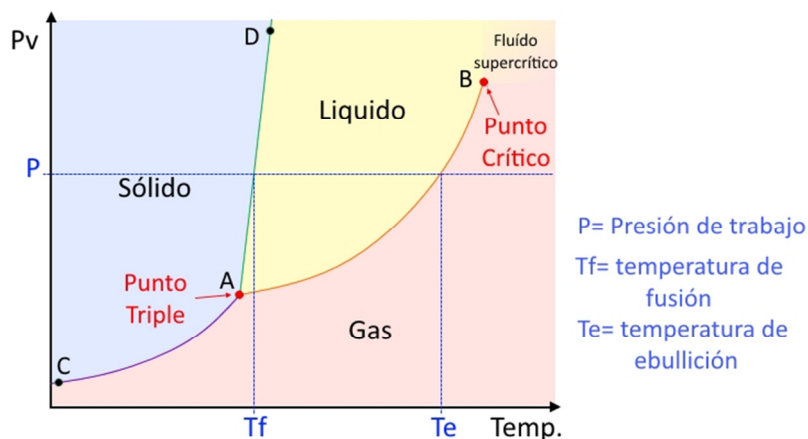


Figura 2.20. Diagrama de fases.

Se pueden distinguir tres zonas diferenciadas, la del sólido (celeste), el líquido (amarillo) y el gas (rosa), separadas por líneas o curvas que representan los correspondientes equilibrios entre estas fases.

La línea A-B, correspondiente al equilibrio líquido-vapor se extiende desde el **punto triple** donde coexisten en equilibrio los tres estados de agregación, hasta el **punto crítico** a partir del cual no se puede distinguir el líquido del vapor. Esta línea representa los puntos de ebullición de la sustancia a las distintas presiones.

A presiones y temperaturas superiores a las correspondientes al punto crítico (**Presión y temperatura crítica**) se habla de **fluido supercrítico**.

Diferencia gas-vapor. En este punto es importante establecer la diferencia entre los términos gas y vapor. Hemos definido el estado gaseoso como aquel estado de agregación de la materia caracterizado por no poseer ni forma ni volumen propio y ser compresible. El **vapor** es un caso particular de dicho estado que tiene la característica de poder licuarse, es decir convertirse en líquido, a temperaturas menores a la temperatura crítica aumentando la presión hasta llegar a la curva correspondiente al equilibrio líquido-gas.

La línea A-D representa los puntos de equilibrio entre el sólido y el líquido, o dicho de otra forma, muestra los puntos de fusión de la sustancia a distintas presiones. El punto de fusión a la presión de 1 atm se llama **punto de fusión normal**.

Debajo del punto triple, la sustancia no puede existir en estado líquido y la línea A-C representa los estados de equilibrio entre el sólido y el vapor, es decir los puntos de volatilización a distintas presiones.

Diagramas del agua y del dióxido de carbono

La Figura 2.21 muestra en forma comparativa los diagramas de fases del agua y el dióxido de carbono. La primera diferencia que se puede encontrar entre ambos gráficos es la pendiente de la curva de equilibrio sólido-líquido, la mayoría de las sustancias se comportan como el CO_2 , sin embargo en el agua esa línea tiene pendiente negativa. Esto está relacionado con que el

agua es una de las pocas sustancias en las que la densidad del líquido es mayor que la del sólido, es decir una de las pocas sustancias en las que el sólido flota sobre el líquido.

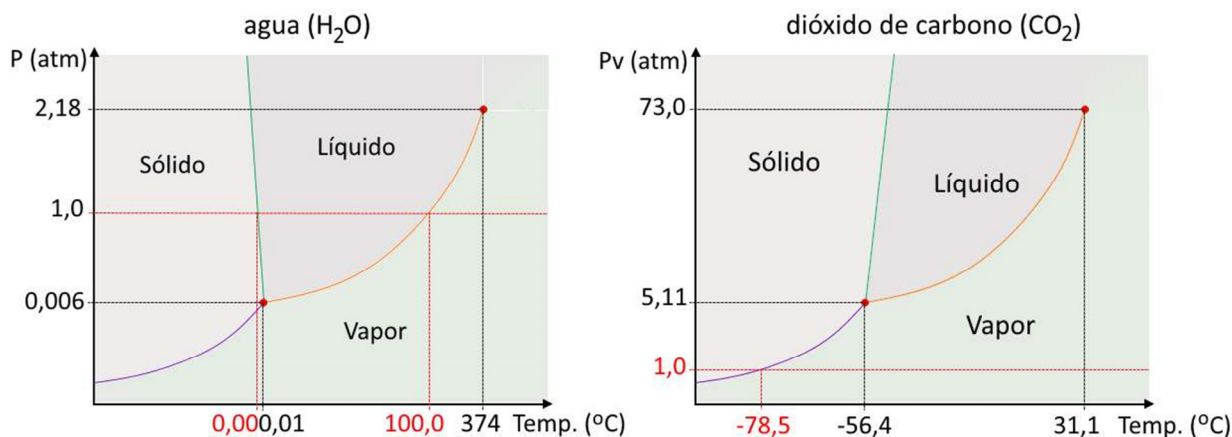


Figura 2.21. Diagrama de fases del agua y el CO₂.

Otra diferencia importante entre ambas sustancias es la posición del punto triple, en el caso del agua la presión correspondiente a ese punto es 0,006 atm, es decir el punto triple está por debajo de la presión atmosférica normal, por eso es habitual que al calentar hielo éste se convierta en líquido y posteriormente en vapor. Al observar el gráfico del CO₂ se puede ver que el punto triple en este caso se encuentra a 5,11 atm muy por encima de la presión atmosférica normal, razón por la cual el CO₂ sólido (hielo seco) al dejarlo expuesto a la temperatura ambiente pasa al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido, o sea se volatiliza.

También se puede ver en el gráfico que el agua debe alcanzar temperaturas muy altas para alcanzar el estado supercrítico, sin embargo en el caso del CO₂, si bien es necesaria una presión muy alta, se alcanza a solamente 31,1 °C. Esta capacidad es aprovechada en la industria y en el laboratorio para generar CO₂ en estado supercrítico que tiene propiedades muy interesantes como solvente de extracción en el método de extracción supercrítica.

Diagramas del propano y del butano

El propano es el principal componente del gas licuado de petróleo. Se trata de un hidrocarburo no polar cuya fórmula molecular es C₃H₈. Quien alguna vez haya agitado una garrafa habrá podido comprobar que en el interior se encuentra el compuesto en estado líquido. En la Figura 2.22 se muestra su diagrama de fases (gráfico de la izquierda), donde podemos observar que a temperatura ambiente (20°C) podemos encontrar el equilibrio líquido-vapor a una presión de aproximadamente 9 bar, lo que justifica que deba ser envasado en recipientes metálicos que puedan soportar dicha presión tan elevada. Se puede advertir que la presión será la misma independientemente del nivel de líquido en el interior del recipiente, ya que si el líquido y el vapor están en equilibrio, la presión ejercida será la correspondiente presión de vapor, que no cambiará a menos que se modifique la temperatura.

En el gráfico de la derecha podemos ver el diagrama de fases del butano, otro hidrocarburo no-polar, cuya fórmula es C_4H_{10} . Por tratarse de un compuesto no-polar, las únicas interacciones intermoleculares existentes serán las fuerzas de London. Debido a que es una molécula más grande que el propano, será más polarizable lo que tiene como consecuencia una mayor intensidad de las fuerzas intermoleculares, lo que provocará que presente una menor presión de vapor que la del propano a la misma temperatura. En el diagrama de fases se puede observar que a 20°C su presión de vapor es aproximadamente 2,8 bar, lo que permite envasarlo en recipiente plásticos como el de los encendedores de bolsillo.

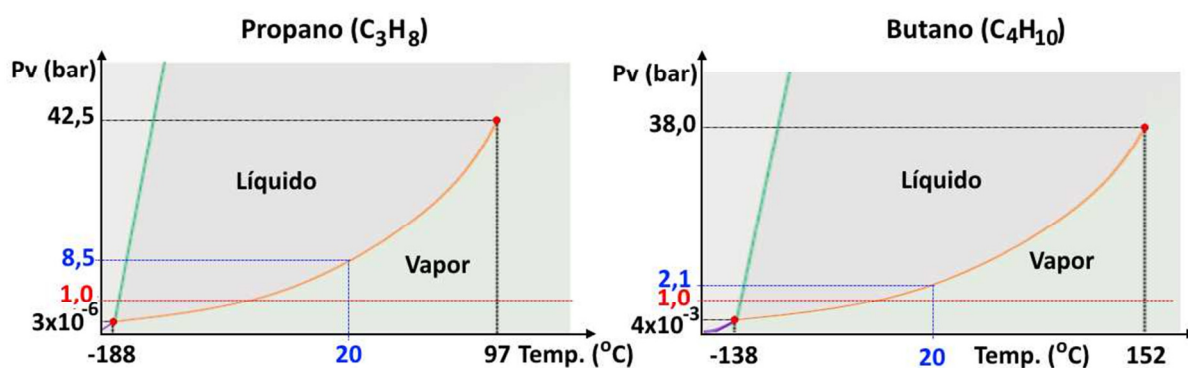


Figura 2.22. Diagrama del propano y butano.

Diagrama de fases del metano

Si analizamos la molécula de metano, un hidrocarburo no-polar cuya fórmula molecular es CH_4 , podremos darnos cuenta que las fuerzas de dispersión de London involucradas serán de menor magnitud que en los dos casos anteriores. Este hecho se puede corroborar observando su diagrama de fases, donde se puede ver que su temperatura crítica está muy por debajo de la temperatura ambiente, lo que hace que no podamos encontrarlo en estado líquido a temperaturas superiores a los $-82,6^\circ\text{C}$ (Figura 2.23).

La ventaja de envasar una sustancia en estado líquido radica en que, por estar las moléculas a una distancia mucho menor, se puede almacenar gran cantidad de compuesto comparado con la que se podría almacenar en el mismo volumen en estado gaseoso. En el caso de un gas, para aumentar la cantidad almacenada, debemos comprimirlo para lo cual hay que usar

presiones muy altas. En el caso del GNC (gas natural comprimido) cuyo principal componente es el metano, las presiones utilizadas están en el orden de las 200 bar (aprox. 200 atm), para lo cual los cilindros destinados a tal efecto deben tener características de diseño capaces de soportar esas presiones. El equipo de GNC consta de tanques y manómetro que marca el contenido de gas en el tanque en bar (Figura 2.24).

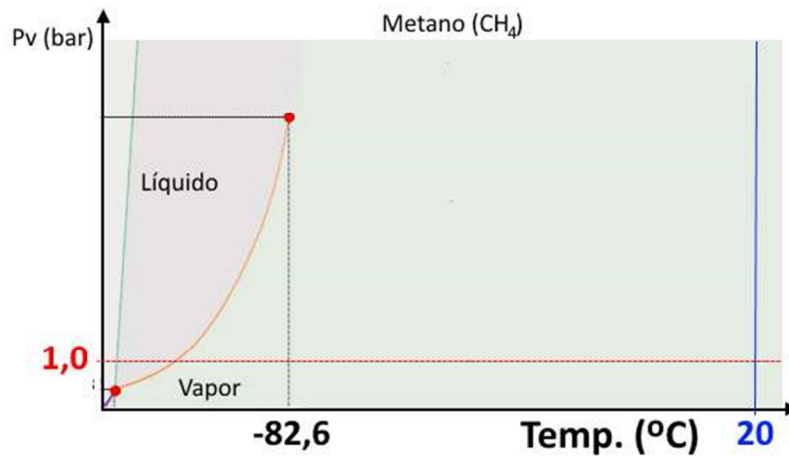


Figura 2.23. Diagrama del metano.



Figura 2.24. Tanques de GNC (metano) y manómetro donde se ve la presión de carga en bar.

Aplicaciones en Agronomía

Diagrama de fases del amoníaco

El NH_3 se utiliza como fertilizante nitrogenado de aplicación directa como amoníaco anhidro. El boom del crecimiento del uso agrícola del amoníaco comenzó en USA luego de los años 30 en el siglo pasado, luego de solucionar los problemas de los depósitos del gas, de idear las herramientas necesarias para su inyección en el suelo agrícola y vencer las dificultades de su manejo. En poco tiempo se alcanzó su uso agrícola en gran escala con muy buenos resultados. El amoníaco anhidro (sin agua), llamado muchas veces amoníaco agrícola o amoníaco líquido es el abono más concentrado, contiene un 82% de nitrógeno en forma totalmente amo-

niacal, y el único que se aplica en forma de gas. El amoníaco anhidro aplicado justo antes de los períodos de saturación prolongada del suelo es menos propenso a la desnitrificación que la urea o el UAN (urea-amonium nitrate) (Pioneer-Dupont 2012).

Para entender cómo se aplica el NH_3 como fertilizante, debemos analizar su diagrama de fase. Se trata de una molécula relativamente pequeña, pero que presenta fuerzas de London, interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno. A 20°C , la presión de equilibrio líquido-vapor es 8,7bar (aproximadamente 8,6 atm), lo que implica que se debe almacenar en cilindros metálicos (Figura 2.25). Si lo mantuviéramos refrigerado a 0°C su presión de equilibrio bajaría a 3 bar por lo que puede ser mantenido en esferas semicriogénicas y si bajáramos la temperatura de conservación a -33°C podríamos conservarlo en tanques criogénicos a la presión atmosférica.

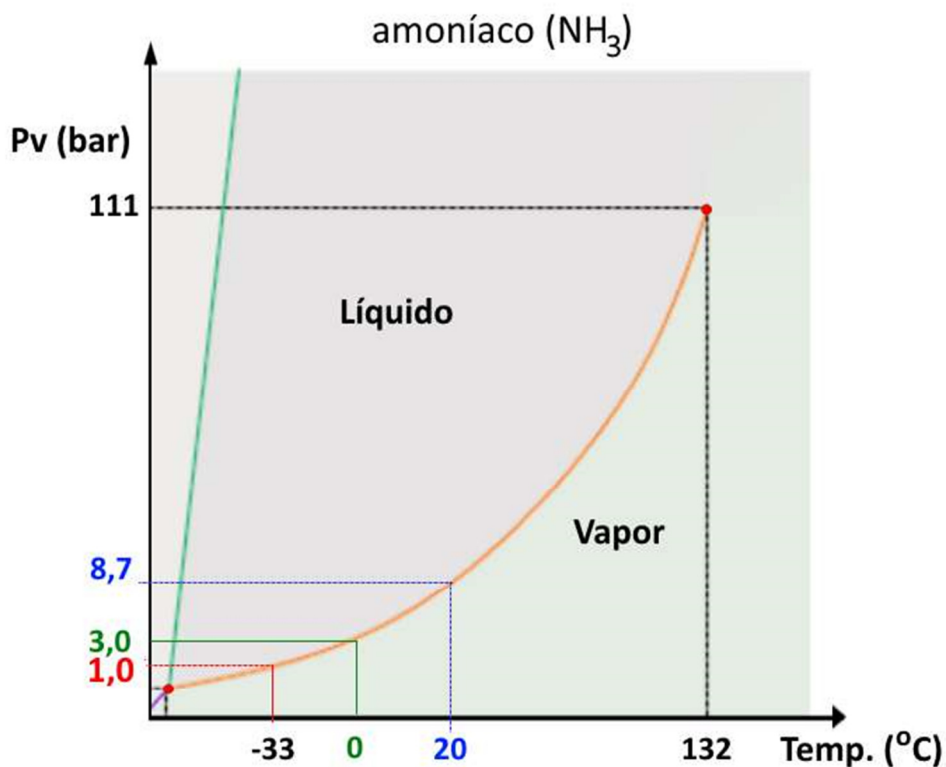
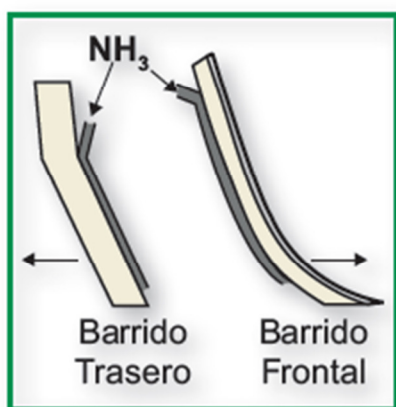


Figura 2.25. Aplicación de NH_3 anhidro en suelo y diagrama de fases del NH_3 . Gráfico superior: tomado de IPNI 2013.

Humedad relativa

El aire atmosférico contiene humedad debido a la presencia de vapor de agua, producida por la evaporación del agua de océanos, ríos, lagos, seres vivos, entre otros.

Según la **Ley de Dalton**, en una mezcla de gases la **presión total** ejercida es igual a la suma de las presiones parciales ejercidas por cada uno de los componentes (Ec.2.1).

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots + P_n \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

P_t = presión total

P_i = presión del componente i

Y la **presión parcial** es la presión que ejercería cada componente si estuviera solo en las mismas condiciones. La **presión parcial del vapor de agua** es la parte de la presión atmosférica total ejercida por el vapor de agua que se encuentra en la atmósfera. Cuando el aire está saturado de vapor de agua, la presión parcial del vapor recibe el nombre de **presión de saturación** y coincide con la presión de vapor del agua a dicha temperatura, la cual depende de la temperatura. Cuanto más caliente está una masa de aire, mayor es la cantidad de vapor de agua que admite y viceversa, por lo que al enfriarse una masa de aire caliente, ésta se desprende del exceso de vapor en forma de rocío o de precipitación.

La **humedad relativa** (H.R.) de una masa de aire es la relación entre la cantidad de vapor de agua que contiene y la que tendría si estuviera completamente saturada. Se calcula con la Ec. 2.2:

$$H. R. = \frac{P_{\text{parcial del vapor de agua}}}{P_{v \text{ agua}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde:

$H. R.$ = humedad relativa del aire (%)

$P_{\text{parcial del vapor de agua}}$ es la presión que ejerce el vapor de agua contenido en el aire

$P_{v \text{ agua}}$ es la presión de saturación de agua a la temperatura de la mezcla de aire

Al aumentar el contenido de agua en el aire, la H.R. irá aumentando hasta alcanzar el valor máximo de 100 %, hecho que ocurre cuando la presión parcial del agua en el aire es la correspondiente a la presión de saturación a esa temperatura.

Punto de rocío

Cuando la humedad relativa alcanza el valor 100% comienzan a producirse fenómenos de condensación. Al enfriarse una masa de aire, la cantidad de vapor de agua que admite es menor, por lo que al alcanzarse la presión de saturación el exceso de vapor condensará en forma de rocío, la máxima temperatura a la cual comienza a ocurrir este proceso se la llama **punto de rocío**. Visto de otra forma, al disminuir la temperatura, la humedad relativa va aumentando

hasta alcanzar el 100 %, a partir de ese momento si continúa bajando la temperatura, el exceso de humedad condensa como agua líquida.

Modelo tenso-coheso-transpiratorio en plantas

Analicemos la experiencia mostrada en la Figura 2.26. Si conectáramos un trozo de fieltro, por medio de un tubo, a un recipiente con agua, observaríamos que a medida que el agua se evapora se produciría el ascenso de la misma desde el recipiente. Lo mismo ocurre en las plantas, en las cuales la transpiración es el transporte de agua desde el suelo hasta la atmósfera pasando a través del sistema vascular de la planta. A medida que el agua se evapora, mayoritariamente en las hojas (concretamente en los estomas), las raíces incorporan más agua desde la solución del suelo. Este proceso es posible gracias a la cohesión y adhesión entre las moléculas de agua la que es provocada por las fuerzas intermoleculares de dicho compuesto, fundamentalmente los puentes de hidrógeno. Este mecanismo es conocido con el nombre de **modelo tenso-coheso-transpiratorio**.

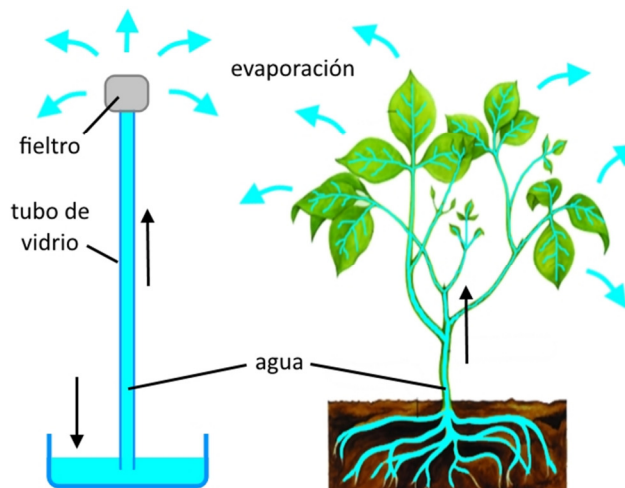


Figura 2.26. Evaporación de agua en plantas.

La comprensión de este proceso junto con los conceptos de humedad relativa y punto de rocío es importante ya que, como vimos anteriormente, para que la planta absorba líquidos y por lo tanto nutrientes por medio del sistema radicular es importante la evaporación a nivel de las hojas. Dependiendo de la temperatura y la H.R. en el aire este proceso se podrá producir en menor o mayor medida ya que es el gradiente de presión parcial de vapor entre el aire del espacio intercelular y la atmósfera circundante, la fuerza impulsora para el transporte de vapor a través de las estomas. En consecuencia, en la producción de cultivos bajo cubierta es importante controlar la temperatura y humedad relativa del invernáculo. En este proceso también influye la interacción del viento con la superficie, provocando el transporte del aire húmedo de la cubierta a la atmósfera libre y el suministro de energía para lograr el cambio de fase.

Veremos más adelante que otro parámetro importante a considerar en la incorporación de nutrientes en la raíz, es la salinidad del suelo.

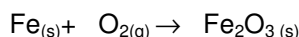
CAPÍTULO 3

Estequiometría

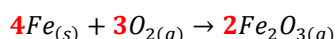
Relaciones estequiométricas

Es conocido que las sustancias puras pueden combinarse entre sí mediante lo que llamamos un fenómeno químico, para formar otras sustancias puras. Existen grandes variedades de ejemplos cotidianos de estos fenómenos o reacciones químicas. Entre ellos la conocida oxidación de un trozo de hierro cuando se expone al aire. En este caso el hierro y el oxígeno han reaccionado (los llamamos entonces **reactivos**) para transformarse en óxido férrico (**producto**).

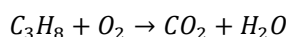
Para representar este fenómeno hacemos uso de la llamada **ecuación química**, que es un formalismo en el cual se colocan los reactivos a la izquierda y los productos a la derecha, separados por una flecha que representa la transformación. Los reactivos y productos se representan por sus fórmulas moleculares, habitualmente acompañados por sus estados de agregación. Habitualmente la reacción anterior puede representarse entonces mediante la siguiente ecuación química:



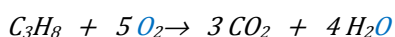
En base a la **ley de conservación de la materia** (la masa se conserva en los procesos químicos) es obvio que esta ecuación está incompleta pues en ella “aparecen” entre los productos distinta cantidad de cada elemento que la que se encuentra entre los reactivos. Además debemos tener en cuenta que los elementos presentes en los productos deben ser los mismos que forman los reactivos, es decir, los elementos deben conservarse en el curso de la reacción. Para solucionar esta cuestión debemos sencillamente **equilibrar** la ecuación para que a izquierda y derecha queden igual número de átomos de cada elemento. Este ajuste debe realizarse mediante coeficientes que *multiplican a toda la fórmula molecular y nunca variando los subíndices* ya que esto último implicaría cambiar la especie química. A estos números se los denomina **coeficientes estequiométricos**. Así, nuestra ecuación anterior se balancea de la siguiente forma:



Si bien al balancear una ecuación química podríamos comenzar por cualquiera de los elementos, una elección adecuada del orden en que los balanceamos podría simplificar el proceso, por ejemplo al balancear la siguiente ecuación:



Conviene comenzar por aquellos elementos que no se encuentren repetidos del mismo lado de la flecha, en nuestro ejemplo el carbono o el hidrógeno y dejar para el final aquellos que se encuentren en más de un compuesto del mismo lado de la flecha; en este ejemplo el oxígeno (O) en los productos lo encontramos tanto en el CO₂ como en el H₂O.



En este caso si comenzamos colocándole los coeficientes estequiométricos al C y el H, automáticamente nos quedará balanceado el O.

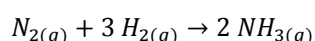
El cálculo de las cantidades de reactivos y productos involucrados en un proceso químico determinado se denomina **estequiometría**. Este término es la combinación de dos palabras griegas: στοιχειον, stoicheion, “elemento” y μετρον, métrón, “medida”.

Recordando que una fórmula molecular puede ser imaginada como representando a una molécula o a un mol de moléculas (entre infinitas posibilidades), podremos llegar a la misma posibilidad para una ecuación química, es decir, la posibilidad de una **interpretación molecular** (pensando en las fórmulas como si fueran moléculas) o de una **interpretación molar** (pensando en las fórmulas como si fuesen un mol de moléculas).

Los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada nos indican la proporción en que reaccionan los reactivos para dar productos en términos de moléculas o moles. Usaremos ambas interpretaciones en la resolución de problemas.

Así como la receta de una torta no nos indica el tamaño que tendrá la misma, ya que nosotros podríamos cambiar las cantidades de los ingredientes manteniendo las proporciones, sucede lo mismo con las reacciones químicas, la ecuación solamente indica la proporción en que van a reaccionar los reactivos para dar productos, pero las cantidades que reaccionen dependerán de cada situación.

Tomaremos un ejemplo que es importante en la industria por el uso del producto (NH₃) como fertilizante; el proceso puede representarse:



La INTERPRETACIÓN MOLECULAR es la siguiente (Figura 3.1):

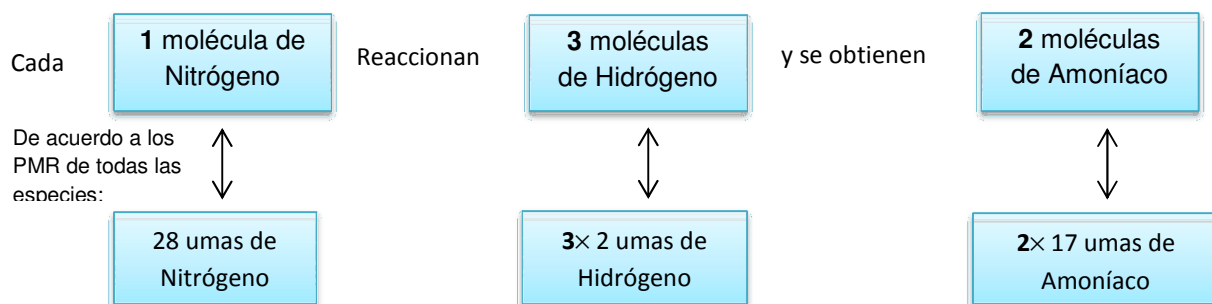


Figura 3.1. Interpretación molecular de la reacción química de formación de amoníaco.

Por otro lado la INTERPRETACIÓN MOLAR es (Figura 3.2):

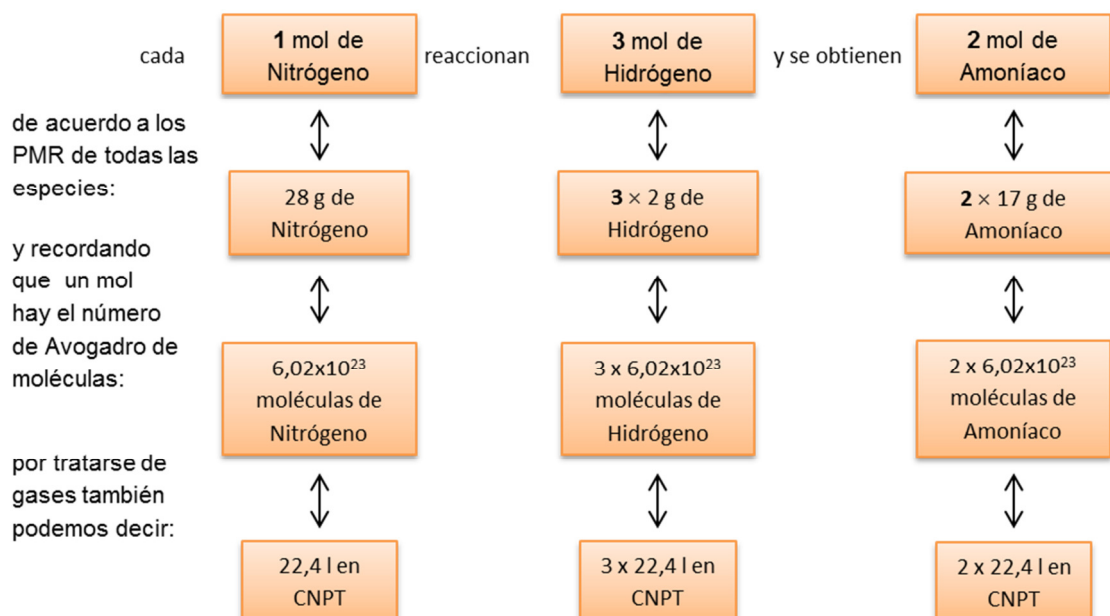


Figura 3.2. Interpretación molar de la reacción química de formación de amoníaco.

Ambas interpretaciones son autoconsistentes y permiten resolver cualquier problema que involucre una ecuación química. Ambas interpretaciones están relacionadas entre sí por el número de Avogadro.

Como mencionamos anteriormente la ecuación nos indica sólo la proporción en que reaccionarán los reactivos para dar productos. La cantidad que vaya a reaccionar dependerá por ejemplo de que estemos haciendo la reacción en un reactor de laboratorio con unos pocos gramos de reactivos o en un reactor industrial donde se introducirán varios kilos de cada reactivo, sin embargo la proporción en que reaccionarán el H_2 y el N_2 será en ambos casos la establecida por la ecuación química balanceada.

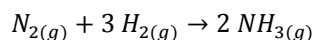
Ejemplos de cálculos

Existen dos tipos de problemas con los que nos podemos encontrar:

- aquellos en los cuales se pretende obtener una cantidad determinada de producto, para lo cual necesitamos saber cuánto de cada reactivo debemos hacer reaccionar. Para resolver estos problemas debemos partir de la cantidad de producto y aplicando la estequiometría, averiguar la cantidad de reactivos necesarios para la reacción, los llamaremos problemas de $P \rightarrow R$.
- aquellos donde a partir de una determinada cantidad de reactivo queremos saber cuánto producto se podría obtener. En estos problemas, al momento de hacer los cálculos, partiremos de la cantidad de reactivo y con la estequiometría calcularemos la cantidad de producto que se puede obtener, los llamaremos problemas de $R \rightarrow P$.

Veamos de qué tipo de problema se trata los siguientes casos:

Problema 1. Calcule la masa de $H_{2(g)}$ y la cantidad de moles de $N_{2(g)}$ necesarias para obtener $3,01 \times 10^{23}$ moléculas de $NH_{3(g)}$.



Por ser un problema del tipo $P \rightarrow R$ debemos partir de la cantidad de amoníaco y calcular la cantidad de H_2 necesaria. Según la interpretación molar (Figura 3.2), para obtener 2 moles de NH_3 se necesitan 3 moles de H_2 o sea:

$$\begin{array}{l} 2 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas de } NH_3 \text{-----} 3 \times 2 \text{ g de } H_2 \\ 3,01 \times 10^{23} \text{ moléculas de } NH_3 \text{-----} X = 1,5 \text{ g de } H_2 \\ \text{(dato)} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{(incógnita)} \end{array}$$

Para calcular la cantidad de moles de N_2 podemos proceder de la misma manera o hacerlo a partir de la cantidad de H_2 ya obtenida:

$$\begin{array}{l} 3 \times 2 \text{ g de } H_2 \text{-----} 1 \text{ mol de } N_2 \\ 1,5 \text{ g de } H_2 \text{-----} X = 0,25 \text{ mol de } N_2 \end{array}$$

Problema 2. Calcular el volumen de amoníaco en CNPT que se podrá obtener a partir de 200 gramos de $N_{2(g)}$.

En este caso por tratarse de un problema del tipo $R \rightarrow P$ haremos los cálculos partiendo de la cantidad de N_2 :

$$\begin{array}{l} 28 \text{ g de } N_2 \text{-----} 2 \times 22,4 \text{ litros de } NH_3 \\ 200 \text{ g de } N_2 \text{-----} X = 320 \text{ litros de } NH_3 \end{array}$$

Exceso y defecto

Ahora bien, calculamos en problema 1 que se necesitan 1,5 g de H_2 para combinarse completamente con 0,25 mol de N_2 . Es claro que si agregamos estas cantidades de los dos reactivos, estos se combinarán completamente dejando en su lugar una cierta cantidad de producto (puede calcularlo de modo análogo a lo que calculó en el problema 2), que resulta ser 8,5 g de NH_3 .

¿Qué sucederá si a los 0,25 mol de N_2 le agregamos sólo 0,5 g de H_2 ? Es evidente que no hay suficiente H_2 para reaccionar con todo el N_2 presente. Dicho de otro modo, el H_2 se terminará antes que todo el N_2 haya reaccionado: así el H_2 será el **reactivo limitante** de la reacción, ya que cuando se consuma completamente se habrá terminado la reacción. Por otro lado el N_2 será el **reactivo en exceso**.

Resumiendo, en un sistema real en que se produce una reacción química podemos tener dos situaciones:

-Los reactivos están en cantidades estequiométricas: en este caso el sistema final tendrá solamente los productos de la reacción.

-Los reactivos no están en cantidades estequiométricas: en el sistema final habrá, además de los productos de la reacción, parte del reactivo que estuviera en exceso.

Quizá una forma de entender el concepto de reactivo limitante podría ser mediante la aplicación de una analogía con una situación de la vida diaria. Vamos a suponer que queremos preparar sándwiches constituidos cada uno por dos rebanadas de pan de molde y una rodaja de salame. Si dispusiéramos de 4 rodajas de salame y suficiente cantidad de rebanadas de pan, es evidente que el número de sándwiches quedaría acotado a 4, por la cantidad de rodajas de salame disponibles. Por otro lado si nos preguntáramos cuantos sándwiches podríamos hacer con 6 rebanadas de pan y suficiente cantidad de salame, también es fácil darse cuenta que la cantidad de sándwiches que se podrían hacer estaría limitada a tres sándwiches, por la cantidad de rebanadas de pan (2 por sándwich).

Ahora bien, si nos preguntáramos cuantos sándwiches podemos hacer con 4 rodajas de salame y 6 rebanadas de pan, no podemos pensar solamente en uno de los componentes, ya que por ejemplo mirando la cantidad de salame podríamos decir que se pueden hacer 4 sándwiches, pero esto no es así, ya que la cantidad necesaria de pan (8 rebanadas) no nos lo permitiría. En este caso diríamos que el pan es el componente limitante y el salame el componente en exceso.

La cantidad de sándwiches entonces estará limitada a 3 por aquel componente que es el limitante y que se utiliza completamente (6 panes, 2 por sándwich), y nos quedaría una rodaja de salame sin utilizar (en exceso). El ingrediente que está **limitando** la cantidad de sándwiches (producto) que se pueden elaborar, es el pan.

A este concepto, es decir, la relación entre el componente que se utiliza totalmente y el componente que se utiliza en forma parcial, sean sándwiches o productos de una reacción química, se lo llama habitualmente **Exceso y Defecto**.

Es por ello que luego de balancear la reacción química y antes de calcular la cantidad de producto que se formará, se debe primero hacer el cálculo de Exceso y Defecto para determinar cuál es el reactivo limitante y proceder luego a calcular la cantidad de producto con lo que se dispone de reactivo limitante. Veremos a continuación ejemplos de cálculos.

Ejemplos de cálculos

Es importante ver que este concepto no afecta los problemas del tipo $P \rightarrow R$, ya que en estos las cantidades de reactivos intervinientes son las que deben ser calculadas. Solamente *involucra a los problemas del tipo $R \rightarrow P$ en el caso de que se establezcan las cantidades de ambos reactivos*. Usaremos la misma ecuación de los problemas anteriores.

Problema 1. ¿Qué sustancias estarán presentes en el sistema final obtenido al mezclar 0,25 mol de N_2 con 1,15 mol de H_2 ?

El primer paso será averiguar si los reactivos están en cantidades estequiométricas y, en el caso que no lo estén, averiguar cuál está en defecto (reactivo limitante).

Según la interpretación molar:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } N_2 \text{ -----} 3 \text{ mol de } H_2 \\ 0,25 \text{ mol de } N_2 \text{ -----} X = 0,75 \text{ mol de } H_2 \end{array}$$

Son necesarios 0,75 mol de H_2 para que reaccione totalmente el N_2 del sistema. Sin embargo, en el sistema tenemos una cantidad mucho mayor de H_2 (1,15 mol) de modo que éste “sobrará” luego de la reacción, lo que indica que es el reactivo en exceso. Por lo tanto el N_2 es el reactivo en defecto o reactivo limitante.

Si restamos los 0,75 mol de H_2 que reaccionan con la totalidad del N_2 a la cantidad inicial de H_2 (1,15 mol), estaremos calculando la cantidad de H_2 remanente en el sistema final, es decir 0,4 mol de H_2 son los que quedan sin reaccionar.

Por otro lado podemos calcular la cantidad de NH_3 formado a partir de la totalidad de N_2 , ya que es el reactivo limitante de la reacción:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } N_2 \text{ -----} 2 \text{ mol de } NH_3 \\ 0,25 \text{ mol de } N_2 \text{ -----} X = 0,5 \text{ mol de } NH_3 \end{array}$$

También podría calcularse la cantidad de NH_3 formado a partir de la cantidad de H_2 que reacciona (primer cálculo del problema), ya que es la cantidad estequiométrica de H_2 (0,75 mol) que reacciona con 0,25 mol de N_2 :

$$\begin{array}{l} 3 \text{ mol de } H_2 \text{ -----} 2 \text{ mol de } NH_3 \\ 0,75 \text{ mol de } H_2 \text{ -----} X = 0,5 \text{ mol de } NH_3 \end{array}$$

Respuesta: El sistema contendrá 0,4 mol de H_2 (reactivo en exceso), 0,5 mol de NH_3 (producto formado) y absolutamente nada de N_2 (reactivo en defecto).

Problema 2. ¿Qué sustancias estarán presentes en el sistema final obtenido al mezclar en un recipiente 14 g de N_2 y 1,5 g de H_2 ?

Si bien este problema es similar al caso anterior, servirá para demostrar que, dependiendo de cuál reactivo partamos al hacer los cálculos, la información que obtendremos puede ser diferente.

El primer paso será averiguar si los reactivos están en cantidades estequiométricas. Según la ecuación química:

$$\begin{array}{l} 28 \text{ g de } N_2 \text{ -----} 6 \text{ g de } H_2 \\ 14 \text{ g de } N_2 \text{ -----} X = 3 \text{ g de } H_2 \end{array}$$

Es fácil apreciar que el reactivo que está en defecto ahora es el H_2 ya que para que reaccionaran totalmente los 14 g de N_2 necesitaríamos 3 g de H_2 y sólo tenemos 1,5 g, por lo tanto, el cálculo de la cantidad de NH_3 formado debemos hacerlo a partir de este reactivo, ya que es el reactivo que limita la formación del producto:

$$\begin{array}{l} 6 \text{ g de } H_2 \text{ -----} 34 \text{ g de } NH_3 \\ 1,5 \text{ g de } H_2 \text{ -----} X = 8,5 \text{ g de } NH_3 \end{array}$$

Para saber la cantidad de N_2 que queda sin reaccionar en el sistema final primero debemos calcular cuánto ha reaccionado, para lo cual debemos hacer la misma relación que inicialmente pero ahora partiendo del otro reactivo. Esto no hubiera sido necesario si hubiéramos comenzado el cálculo por el reactivo en defecto, pero no hay forma de saber esto antes de comenzar a resolver el problema:

$$\begin{array}{l} 6 \text{ g de } H_2 \text{ -----} 28 \text{ g de } N_2 \\ 1,5 \text{ g de } H_2 \text{ -----} X = 7 \text{ g de } N_2 \end{array}$$

Por lo tanto restando a los 14 g iniciales de N_2 los 7 g que han reaccionado tendremos la cantidad de N_2 presente en el sistema final (7 gramos).

RESPUESTA: En el sistema final quedarán 8,5 g de NH_3 y 7 g de N_2 (*no quedará H_2*).

Pureza de un reactivo

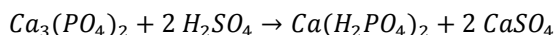
En un sistema real, los reactivos siempre contienen algún tipo de impurezas. El **porcentaje de pureza** de un reactivo químico **es la masa de sustancia pura contenida en 100 g del mismo**. Por ejemplo, la piedra caliza es un mineral que tiene un 92 % de pureza en $CaCO_3$, ese valor indica que en 100 g del mineral habrá 92 g de $CaCO_3$ y 8 g de impurezas. **En los cálculos estequiométricos se asumirá que las impurezas no participan en la reacción química.**

Habitualmente se suelen utilizar los términos “muestra” o “mineral” para referirnos a la sustancia impura y la fórmula molecular (ej. $CaCO_3$) o el nombre del compuesto (ej. carbonato de calcio) cuando nos referimos a la sustancia pura; sin embargo es común que se utilicen expresiones que pueden dar lugar a confusión como por ejemplo “Carbonato de calcio de 90 % de pureza” para referirnos a una muestra que contiene 90 gramos de $CaCO_3$ (puro) cada 100 gramos de dicha muestra.

Ejemplos de cálculos

Problema 1. El $Ca_3(PO_4)_2$ es una sustancia insoluble, por lo que no puede ser absorbido por las plantas, sin embargo si se lo hace reaccionar con ciertos ácidos se transforma en $Ca(H_2PO_4)_2$ que es una sustancia asimilable por los vegetales, constituyendo un fertilizante

fosforado. Si se quisieran obtener 2500 g de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ por medio de la siguiente reacción:



- ¿Qué masa de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ puro se necesitaría?
- Si en lugar de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ puro, se dispusiera de una bolsa de fosforita de 60 % de pureza ¿Qué masa del mineral deberá pesarse?

Se trata de un problema de los que clasificamos como de $\text{P} \rightarrow \text{R}$, por lo que debemos comenzar el cálculo por la cantidad de producto que se quiere obtener. Lo que debemos hacer es relacionar la masa de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ con la correspondiente de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mediante la ecuación química balanceada:

$$\begin{array}{l} 234 \text{ g de } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{-----} 310 \text{ g de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \\ 2500 \text{ g de } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{-----} \text{X} = 3312 \text{ g de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \end{array}$$

Dado que la ecuación química relaciona sustancias puras, la masa obtenida será la cantidad de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ puro necesario para la reacción. De esta forma hemos resuelto el ítem a).

RESPUESTA: se necesitarían 3312 g de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ puro.

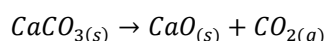
Para el inciso b) deberemos considerar la pureza del mineral

$$\begin{array}{l} 60 \text{ g de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{-----} 100 \text{ g de fosforita} \\ 3312 \text{ g de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{-----} \text{X} = 5520 \text{ g de fosforita} \end{array}$$

Es importante observar que la masa de mineral necesario debe ser mayor que la masa del reactivo puro, ya que el primero debe contener además a las impurezas.

RESPUESTA: deberán pesarse 5520 g de fosforita.

Problema 2. Dada la ecuación:



¿Cuántos gramos de CaO se generarán en la descomposición térmica de 250 g de piedra caliza? La piedra caliza es un mineral que contiene una pureza de 92% en CaCO_3 .

Por tratarse de un problema de $\text{R} \rightarrow \text{P}$, debemos comenzar el cálculo estequiométrico a partir de la cantidad de reactivo. Para esto, dado que la ecuación química relaciona sustancias puras, debemos saber cuántos gramos de CaCO_3 hay en 250 g del mineral caliza, dado que las impurezas no participan de la reacción química. Como el mineral tiene un 92 % de pureza en CaCO_3 podemos plantear:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ g de piedra caliza -----} 92 \text{ g de } \text{CaCO}_3 \\ 250 \text{ g de piedra caliza -----} \text{X} = 230 \text{ g de } \text{CaCO}_3 \end{array}$$

Luego, de acuerdo con la ecuación química balanceada, 100 g (1 mol) de CaCO_3 genera por descomposición térmica, 56 g (1 mol) de CaO. Como en 250 g de piedra caliza hay 230 g de CaCO_3 , entonces, la cantidad de CaO generada por descomposición térmica será:

100 g de CaCO_3 ----- 56 g de CaO

230 g de CaCO_3 ----- X=129 g de CaO

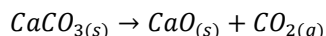
RESPUESTA: La descomposición térmica de 250 g de piedra caliza generará 129 g de CaO .

Rendimiento de un proceso

En cualquier proceso en el cual se obtiene un producto, suele ocurrir que la cantidad de éste obtenida es inferior a la cantidad esperada. Esto puede deberse a múltiples causas y en general ser la suma de todas ellas. Las reacciones químicas no son la excepción a este tipo de situaciones y es habitual que la cantidad de producto esperada sea menor a la que corresponde a la cantidad de reactivo que se utilizó. Para simplificar vamos a considerar que la pérdida se debe exclusivamente al producto de la reacción y la expresaremos en forma cuantitativa como la cantidad de producto obtenida realmente respecto a la cantidad de producto esperada, en forma porcentual, a lo que llamaremos rendimiento de la reacción.

Dado que tanto la cantidad obtenida como la esperada corresponden a la misma sustancia pura, podremos expresar el rendimiento en gramos, moles, moléculas o volumen.

Por ejemplo si la siguiente reacción tuviera un rendimiento del 80%:



Podríamos decir que:

cada **100 gramos de $\text{CO}_{2(g)}$ esperados** tendremos **80 gramos de $\text{CO}_{2(g)}$ obtenidos**

ó

cada **100 litros de $\text{CO}_{2(g)}$ en CNPT esperados** tendremos **80 litros de $\text{CO}_{2(g)}$ en CNPT obtenidos**

Ejemplo de cálculo

Dada la ecuación: $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$

¿Cuántos gramos de $\text{NH}_{3(g)}$ se generarán a partir de 250 g de $\text{N}_{2(g)}$ con cantidad suficiente de $\text{H}_{2(g)}$ si el rendimiento de la reacción fuera del 80%?

En primer lugar, debemos saber cuántos gramos de $\text{NH}_{3(g)}$ se esperaban obtener a partir de la cantidad de reactivo propuesta, en base a la estequiometría de la reacción:

28 g de $\text{N}_{2(g)}$ ----- 34 g de $\text{NH}_{3(g)}$

250 g de $\text{N}_{2(g)}$ ----- 303,6 g de $\text{NH}_{3(g)}$

Luego habrá que considerar que en base al rendimiento de la reacción, no se obtendrá la cantidad esperada (303,6 g) sino una cantidad real menor:

100 g de $\text{NH}_{3(g)}$ esperados ----- 80 g $\text{NH}_{3(g)}$ obtenidos

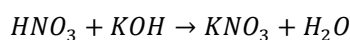
303,6 g de $\text{NH}_{3(g)}$ esperados ----- X=242,9 g $\text{NH}_{3(g)}$ obtenidos

RESPUESTA: Si el rendimiento de la reacción es del 80% se obtendrán 242,9 g de $\text{NH}_{3(g)}$.

Equivalente químico de una sustancia

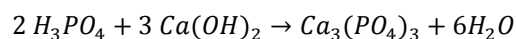
Es evidente que en los problemas anteriores era necesario conocer la relación entre los reactivos y los productos, siendo para ello necesario balancear la ecuación química con los coeficientes estequiométricos.

También es evidente que hacer cálculos estequiométricos es más fácil cuando la relación estequiometría es 1 a 1, por ejemplo para la reacción:



Dado que la estequiometría es 1 a 1, si mezcláramos 0,7 mol de HNO_3 con 0,4 mol de KOH , sería evidente que el KOH estaría en defecto ya que para que reaccione completamente se necesitaría la misma cantidad de ácido (0,4 mol de HNO_3), que en este caso hay más (0,3 moles más de HNO_3). Al estar el KOH en defecto, sabemos que reacciona completamente (los 0,4 mol) con la misma cantidad (0,4 mol) de HNO_3 y se obtendrá la misma cantidad (0,4 mol) de cada producto.

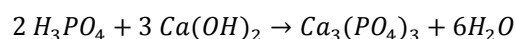
La situación es diferente cuando la relación estequiometría no es 1 a 1, por ejemplo en la siguiente reacción:



En este caso si mezcláramos 0,7 mol de H_3PO_4 y 0,4 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, al no ser la relación estequiométrica 1 a 1, sería más dificultoso saber cuál de los reactivos es el limitante y cuál está en exceso y más aún, saber las cantidades de cada uno que reaccionan; y además sería inevitable tener que recurrir a la realización de cálculos estequiométricos.

Para simplificar estos cálculos se inventó un nuevo concepto llamado **Equivalente químico**, que fue definido de forma tal que **un equivalente de una sustancia se combinará siempre con un equivalente de otra sustancia para dar un equivalente de cada uno de los productos de la reacción.**

Esto se cumple para toda reacción química. Ej.:



en moles: sigue cumpliéndose la relación estequiométrica que establece que cada 2 mol de H_3PO_4 necesitaremos 3 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y se obtendrán 1 mol de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y 6 mol de H_2O

en equivalentes: cada 1 equivalente de H_3PO_4 necesitaremos 1 equivalente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y se obtendrán 1 equivalente de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y 1 equivalente de H_2O

En forma genérica, se puede definir el **peso equivalente** de una sustancia como la masa de compuesto capaz de intercambiar un mol de cargas.

Resulta claro que si los equivalentes permiten ignorar los coeficientes estequiométricos, es porque de algún modo los tiene incorporados en su propia definición. Dicho de otra manera, la definición de un equivalente o de un peso equivalente depende directamente del comportamiento químico de la sustancia en cuestión en la reacción dada.

De esta manera la definición de equivalente será diferente para los diferentes grupos de sustancias y, aún para una misma sustancia, dependerá de la reacción en la que intervenga.

Definiciones de Equivalente Químico para diferentes sustancias

En el caso de reacciones ácido-base la forma que utilizaremos para calcular pesos equivalentes será la siguiente:

Ácido. Como los ácidos son especies capaces de ceder protones, para ellos el peso equivalente será igual al peso del ácido capaz de ceder 1 mol de iones hidrógeno (H^+).

Base. Los hidróxidos ceden oxhidrilos, así que el peso equivalente de un hidróxido será el peso del compuesto capaz de ceder 1 mol de oxhidrilos (OH^-).

Sal. Por último, las sales pueden intercambiar cargas (cationes o aniones). El peso equivalente de una sal es el peso de la misma asociada con la transferencia de un mol de cargas positivas o negativas.

Teniendo en cuenta estas definiciones tendremos:

$$\text{Peso Eq (ácido)} = \frac{\text{Masa molar}}{n^\circ \text{ de protones que cede una molécula}}$$

$$\text{Peso Eq (hidróxido)} = \frac{\text{Masa molar}}{n^\circ \text{ de oxhidrilos que cede una molécula}}$$

$$\text{Peso Eq (sal)} = \frac{\text{Masa molar}}{n^\circ \text{ de cargas (+o -) de una molécula}}$$

Para el caso de una sal, es conveniente contar el número de cargas positivas (el número de cargas negativas debe dar igual ya que el compuesto es neutro). Para ello contamos el número de veces que aparece el metal o el catión (en algunos casos el catión es NH_4^+) en la fórmula de la sal y lo multiplicamos por su carga. Ese resultado es el número de cargas que podrá intercambiar.

De acuerdo a lo que hemos dicho, todos los pesos equivalentes se calcularán dividiendo la masa de 1 mol o masa molar del compuesto por el número obtenido con las reglas anteriormente indicadas.

Ese número coincidirá con el número de equivalentes presentes en un mol. Por ejemplo, si el peso equivalente de una sustancia es *masa molar/2*, esto significa que la masa del equivalente es exactamente igual a la mitad de la masa molar, es decir, que en 1 mol habrá contenidos 2 equivalentes.

Es necesario aclarar que se debe saber cómo reacciona la sustancia, lo cual puede deducirse conociendo la ecuación completa o alguno de los productos, excepto en los casos en que la molécula se comporta inequívocamente de una única manera.

En este punto es importante hacer una aclaración, sabemos que los conceptos de masa y peso son diferentes. La masa de un cuerpo es una medida de la cantidad de materia, cuya unidad es el kg y es una magnitud escalar, mientras que el peso es la fuerza con la que una determinada masa es atraída gravitacionalmente y es una magnitud vectorial, cuya unidad en el sistema internacional de unidades es el newton. Sin embargo en química es habitual referirnos a **peso atómico** (PA) de un elemento cuando en realidad nos referimos a la masa de un

mol de átomos y análogamente nos referimos a **peso molecular** (PM) de un compuesto cuando nos referimos a la masa de un mol de moléculas.

Ejemplos de cálculos en reacciones ácido-base

Problema 1. Calcular el peso equivalente del HCl y del H₂SO₄.

En el primer caso, actuando el HCl como ácido no hay dudas que sólo puede ceder un ión hidrógeno, entonces:

$$PEq_{HCl} = \frac{PM}{1} = \frac{36,5g}{1} = 36,5g$$

En este caso, como el Peq coincide con el peso de un mol, podremos también decir que 1 mol de HCl contiene 1 equivalente del ácido:

$$1 \text{ mol de HCl} \text{ ----- } 1 \text{ equivalente de HCl}$$

En el caso de H₂SO₄ es necesario conocer qué reacción química ha ocurrido. Se presentan dos casos:

a) El H₂SO₄ cede un protón para dar como producto el ion HSO₄⁻

$$PEq = \frac{PM}{1} = \frac{98g}{1} = 98g$$

b) El H₂SO₄ cede los 2 protones para dar como producto el ion SO₄⁼

$$PEq = \frac{PM}{2} = \frac{98g}{2} = 49g$$

En el primer caso un mol de H₂SO₄ contendrá 1 equivalente del ácido.

$$1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 1 \text{ equivalente de H}_2\text{SO}_4$$

En el segundo caso, como el equivalente pesa la mitad que un mol del ácido, podremos decir que en un mol de ácido hay contenidos 2 equivalentes del mismo.

$$1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 2 \text{ equivalentes de H}_2\text{SO}_4$$

Generalizando, podremos decir que el número por el cual se divide el peso de un mol al calcular un peso equivalente, nos indica cuantos equivalentes están contenidos en un mol de ese compuesto.

Problema 2. Calcular cuántos equivalentes hay en 20 g de NaOH.

Como el NaOH sólo puede ceder un OH⁻, entonces tendrá un equivalente por mol. Como su PM es 40g tenemos:

$$40g \text{ de NaOH} \text{ ----- } 1 \text{ Eq}$$

$$20 \text{ g de NaOH} \text{ ----- } X = 0,5 \text{ Eq}$$

Problema 3. ¿Cuántos equivalentes de HCl reaccionarán con 20 g de NaOH?

Por el resultado anterior sabemos que 20 g de NaOH corresponden a 0,5 equivalentes de NaOH, por lo tanto, como **las reacciones químicas son equivalente a equivalente**, necesitaremos 0,5 equivalentes de HCl para que reaccionen completamente con esa cantidad de base.

En primer lugar debemos visualizar nuestro objetivo, es decir obtener 200 kilos de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Por tratarse de un problema de $\text{P} \rightarrow \text{R}$ debemos partir de la cantidad de producto a obtener para hacer el cálculo de la cantidad de reactivo necesaria.

Dado que el rendimiento de la reacción es del 80 %, esto nos indica que para obtener 80 kilos de producto debemos generar 100 kilos por lo que debemos hacer reaccionar una cantidad de reactivo suficiente para esa cantidad.

$$\begin{array}{l} 80 \text{ kilos obtenidos} \text{ -----} 100 \text{ kilos generados} \\ 200 \text{ kilos obtenidos} \text{ -----} x = 250 \text{ kilos generados} \end{array}$$

O sea, debemos calcular cuánto $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ puro será necesario para la reacción:

$$\begin{array}{l} 702 \text{ kilos de } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{ -----} 312 \text{ kilos de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \\ 250 \text{ kilos de } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{ -----} x = 111,1 \text{ kilos de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \end{array}$$

Luego, como no disponemos de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sino un mineral que contiene 15% de dicho compuesto:

$$\begin{array}{l} 15 \text{ kilos de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ -----} 100 \text{ kilos de fosforita} \\ 111,1 \text{ kilos de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ -----} x = 740,7 \text{ kilos de fosforita} \end{array}$$

Respuesta: serán necesarios 740,7 kilos de fosforita.

CAPÍTULO 4

Termoquímica

La Termoquímica es una rama muy importante de la Termodinámica. La **Termodinámica** estudia los cambios o transferencias de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos. Proviene del griego (*therme*, calor y *dynamis*, potencia) y puede predecir si una determinada reacción puede llevarse a cabo en ciertas condiciones, es decir, si va a ser espontánea o no. La **Termoquímica** estudia la relación entre las reacciones químicas y los cambios de energía que involucran calor, asociados a dichas reacciones.

Lo primero que debemos hacer es definir algunos términos que vamos a utilizar en este capítulo como por ejemplo la **energía**, que es la capacidad de realizar trabajo o de transferir calor. Asimismo llamamos **trabajo** (w) a la energía utilizada para lograr el desplazamiento de un cuerpo cierta distancia (d) contra una determinada fuerza (F) y lo calcularemos por medio de la siguiente ecuación:

$$w = F \cdot d \quad \text{Ec. 4.1}$$

Por otro lado definiremos al **calor** (q) como la energía necesaria para aumentar la temperatura de un objeto.

Para poder estudiar las transferencias de energía o calor debemos definir dos nuevos conceptos, **sistema** o sea lo que nos interesa estudiar, es decir una porción de materia aislada (físicamente o en forma virtual) para su estudio y **entorno** que sería todo lo que rodea al sistema. Los sistemas pueden clasificarse en: abiertos, aquellos que intercambian energía y materia con el entorno, cerrados aquellos pueden intercambiar solamente energía pero no intercambian materia con el entorno y aislados aquellos que no intercambian ni energía ni materia con el entorno.

A su vez debemos considerar que la energía de un sistema, puede distribuirse en distintas formas. La **energía cinética** (E_c) es la energía que tiene un sistema en función de su velocidad y se puede calcular por medio de la Ec. 4.2:

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde m es la masa de dicho sistema y v es la velocidad del mismo.

Por ejemplo una bola de billar en movimiento tendrá cierta energía cinética que le permitirá lograr el desplazamiento de otra contra la cual impacte. También los átomos o moléculas en movimiento poseen energía cinética.

Por otro lado un sistema puede tener otra forma de energía llamada **energía potencial** (E_p), que está relacionada con su posición (altura) $E_p = \delta \cdot g \cdot h$ y le permitirá realizar trabajo si el objeto disminuye su altura. Esta forma de energía es la que permite que si tenemos dos objetos conectados por una polea, la disminución de la energía potencial del objeto más pesado, al descender atraído por la fuerza de gravedad, provocará un desplazamiento (ascenso) y por lo tanto realización de trabajo sobre el objeto más liviano (Figura 4.1).

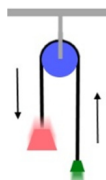


Figura 4.1. Dos cuerpos de distinto peso conectados por una polea.

De forma similar, en los enlaces de los compuestos químicos se almacena energía potencial, que puede liberarse como calor o almacenarse en nuevos enlaces, cuando éstos reaccionan.

A la suma de la energía cinética y potencial de un sistema se la llama **energía interna** (E).

Las distintas formas de energía pueden inter-convertirse, por ejemplo un objeto a cierta altura tiene cierta energía potencial, como la pelota de la Figura 4.2, que al caer puede convertir en energía cinética y finalmente al chocar con el piso puede disiparse como calor.



Figura 4.2. Pelota cayendo de una torre. Conversión de E_p en E_c .

La unidad para la energía en el Sistema Internacional de Unidades (SI) es el **joule (J)** que se define como: $1 \text{ joule} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$, sin embargo es habitual utilizar una unidad que no pertenece al SI llamada **caloría (cal)**, que fue definida como la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de 14 a 15°C a 1 g de agua. La equivalencia entre ambas unidades es la siguiente:

$$1 \text{ caloría} = 4,184 \text{ Joule}$$

Veremos más adelante en este capítulo que en nutrición se utiliza la **caloría nutricional** (Cal) que equivale a 1000 cal o 1 kcal.

Primera ley de la termodinámica

Dijimos anteriormente que podemos encontrar la energía de un sistema en distintas formas y que además éstas pueden inter-convertirse o intercambiarse con su entorno en forma de

calor o trabajo. Más allá de estas transformaciones, la energía total del Universo, constituido por sistema y entorno, se conserva (no se crea ni se destruye) lo que está establecido por la llamada **primera ley de la termodinámica**.

En función de esto, si un sistema intercambia calor o energía con su entorno se producirá una variación en su energía interna (ΔE) que podremos escribir de acuerdo a la Ec. 4.3:

$$\Delta E = w + q \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde consideraremos con signo positivo al calor entregado al sistema (aumentará su energía) y con signo negativo al calor cedido por el sistema al entorno (disminuirá su energía); de forma análoga consideraremos con signo positivo al trabajo realizado sobre el sistema y con signo negativo al trabajo realizado por el sistema (Figura 4.3).

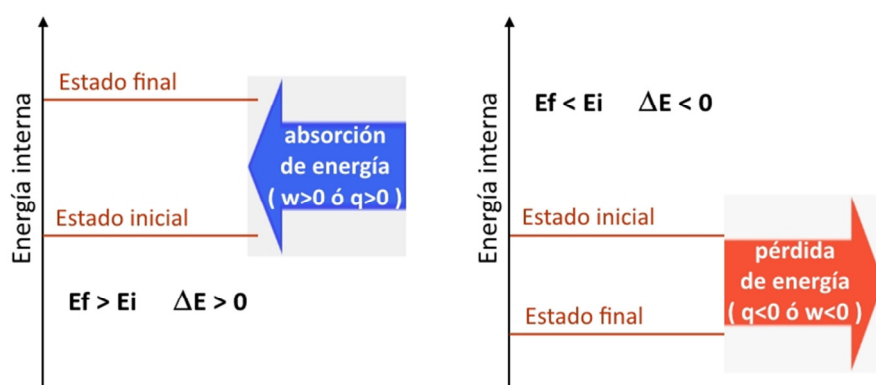


Figura 4.3. Energía interna de un sistema e intercambio de energía con el entorno.

Llamaremos **endotérmicos** a aquellos procesos donde el sistema absorbe calor del entorno ($q > 0$) lo que conducirá a un aumento de su energía interna y **exotérmicos** a aquellos procesos en los que el sistema pierde calor transfiriéndoselo al entorno ($q < 0$) llevándolo a una disminución de su energía interna.

Entalpía

Muchos de los procesos que ocurren a nuestro alrededor y la mayoría de los que ocurren en los seres vivos suceden a presión atmosférica constante.

La función termodinámica **entalpía** (H) explica el flujo de calor en los procesos que ocurren a presión constante cuando no se realiza más trabajo que el de expansión o compresión. Matemáticamente se la define como:

$$H = E + P \cdot V \quad \text{Ec. 4.4}$$

Al igual que con la energía, más que el valor de H del sistema, nos interesará la variación de ésta a lo largo de un proceso (ΔH). En los procesos que ocurren a presión constante estará dada por la Ec. 4.5:

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde P es la presión y ΔV es el cambio de volumen.

Dijimos inicialmente que el trabajo lo definimos como $w = F \times d$ (Ec. 4.1), lo que nos permitiría calcular el trabajo que debe realizar un gas para mover el pistón de un recipiente que lo contiene, una distancia d , como muestra la Figura 4.4:

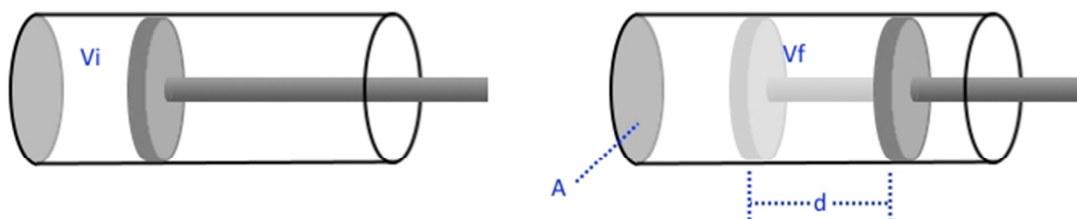


Figura 4.4. Expansión de un gas en un cilindro.

Multiplicando y dividiendo la Ec. 4.1 por el área del pistón, nos queda:

$$w = F \cdot d \cdot \frac{A}{A} = \frac{F}{A} \cdot d \cdot A = P \cdot V \quad \text{Ec. 4.6}$$

Como F/A es la presión P y $d \cdot A$ es el volumen V , la Ec. 4.6 queda $w = P \cdot V$. El volumen V es en realidad el volumen de expansión ($V_f - V_i$) o ΔV .

Dado que en una expansión $V_f - V_i > 0$, para respetar lo que mencionamos anteriormente (que el trabajo realizado por el sistema debe tener un valor negativo), escribiremos:

$$w = -P \cdot \Delta V \quad \text{Ec. 4.7}$$

Reemplazando en la expresión de ΔH (Ec. 4.5) por las expresiones 4.3 y 4.7, a presión constante tendremos:

$$\Delta H = (w + q_p) - w = q_p \quad \text{Ec. 4.8}$$

Donde q_p es el calor intercambiado a presión constante.

El cambio de entalpía es igual al calor absorbido o liberado a presión constante.

Como el calor es relativamente fácil de medir y dado que muchos de los cambios que ocurren en los procesos físicos o químicos ocurren a presión constante, la entalpía es una función más útil que la energía interna. Por otro lado la diferencia entre ΔE y ΔH es relativamente pequeña ya que $P \cdot \Delta V$ también lo es.

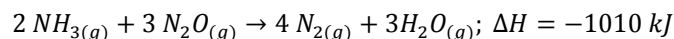
En los procesos endotérmicos (aquellos donde el sistema absorbe calor) ΔH será >0 , mientras que en los procesos exotérmicos $\Delta H < 0$.

Entalpía de reacción

El **cambio de entalpía** que acompaña una reacción se conoce como **entalpía de reacción** o simplemente **calor de reacción**. Es la cantidad de calor absorbida o liberada, a presión constante, que acompaña a cualquier tipo de reacción química. Depende de la naturaleza de los

reactivos, de su cantidad, del estado de agregación, de la concentración, de la temperatura y de la condición de presión o de volumen constante a que se efectúa la reacción.

Un ejemplo de ecuación termoquímica es la siguiente:



La reacción se produce a presión constante con un desprendimiento de 1010 kJ (signo negativo) cada dos moles de $\text{NH}_{3(g)}$ que reaccionan.

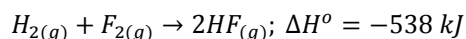
Para comparar las entalpías de diferentes reacciones se suelen definir algunas de estas variables de forma de tener las mismas condiciones, lo que se conoce como estado **estándar**. Habitualmente se define a este estado estándar como aquel en el cual se encuentra la sustancia en su forma pura a una presión de 1 bar y a la temperatura de interés que usualmente suele ser 25°C (298K). Para identificar este estado, se le suele agregar el supra índice ° al ΔH (ΔH°).

Es importante además destacar que *en todas las ecuaciones termoquímicas debe indicarse el estado de agregación (sólido, líquido y gas) de cada una de las especies puestas en juego en la reacción química (reactivos y productos)*, ya que como veremos más adelante cualquier cambio de estado implica una variación de entalpía.

Energía de Enlace y Calor de Reacción

En las reacciones químicas se rompen y se forman nuevos enlaces químicos. Siempre se requiere energía para romper un enlace químico y se libera energía cuando se forma un enlace a partir de los átomos aislados.

El ΔH de una reacción química dependerá del balance de la energía absorbida en la ruptura de los enlaces de los reactivos y de la energía liberada al formarse los nuevos enlaces a partir de los átomos aislados. Por ejemplo, para la reacción de formación del HF:



Se rompe 1 enlace H-H y 1 enlace F-F, y se forman 2 enlaces H-F (Figura 4.5). La entalpía de reacción (ΔH_r) es el balance resultante de la energía necesaria para romper los 2 enlaces de los reactivos (ΔH_1 y ΔH_2) y formar los 2 enlaces H-F, y dicho balance es negativo, lo que sugiere que la reacción es exotérmica.

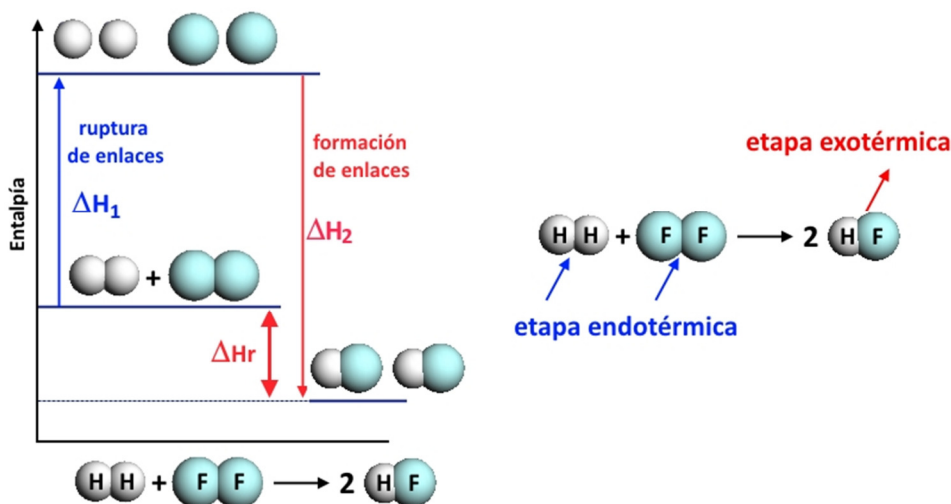


Figura 4.5. Entalpía de la reacción de formación de HF: entalpía de ruptura y formación de enlaces.

La **energía de enlace** es la energía que se necesita para dissociar un mol de enlace de una sustancia covalente en su estado gaseoso en átomos en su estado gaseoso.

Se puede estimar la entalpía de una reacción química a partir de energías de enlaces. El ΔH°_{reacc} se relaciona con las energías de enlace de los reactivos y productos en *reacciones en fase gaseosa* mediante la siguiente ecuación (Ec. 4.9):

$$\Delta H^\circ_{reacc} = \Sigma E \text{ enlaces rotos (reactivos)} - \Sigma E \text{ enlaces formados (productos)} \quad \text{Ec. 4.9}$$

A presión constante el cambio neto de entalpía de una reacción es la cantidad de energía que se requiere para romper todos los enlaces de las moléculas de reactivos menos la cantidad de energía necesaria para romper todos los enlaces de las moléculas de productos.

Dicho de otro modo, se entrega energía para romper un enlace y se libera energía para formar un enlace. Para la siguiente reacción: $Br_{2(g)} + 3F_{2(g)} \rightarrow 2BrF_{3(g)}$

Las energías de enlace son:

$$E_{Br-Br} = 192 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{F-F} = 159 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{Br-F} = 197 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{reacc} = [E_{Br-Br} + 3E_{F-F}] - [6 E_{Br-F}] = [192 \text{ kJ} + 3 \times 159 \text{ kJ}] - [6 \times 197 \text{ kJ}] = -513 \text{ kJ}$$

A continuación definiremos diferentes tipos de calores, según el tipo de reacción química.

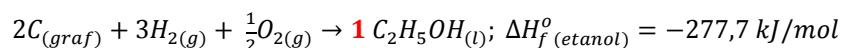
Calor de Formación

Es la cantidad de calor que se pone en juego, a presión constante, cuando se forma un mol (1 mol) de una sustancia a partir de sus elementos, con todas las sustancias en su estado más

estable a la temperatura de elección. Se denomina calor de formación estándar al calor de formación a 1 atm a la temperatura de trabajo y se lo identifica como ΔH_f° .

Si un elemento pudiera existir en más de un estado, se considerará la forma más estable. Por ejemplo el carbono podría estar a 25°C como grafito o diamante, pero se considera la primera por ser la más estable.

Dado que por la definición **se forma 1 mol de sustancia**, se suelen expresar los ΔH_f° por mol de la sustancia que se forma, y al escribir la ecuación correspondiente debemos cuidar de balancearla coherentemente con esa condición, como indicamos con la formación del etanol:



Se considera arbitrariamente que *los elementos en estado estándar tienen un calor de formación ($H_f^\circ =$ entalpía molar estándar de formación) igual a cero.*

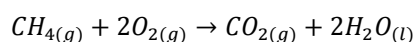
A partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos se puede calcular el ΔH_r , como se indica a continuación (Ec. 4.10):

$$\Delta H_{reacc}^\circ = \Sigma \Delta H_{f(prod)}^\circ - \Sigma \Delta H_{f(react)}^\circ \quad \text{Ec. 4.10}$$

Esto nos permite, a partir de una tabla de entalpías de formación de sustancias, calcular el ΔH de cualquier reacción.

Ejemplo de cálculo

Calcular el ΔH° de la siguiente reacción:



Usando los siguientes valores de entalpías de formación:

$$\Delta H_f^\circ CH_{4(g)} = -17,889 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ CO_{2(g)} = -94,052 \text{ kcal/mol}$$

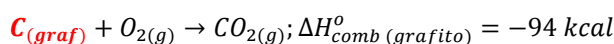
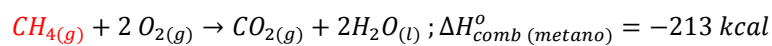
$$\Delta H_f^\circ H_2O_{(l)} = -68,317 \text{ kcal/mol}$$

La $\Delta H_f^\circ O_{2(g)}$ no la dan como dato porque vale 0. De esta forma, el ΔH° de la reacción se calcula aplicando la Ec. 4.10.

$$\begin{aligned} \Delta H_{reacc}^\circ &= [\Delta H_f^\circ CO_{2(g)} + 2 \cdot \Delta H_f^\circ H_2O_{(l)}] - [\Delta H_f^\circ CH_{4(g)} + 2 \cdot \Delta H_f^\circ O_{2(g)}] = \\ &= [-94,052 \text{ kcal/mol} - 2 \times 68,317 \text{ kcal/mol}] - [-17,889 \text{ kcal/mol} + 2 \times 0 \text{ kcal/mol}] = \\ \Delta H_{reacc}^\circ &= -212,8 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Calor de Combustión

La combustión es la reacción de un compuesto químico con oxígeno. La combustión de sustancias orgánicas suele generar como productos dióxido de carbono gaseoso y agua. El **calor de combustión** es la cantidad de calor que se desprende a presión constante, al quemar un mol (1 mol) de sustancia con cantidad suficiente de oxígeno. A continuación damos como ejemplos las reacciones de combustión del metano ($CH_{4(g)}$) y del carbono grafito ($C_{(s)}$).



La especie que está resaltada en color rojo, es la que combustiona, es decir, la que reacciona con oxígeno, y se puede observar que ambas están representadas en la ecuación con 1 mol.

En la segunda reacción, puede observarse que la cantidad de calor corresponde al calor de combustión del carbono grafito ($\Delta H_{comb}^o(\text{grafito})$), pero también es el calor de formación del dióxido de carbono ($\Delta H_f^o(\text{dióxido de carbono})$), porque se está formando a partir de sus elementos en estado estándar.

Dado que la definición considera la **combustión de 1 mol de sustancia**, se debe tener la precaución de considerarlo al momento de balancear la ecuación.

La combustión de las sustancias orgánicas en el aire se produce rápidamente y con desprendimiento de calor. Un ejemplo es la combustión del metano (CH₄).

Calor de Neutralización

Es la cantidad de calor que se desprende, a presión constante, cuando reacciona un peso equivalente de un ácido fuerte con un peso equivalente de una base fuerte.



Ejemplos de cálculos

Calcular la cantidad de calor liberada al hacer reaccionar 200 ml de una solución de H₂SO₄ 0,50 N con 10 g de NaOH.

En primer lugar debemos calcular el número de equivalentes de cada reactivo para determinar la cantidad que reaccionará:

$$1000 \text{ ml de } H_2SO_4 \text{ ----- } 0,50 \text{ equivalentes de } H_2SO_4$$

$$200 \text{ ml de } H_2SO_4 \text{ ----- } X=0,10 \text{ equivalentes de } H_2SO_4$$

$$40 \text{ g de NaOH ----- } 1 \text{ equivalentes de NaOH}$$

$$10 \text{ g de NaOH ----- } X=0,25 \text{ equivalentes de NaOH}$$

Luego, como el H₂SO₄ es el reactivo limitante:

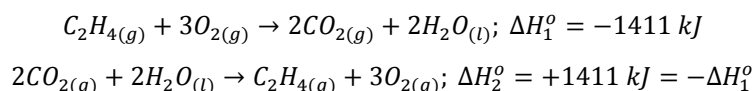
$$1 \text{ equivalente ----- } 13,7 \text{ kcal}$$

$$0,1 \text{ equivalentes ----- } X= 1,37 \text{ kcal}$$

Respuesta: se liberarán 1,37 kcal

Leyes fundamentales de la termoquímica

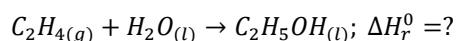
Ley de Lavoisier-Laplace: “El calor puesto en juego en una reacción química es igual y de signo contrario al de la reacción inversa”.



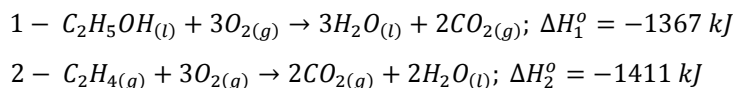
Ley de Hess: Si una reacción se puede escribir como la suma de 2 o más reacciones químicas, es decir, la reacción se produce en etapas, entonces su ΔH_r se puede calcular como la suma de los valores correspondientes a los ΔH de cada una de dichas etapas.

Podemos manejar las ecuaciones termoquímicas como si fueran algebraicas, esto es útil para determinar calores de formación de compuestos no sintetizables, cuyo calor de formación no se puede medir experimentalmente. Se logra haciendo intervenir a los productos y reactivos en otras reacciones cuyos calores de formación sí son medibles. A continuación damos un ejemplo.

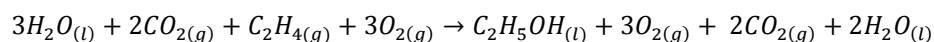
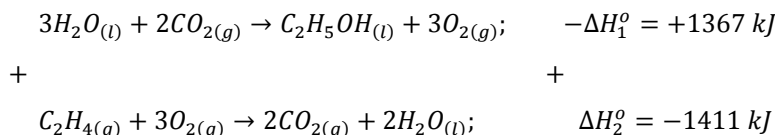
Calcular el calor de reacción de la siguiente reacción química:



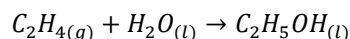
Sabiendo que las siguientes reacciones químicas son posibles y sus ΔH° se pueden medir en un calorímetro:



Invertimos la ecuación 1 para que el etanol (C_2H_5OH) quede del lado de los productos y le cambiamos el signo a $\Delta H^{\circ 1}$. La ecuación 2 la dejamos tal cual. Luego le sumamos la ecuación 1 invertida a la ecuación 2 para obtener la ecuación propuesta inicialmente, luego de haber cancelado todas las sustancias que son iguales y que aparecen a ambos lados de la flecha luego de haber sumado reactivos de un lado y productos del otro. A continuación se indica el procedimiento:



Las 2 moléculas de CO₂ y las 3 moléculas de O₂ se cancelan, y me queda 1 molécula de agua del lado de los reactivos. De esta forma, la ecuación neta queda como la planteada al principio del enunciado:



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 1367 \text{ kJ} + (-1411 \text{ kJ}) = -44 \text{ kJ}$$

Si sumamos ecuaciones algebraicas, también sumamos los ΔH° con sus respectivos signos.

Si para obtener la ecuación deseada fuera necesario multiplicar alguna de las ecuaciones que se dan como dato por un coeficiente, el ΔH° de ésta debe multiplicarse por el mismo coeficiente.

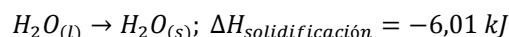
Entalpía de procesos físicos

Entalpías de cambio de estado

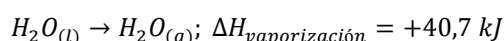
Vimos anteriormente que la materia se la podía encontrar en distintos estados de agregación; el pasaje entre estos distintos estados, involucra una variación de entalpía. Por ejemplo el **calor de fusión** es la cantidad de calor que se absorbe durante el pasaje de 1 mol de agua sólida a líquida:



Como consecuencia de la Ley de Lavoisier-Laplace el proceso de solidificación del agua será exotérmico:



Análogamente el resto de los cambios de estados tendrán sus correspondientes entalpías, ej. el **calor de vaporización** es la cantidad de calor que se absorbe durante el pasaje de 1 mol de agua líquida a gaseosa:



Y por ende, la condensación de agua vapor a agua líquida es un proceso exotérmico.

Calor de Disolución

Es la cantidad de calor que se pone en juego cuando **se disuelve** una determinada cantidad de sustancia sólida en un solvente dado. La disolución de urea en agua es un proceso endotérmico, tiene un $\Delta H_{\text{disolución}} = + 57,8 \text{ cal/g}$. Por otro lado el CaCl₂ tiene un $\Delta H_{\text{disolución}} = - 77,8 \text{ cal/g}$.

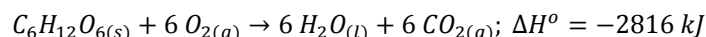
Calor de Dilución

Es la cantidad de calor que se pone en juego cuando **se diluye** una solución concentrada de alguna sustancia con mayor cantidad de solvente. El calor de dilución del H_2SO_4 concentrado con agua es $\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -67,9 \text{ kJ/mol}$ de ácido, para una relación 10 moles de agua a 1 mol de ácido.

Alimentos y Combustibles

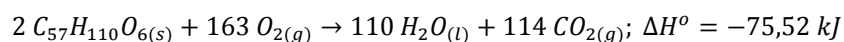
La energía liberada cuando se quema 1 g de una sustancia (alimento o combustible) se conoce como **valor energético**.

La mayor parte de la energía que los animales necesitan proviene de los hidratos de carbono y lípidos que ingieren. La energía liberada se utiliza para el crecimiento, desarrollo de actividad celular y reserva energética. Los polisacáridos se descomponen en el intestino dando glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). La glucosa, soluble en sangre, es transportada por la misma a las células donde reacciona con el O_2 en una serie de pasos para dar finalmente $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ y energía:



El valor energético medio de los hidratos de carbono y de las proteínas es de 4 kcal/g.

Los lípidos (grasas y aceites) experimentan el mismo tipo de reacción. La combustión de la triestearina, un triglicérido que se encuentra en varios alimentos viene dada por:



El cuerpo aprovecha la energía de los alimentos para mantener la temperatura del mismo, contraer los músculos, construir y reparar tejidos. Cualquier exceso de energía se almacena en el organismo en forma de grasas. El valor energético medio de los lípidos es de 9 kcal/g.

En alimentos se usa el concepto de **caloría nutricional** o **caloría grande**. La **caloría grande** o **caloría-kilogramo** es la energía calorífica necesaria para elevar en un grado Celsius la temperatura de un kilogramo de agua. Empleada en Biología/Alimentación y Nutrición, se expresaba con el símbolo **Cal** (con "C" mayúscula), de modo que $1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$. Actualmente, tal denominación se considera incorrecta; en su lugar debe utilizarse la **kilocaloría (kcal)**, sin embargo la información nutricional de las etiquetas de los alimentos está expresada en Cal.

Aplicaciones en agronomía

Los conceptos de energía aportada por los alimentos tienen aplicación directa en el diseño de la dieta para alimentación animal. A continuación ejemplificamos con un ejercicio de cálculo.

Ejemplo de cálculo

En base a la composición porcentual de los granos de Maíz y Sorgo:

- a) Calcular la energía (en kilocalorías) que aporta cada uno de ellos por kilogramo (1 kg) de grano y una mezcla de 70% maíz y 30% de sorgo.
- b) El requerimiento energético de las vaquillonas de 350 kg de Peso Vivo es de 19,8 Megacalorías/día. Calcule para cada alimento ¿cuantos kg/día por cabeza se deberá suministrar?

Cereal (grano)	Hidratos de carbono (%) (HC)	Proteínas (%) (P)	Lípidos (%) (L)
Maíz	73,0	9,2	4,6
Sorgo	70,7	10,4	3,1

HC: hidratos de carbono, P: proteínas, L: lípidos.

- a) Cada 100 g de Maíz tendremos:

$$73,0 \text{ g HC} \times 4 \text{ kcal/g HC} + 9,2 \text{ g P} \times 4 \text{ kcal/g P} + 4,6 \text{ g de L} \times 9 \text{ kcal/g de L} = 370 \text{ kcal}$$

Por lo que 1kg aportará 3700 kcal

- Cada 100 g de Sorgo tendremos:

$$70,7 \text{ g HC} \times 4 \text{ kcal/g HC} + 10,4 \text{ g P} \times 4 \text{ kcal/g P} + 3,1 \text{ g de L} \times 9 \text{ kcal/gL} = 352,3 \text{ kcal}$$

Por lo que 1kg aportará 3523 kcal

Luego para la mezcla tenemos:

$$3700 \text{ kcal/kg maíz} \times 70 \text{ kg maíz/100 kg mezcla} + 3523 \text{ kcal/kg sorgo} \times 30 \text{ kg sorgo/100 kg mezcla} = 3647 \text{ kcal/ kg mezcla}$$

- b) Cada vaquillona requiere 19,8 Megacalorías/día, es decir 19800 kcal/día, por lo que tenemos para:

$$\text{Maíz: } 19800 \text{ kcal/día} \times 1\text{kg}/3700 \text{ kcal} = 5,35 \text{ kg/día}$$

$$\text{Sorgo: } 19800 \text{ kcal/día} \times 1\text{kg}/3523 \text{ kcal} = 5,62 \text{ kg/día}$$

$$\text{Mezcla: } 19800 \text{ kcal/día} \times 1\text{kg}/3647 \text{ kcal} = 5,43 \text{ kg/día}$$

CAPÍTULO 5

Soluciones y Propiedades Coligativas

Soluciones

La química de las soluciones interviene en nuestra vida diaria. Todos los procesos biológicos tienen lugar en algún tipo de solución líquida. Por ejemplo, los fluidos corporales de los animales (sangre, linfa, entre otros) son soluciones acuosas de muchas y variadas sustancias.

Una solución salina de nutrientes en agua, baña y nutre las células del cuerpo humano. Las células parenquimatosas, que abundan en los tejidos vegetales, transportan en solución algunos de los constituyentes químicos que elaboran.

Los océanos y mares son soluciones acuosas de distintos componentes, constituyendo ambientes propicios para una intensa y activa vida animal y vegetal.

La diversidad de productos químicos que utilizamos diaria y continuamente se elaboran mediante procesos que incluyen soluciones líquidas de diversos solventes (agua, alcohol, éter, benceno).

Estos y otros procesos que ocurren a nuestro alrededor nos marcan la importancia que tienen las soluciones, pues en ellas es evidente que se producen trascendentes reacciones químicas que, especialmente en el campo biológico, es de nuestro interés conocer e interpretar. Prueba de ello es el hecho de que pequeñas variaciones en la solubilidad de algunas sustancias en un determinado medio, puede significar la diferencia entre la vida y la muerte.

Solución, soluto y solvente

Una **solución** es una mezcla homogénea de dos o más componentes. **Homogéneo** significa que las propiedades intensivas y aspecto de todas las partes de la solución son uniformes, es decir, no hay límite visible entre ellas.

Al hablar de soluciones generalmente se lo hace en términos de soluto y solvente. Habitualmente se considera que la sustancia presente en mayor cantidad recibe el nombre de **solvente**, en tanto que la otra es el **soluto**. Esta definición no es general y suele asignarse el papel de solvente a aquel cuyo estado de agregación (líquido, gas o sólido) coincide con el de la solución, e incluso, en ocasiones se le atribuye el papel de soluto al que tiene mayor interés

desde el punto de vista químico. Por ejemplo, en una solución de ácido sulfúrico concentrado hay 2 gramos de agua por cada 98 gramos de ácido, sin embargo, suele atribuírsele al agua el papel de solvente.

Como todas las mezclas gaseosas son homogéneas, cualquier mezcla de gases es una solución gaseosa, por ejemplo el aire.

Los sólidos disueltos en sólidos, que constituyen las aleaciones, son de uso general: oro amarillo (oro y cobre), latón (cobre y zinc), el bronce (cobre y estaño).

Lo primero que vamos a tratar de entender es el proceso de formación de una solución: las moléculas de solvente son atraídas por los iones superficiales de soluto, cada ion es rodeado por moléculas de solvente, en un proceso que se denomina solvatación o en el caso particular de que el solvente fuera agua, hidratación.

En el caso de soluciones de solutos iónicos en solventes polares, los iones interactúan con las moléculas de solvente formando una especie de estructura denominada **solvato**, en la cual los cationes atraen a las moléculas polares de solvente por su extremo negativo y los aniones por su parte positiva, por medio de interacciones del tipo ión-dipolo (Figura 5.1).

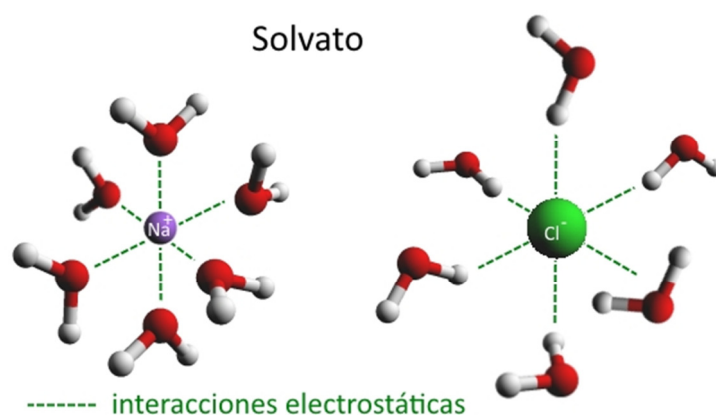


Figura 5.1. Formación de solvato.

Durante la formación del solvato se producen cambios energéticos que pueden entenderse de la siguiente manera (Figura 5.2). Para poder pasar a formar parte de la solución las moléculas de soluto deben separarse entre sí, lo que implica romper las fuerzas intermoleculares que las mantienen unidas, este proceso implica un gasto energético que está relacionado con una absorción de energía (ΔH_1). Algo similar ocurre para separar las moléculas de solvente (ΔH_2). Luego al formarse el solvato, se producen interacciones entre las moléculas de soluto y solvente, lo que implica una liberación de energía en forma de calor (ΔH_3).

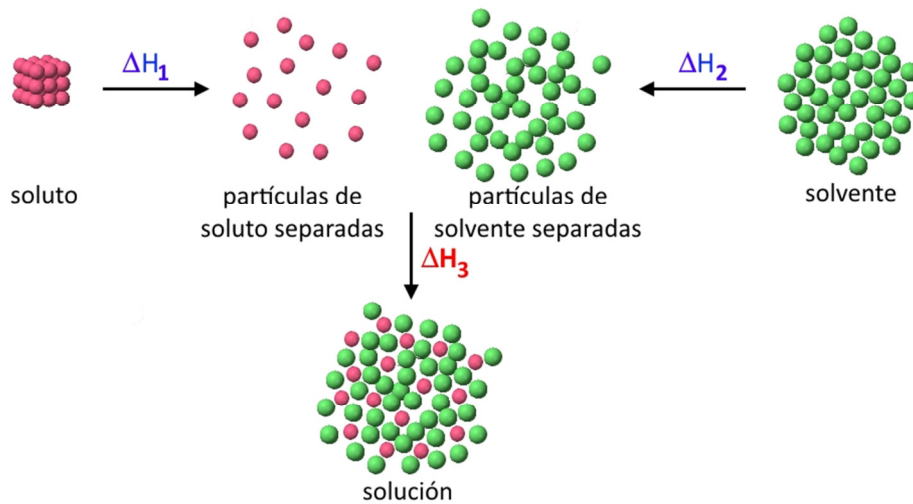


Figura 5.2. Energías asociadas a la formación de la solución.

Del balance de estos tres procesos tendremos el ΔH del proceso global de disolución, que hará que algunos solutos tengan un $\Delta H_{\text{disolución}}$ positivo como la urea o el NH_4NO_3 y otros tienen valores negativos como el MgSO_4 o el CaCl_2 .

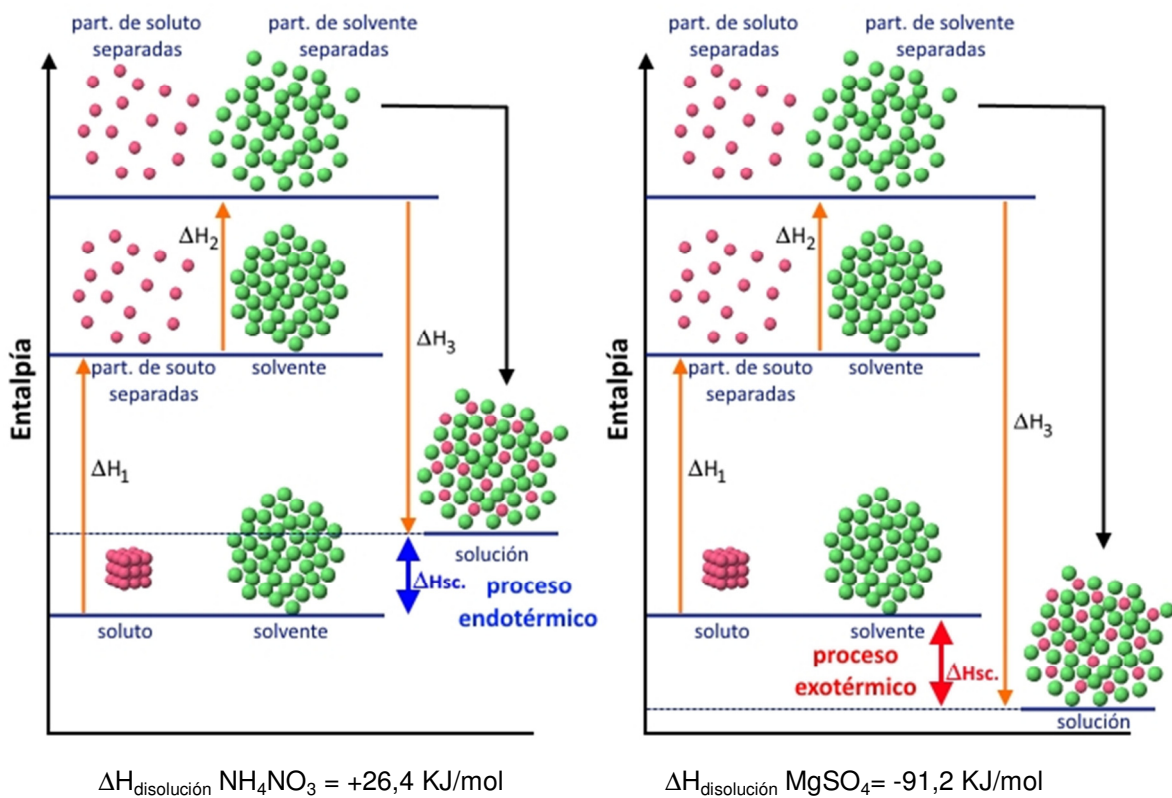


Figura 5.3. Entalpías de disolución para un proceso endotérmico y exotérmico.

Unidades de concentración

Los sistemas materiales se pueden clasificar en sustancias puras y mezclas. Las **sustancias puras** se caracterizan por tener composición química definida. Por ejemplo si consideramos la glucosa, su composición centesimal es 53,3% de O, 6,7% de H y 40,0% de C y está definida por su fórmula molecular ($C_6H_{12}O_6$), por lo tanto será siempre igual independientemente de la cantidad que se tenga de dicha sustancia. Sin embargo una **mezcla** está constituida por más de una sustancia pura y su composición química dependerá de la proporción de los componentes, la que puede ser muy variada. Por ejemplo si le pedimos a un grupo de personas que preparen una solución de sal de mesa en agua, seguramente todas harían soluciones que diferirían en las proporciones de sal y agua. Para poder ponernos de acuerdo en la composición de las soluciones aparece el concepto de **concentración**, que establece la relación entre las **cantidades de soluto y solución** o entre las cantidades de **soluto y solvente**.

Un concepto auxiliar muy utilizado en el cálculo de la concentración de las soluciones es la **densidad de la solución**. Se trata de una magnitud que relaciona la masa de solución con el volumen de la misma. En función de la definición de concentración que vimos anteriormente (relación soluto-solución o soluto-solvente), podemos apreciar que *la densidad de la solución no es una unidad de concentración*, es un parámetro que solamente se va a utilizar para transformar el volumen de solución en masa de solución y viceversa.

Modos de expresar la concentración

Las distintas maneras de expresar, en forma cuantitativa, la concentración constituyen las **unidades de concentración**.

Unidades Físicas: expresan la cantidad de soluto (en masa o volumen) que se encuentra disuelta en cierta cantidad de solución, dada también en masa o volumen. Para preparar una solución en base a estas unidades no es necesario conocer nada sobre la naturaleza química del soluto.

Usualmente dicha relación se expresa en forma porcentual.

- **Porcentaje peso en peso ($\% P/P$):** indica la cantidad de gramos de soluto contenidos en 100 g de solución.

Ejemplo: Una solución de urea 6% P/P , indica se hay disueltos 6 g de urea cada 100 g de solución.

- **Porcentaje peso en volumen ($\% P/V$):** indica la cantidad de gramos de soluto disueltos en 100 ml de solución.

Ejemplo: una solución de glutamato de sodio 10 % P/V indica que hay 10 g de glutamato de sodio contenidos en 100 ml de la misma.

- **Porcentaje volumen en volumen ($\% V/V$):** indica la cantidad de ml de soluto que se encuentran en 100 ml de solución.

Ejemplo: solución 9,6 % V/V de etanol, indica que hay 9,6 ml de etanol disueltos en 100 ml de solución.

Habitualmente esta última unidad se suele utilizar para referirnos a las soluciones gaseosas o en aquellas soluciones donde tanto el soluto como el solvente son líquidos. No se utiliza en los casos donde el soluto es sólido ya la cantidad de materia contenida en un determinado volumen de sólido dependerá de su grado de molienda y esto generaría incertidumbre en la cantidad de soluto contenido, sabemos que 1 kilogramo de sal gruesa no ocupa el mismo volumen que un kilogramo de sal fina.

- **Partes Por Millón (ppm):** indica la cantidad de mg de soluto contenidos en 1 kg de solución o la cantidad de μg de soluto cada 1 g de solución.

Generalmente se usa para soluciones que tienen baja concentración de soluto, por ejemplo contaminantes en aguas, oligoelementos en suelo o en aguas de riego, vitaminas en un alimento, entre otros.

Como en esas soluciones, si son acuosas, la densidad suele ser cercana a la del agua (1 g/ml) puede aproximarse la ppm como la cantidad de mg de soluto por litro de solución o la cantidad de μg de soluto cada 1 ml de solución.

Ejemplo: una solución que contiene 150 ppm de Pb^{2+} , contendrá 150 mg de ion Pb^{2+} por cada litro de solución.

Unidades Químicas: Para preparar una solución en base a estas unidades es necesario tener algún conocimiento de la naturaleza química del soluto, como por ejemplo su peso molecular, para lo cual necesitaremos conocer su fórmula química.

- **Molaridad:** indica la cantidad de moles de soluto contenidos en 1 litro (1000 ml) de solución.

Ejemplo: una solución de NaCl 0,6 M (que se lee *0,6 molar*) contiene 0,6 mol de NaCl por litro de solución.

- **Normalidad:** indica el número de equivalentes grammo de soluto contenidos en 1 litro (1000 ml) de solución.

Ejemplo: una solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,2 N (se lee *0,2 normal*) contiene 0,2 equivalentes de la sal por litro de solución.

- **Molalidad:** indica el número de moles de soluto disueltos cada **1000 g de solvente**.

Nótese que es la primera de las unidades de concentración que vemos que relaciona cantidades de soluto y solvente. Al no depender del volumen de solución, esta concentración no cambia debido a la dilatación que provoca el aumento de temperatura en los líquidos, lo que la hace especialmente importante cuando se estudien propiedades de las soluciones que cambian con la temperatura como veremos más adelante, cuando estudiemos propiedades coligativas.

Ejemplo: una solución acuosa de CaCl_2 0,4 m (se lee *0,4 mola*) contendrá 0,4 mol de urea cada 1000 gramos de agua.

- **Fracción molar:** indica la cantidad de moles de uno de los componentes de la solución respecto de la cantidad de moles totales. Puede ser calculado para cada uno de los componentes de la solución incluido el solvente y la suma de las fracciones molares de todos los componentes deberá ser igual a 1.

$$X_{\text{soluto}} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de soluto}}{n^{\circ} \text{ de moles de soluto} + n^{\circ} \text{ de moles de solvente}}$$

$$X_{\text{solvente}} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de solvente}}{n^{\circ} \text{ de moles de soluto} + n^{\circ} \text{ de moles de solvente}}$$

Ejemplo: Si una solución tiene 2,7 mol de solvente y 0,3 mol de soluto, como la cantidad de moles totales es igual a 3, entonces las fracciones molares de solvente (X_{ste}) y soluto (X_{sto}) serán 0,9 (2,7/3) y 0,1 (0,3/3) respectivamente; y $X_{\text{ste}} + X_{\text{sto}} = 0,9 + 0,1 = 1$.

Manejo e interconversión de las unidades de concentración

Unidades Físicas: ejemplos de cálculos

a) Se prepara una solución disolviendo 20 g de NaOH con 140 ml de agua. Calcular la concentración expresada en %^P/_P.

Dado que calcular %^P/_P implica relacionar masa de soluto con masa de solución, lo primero que debemos hacer es calcular dichas magnitudes. La masa de soluto está incluida en el enunciado (20 g), pero la masa correspondiente de solución debemos calcularla. Sabemos que las masas siempre serán aditivas, por lo tanto la masa de solución podremos calcularla sumando las masas de soluto y solvente. Si bien en este caso no tenemos la masa de solvente, como se trata de agua podremos utilizar su densidad (1g/ml) para convertirla en volumen:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ml de agua} \text{-----} 1 \text{ g de agua} \\ 140 \text{ ml de agua} \text{-----} x = 140 \text{ g de agua} \end{array}$$

Entonces la masa de solución será:	masa de soluto:	20 g
	+	masa de solvente:
		140 g
		masa de solución:
		160 g

Luego relacionamos las masas de soluto y solución:

$$\begin{array}{l} \text{en } 160 \text{ g de solución} \text{-----} 20 \text{ g de NaOH} \\ \text{en } 100 \text{ g de solución} \text{-----} x = 12,5 \text{ g de NaOH} \end{array}$$

por lo tanto *la concentración de la solución es 12,5 %^P/_P*

b) Se preparan 300 ml de solución a partir de 30 g de NaC y cantidad suficiente de agua. Expresar su concentración en %^P/_V.

Como vimos anteriormente, %^P/_V se expresa cada 100 ml de solución, por lo tanto:

en 300 ml de solución -----30 g de NaCl
 en 100 ml de solución ----- x = 10 gNaCl

o sea, *la concentración es 10 % P/V*

c) Se prepara una solución disolviendo 80 ml de alcohol y llevando a 500 ml con agua. Expresar la concentración de la solución en % V/V.

Para calcular %^{V/V} lo primero que debemos hacer es relacionar ambas magnitudes, es decir volumen de solvente y volumen de solución. Dado que el enunciado menciona “se lleva a 500 ml” esto quiere decir que se agrega solvente *hasta llegar dicho volumen*, es decir hasta obtener ese volumen de solución.

Entonces:

en 500 ml de solución ----- 80 ml de alcohol
 en 100 ml de solución ----- x = 16 ml de alcohol

es decir, que *la concentración es 16 % V/V*.

Para interconvertir el %^{P/P} y el %^{P/V}, es necesario disponer del dato de la **densidad de la solución**. El siguiente ejemplo nos indica el procedimiento a seguir:

d) Una solución acuosa de CaCl₂ 9 %^{P/V} tiene una densidad de 1,05 g/ml. Expresar su concentración en %^{P/P}.

La densidad de una solución nos indica la masa de solución contenida en 1 ml de la misma. Como vimos anteriormente, la densidad no brinda ninguna información acerca del contenido de soluto, **solamente permite relacionar una masa de solución con su correspondiente volumen**.

El enunciado nos indica que en 100 ml de solución hay 9 g de CaCl₂. Debemos averiguar cuántos gramos de soluto hay en 100 g de solución. Para ello tenemos que calcular qué masa representa 100 ml de solución; esto lo calculamos a través de la densidad:

1 ml de solución ----- 1,05 g de solución
 100 ml de solución ----- x = 105 g de solución

(100 ml de solución son, por lo tanto, equivalentes a 105 g de solución). De aquí se desprende que en 105 g de solución hay 9 g de soluto, entonces:

105 g de solución -----9 g de soluto
 100 g de solución ----- x = 8,6 g de soluto

es decir, *la concentración de la solución de CaCl₂ es de 8,6% P/P*

Unidades Químicas:

Ejemplos de cálculos relacionados con Molaridad

a) Calcularla **M** de una solución que contiene 15 g de KOH (PMR = 56) en 225 ml de solución.

Se requieren dos etapas de cálculos:

1. La conversión de la masa de KOH a número de moles:

$$56 \text{ g de KOH} \text{ ----- } 1 \text{ mol de KOH}$$

$$15 \text{ g de KOH} \text{ ----- } x = 0,268 \text{ mol de KOH}$$

2. La cantidad de moles de soluto por litro de solución:

$$\text{en 225 ml de solución} \text{ ----- } 0,268 \text{ mol de KOH}$$

$$\text{en 1000 ml de solución} \text{ ----- } x = 1,2 \text{ mol de KOH}$$

Como los 1,2 mol de soluto están contenidos en 1000 ml de solución, es evidente que la solución *tiene una concentración 1,2 M* (Puede invertirse el orden de las etapas de cálculo sin que se modifique el resultado.)

b) Calcular cuántos gramos de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (PMR =164) son necesarios para preparar 400 ml de una solución 1,30 M.

Se requieren dos etapas de cálculo:

1. En base a la definición de **Molaridad** (que expresa el número de moles del soluto que hay en 1000 ml de solución) calculamos cuántos moles de soluto son necesarios para preparar los 400 ml.

$$1000 \text{ ml de solución} \text{ ----- } 1,30 \text{ mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$$

$$400 \text{ ml de solución} \text{ ----- } x = 0,52 \text{ mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$$

2. Ahora transformamos en gramos el número de moles de soluto:

$$1 \text{ mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ ----- } 164 \text{ g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$$

$$0,52 \text{ mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ ----- } x = 85,3 \text{ g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$$

Por lo tanto, a 85,3 g de soluto se le agrega agua hasta completar 400 ml.

c) Calcular el volumen de una solución 3,5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (PMR = 96) que contiene 12,5 g del soluto.

Como en los ejemplos anteriores, se requieren dos etapas de cálculo:

1. El dato de concentración de la solución nos indica que en 1000 ml de la misma hay 3,5 moles de soluto, debemos averiguar a cuantos g equivalen:

$$1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ ----- } 96 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$$

$$3,5 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ ----- } x = 336 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$$

2. Ahora calculamos el volumen de solución que contiene 12,5 g de soluto:

$$\begin{array}{l} 336 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{-----} 1000 \text{ ml de solución} \\ 12,5 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{-----} x = 37,2 \text{ ml de solución} \end{array}$$

Por lo tanto, serán necesarios 37,2 ml de solución 3,5 M para disponer de 12,5 g de soluto disueltos en ese volumen de solución.

Ejemplo de cálculos relacionados con **Normalidad**

El mecanismo de resolución es similar al aplicado en los ejemplos a), b) y c) de Molaridad, con la única diferencia que se debe tener en cuenta el **Numero de equivalentes** en lugar del número de moles, es decir, el **peso equivalente** en reemplazo de peso molecular.

a) Calcular la N de una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (PMR = 74) que contiene 10,8 g de soluto disuelto en 250 ml de solución.

La resolución requiere dos etapas de cálculo:

1. Calculamos el peso de soluto que hay en un litro de solución

$$\begin{array}{l} \text{en 250 ml de solución -----} 10,8 \text{ g de } \text{Ca}(\text{OH})_2 \\ \text{en 1000 ml de solución -----} -x = 43,2 \text{ g de } \text{Ca}(\text{OH})_2 \end{array}$$

2. Ahora calculamos el número de equivalentes que hay en un litro de solución; para lo cual necesitamos conocer el peso equivalente del $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$\text{PEqCa}(\text{OH})_2 = \text{PM}/2 = 74 \text{ g} / 2 = 37 \text{ g}$$

$$\begin{array}{l} 37 \text{ g de } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{-----} 1 \text{ equivalente de } \text{Ca}(\text{OH})_2 \\ 43,2 \text{ g de } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{-----} x = 1,17 \text{ equivalente de } \text{Ca}(\text{OH})_2 \end{array}$$

Como los 1,17 equivalente de soluto están contenidos en 1000 ml de solución, es evidente que *la concentración de la solución es 1,17 N.*

Ejemplo de cálculos utilizando unidades **físicas y químicas de concentración**

Calcular la Molaridad (M) de una solución acuosa de CaCl_2 (PMR =111) 45 % P/P , cuya densidad es 1,25 g/ml.

Dado que la Molaridad (M) relaciona moles de soluto con volumen de solución, deberemos realizar dos transformaciones: por un lado debemos pasar la masa de solución a volumen de solución a través de la densidad y por otro lado, la masa de soluto a número de moles (o de equivalentes). Esto es así porque el dato de concentración disponible (45% P/P) relaciona masa

de soluto con masa de solución, mientras que la Molaridad (M) y la Normalidad(N) relacionan número de moles o número de equivalentes de soluto con volumen de solución.

Primero convertimos la masa de solución a volumen de solución con el dato de la densidad

$$\begin{array}{l} 1,25 \text{ g de solución} \text{-----} 1 \text{ ml de solución} \\ 100 \text{ g de solución} \text{-----} x = 80 \text{ ml de solución} \end{array}$$

Luego convertiremos la masa de soluto contenida en ese volumen (45 g) a moles con el PM

$$\begin{array}{l} 111 \text{ g de CaCl}_2 \text{-----} 1 \text{ mol de CaCl}_2 \\ 45 \text{ g de CaCl}_2 \text{-----} x = 0,405 \text{ mol de CaCl}_2 \end{array}$$

Ahora que disponemos de las dos magnitudes involucradas en la definición de **Molaridad**, podremos relacionarlas

$$\begin{array}{l} 80 \text{ ml de solución} \text{-----} 0,405 \text{ mol de CaCl}_2 \\ 1000 \text{ ml de solución} \text{-----} x = 5,1 \text{ mol de CaCl}_2 \end{array}$$

Como los 5,1 moles de soluto están en 1000 ml de solución, *la concentración de la misma es 5,1 M.*

Aplicación en agronomía. Una aplicación agronómica es la preparación de una solución de urea sólida en agua para ser usada como fertilizante nitrogenado.

Dilución

La dilución de una solución, es decir, la adición de más solvente a una solución dada, es un procedimiento muy común.

Las soluciones de drogas terapéuticas se diluyen con frecuencia antes de administrárselas a los pacientes; lo que constituye una fuente de permanente preocupación, ya que las diluciones incorrectas pueden provocar algo mucho más grave que un malestar. En el comercio se ofrecen jugos de frutas concentrados que deben ser diluidos antes de beberlos. Generalmente los agroquímicos se presentan en preparados comerciales concentrados que es necesario diluir previo a su aplicación.

La dilución **no cambia la cantidad de soluto (masa o moles)** presente en la solución. La diferencia entre la solución original (concentrada) y la diluida es que en esta última, **la misma cantidad de soluto se encuentra en un volumen mayor**. Utilizaremos una analogía para entender el concepto de dilución.

La Figura 5.4 muestra (izquierda) una pecera (4 litros) con 6 peces que se traslada a otra más grande (10 litros), y se le agrega un cierto volumen de agua (6 litros). Este proceso no cambia el número de peces, solamente logra que los mismos que teníamos antes, ahora estén

distribuidos en mayor cantidad de agua. De manera análoga se hace con los moles de soluto y el volumen de solución (derecha). Los mismos moles de soluto que estaban en la solución inicial, estarán luego del agregado de agua (**dilución**) en la solución final de mayor volumen. Como la **concentración** es la relación: cantidad de soluto/cantidad de solución, al tener mayor cantidad de solución, para la misma de soluto, dicha relación será menor. Puede verse que la concentración final de la solución es menor (0,167 M) que la inicial (0,5 M).

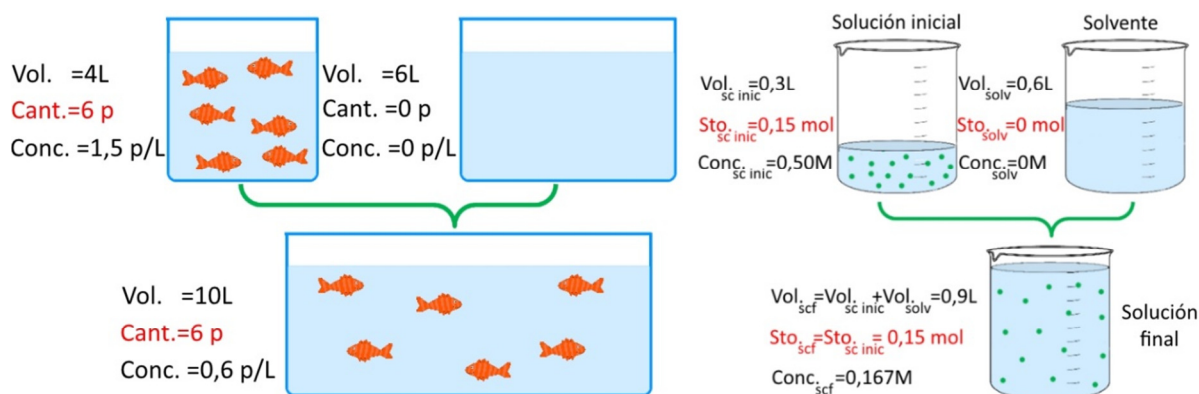


Figura 5.4. Dilución de una solución.

Normalmente los problemas que se nos planteen de **dilución**, se resolverán calculando la cantidad de soluto presente en el volumen de solución original y luego refiriéndola a la cantidad de solución final (obviamente, éste será mayor que el original). En consecuencia, el aumento del volumen producido al realizar la dilución **sólo disminuye la concentración**.

Normalmente los problemas se resolverán calculando la cantidad de soluto presente en la solución de la que dispongamos más datos (inicial o final) y luego refiriéndola a la otra solución.

Ejemplo de cálculos

- a) Se adiciona agua a 300 ml de solución 0,50 M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hasta obtener 900 ml de solución. Calcular la M de la solución final.

Según el enunciado: $V_{\text{inicial}} = 300 \text{ ml}$ $V_{\text{final}} = 900 \text{ ml}$
 $C_{\text{inicial}} = 0,50 \text{ M}$ $C_{\text{final}} = \text{incógnita (debe ser inferior a 0,50 M)}$

En este caso tenemos suficiente cantidad de datos para calcular la cantidad de soluto contenida en la solución inicial, pero no sucede lo mismo con la solución final.

De acuerdo con la definición de molaridad:

1000 ml de solución inicial ----- 0,50 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 300 ml de solución inicial ----- $x = 0,15 \text{ mol de } \text{Ca}(\text{OH})_2$ (en el volumen inicial)

Como **la cantidad de moles de soluto no varía** (indicado con letra roja) al realizar la dilución, los moles de soluto calculados anteriormente también se encuentran en el volumen final de solución:

$$900 \text{ ml de solución final} \text{ ----- } 0,15 \text{ mol de Ca(OH)}_2 \text{ (en el volumen final)}$$

$$1000 \text{ ml de solución final} \text{ ----- } x = 0,167 \text{ mol de Ca(OH)}_2$$

Por lo tanto la *concentración de la solución final es 0,167 M*.

De acuerdo al resultado, es evidente que hubo una dilución, pues la concentración de la solución final (0,167 M) es menor que la de inicial o de partida (0,50 M).

Podemos comprobar que el producto de M y V permanece constante:

$$V_{\text{inicial}} \times C_{\text{inicial}} = 0,3 \text{ litro} \times 0,50 \text{ mol/litro} = 0,15 \text{ mol}$$

$$V_{\text{final}} \times C_{\text{final}} = 0,9 \text{ litro} \times 0,167 \text{ mol/litro} = 0,15 \text{ mol}$$

Por lo tanto, para una dilución, **el producto V×M es constante**, lo cual es lógico dado que la cantidad de soluto en ambas soluciones es la misma.

b) ¿Qué volumen de una solución de H₂SO₄ 98% p/p y δ= 1,98 g/ml será necesario para preparar 500 ml de una solución 0,1 M de dicho soluto?

En primer lugar debemos visualizar que se trata de una dilución ya que el enunciado hace referencia a dos soluciones de distinta concentración del mismo soluto. Asimismo debemos observar que la solución con suficientes datos para calcular la cantidad de soluto presente es la final.

$$1000 \text{ ml de solución inicial} \text{ ----- } 0,10 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

$$500 \text{ ml de solución inicial} \text{ ----- } x = 0,05 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{ (en la solución final)}$$

Por tratarse de una dilución, esa misma cantidad de soluto deberá estar presente en el volumen tomado de solución original. Por lo que debemos ver en qué volumen de esta solución está contenida esa cantidad de soluto.

$$1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 98 \text{ g de H}_2\text{SO}_4$$

$$0,05 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } x = 4,9 \text{ g de H}_2\text{SO}_4$$

Como la concentración de la solución original es 98% p/p, podremos calcular la masa de solución en la cual está la cantidad de soluto requerida:

$$98 \text{ g de H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 100 \text{ g de la solución original}$$

$$4,9 \text{ g de H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } x = 5,0 \text{ g de la solución original}$$

Luego con la densidad de esta solución convertiremos la masa a volumen:

$$\begin{array}{l} 1,98 \text{ g de solución de H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 1 \text{ ml de solución de H}_2\text{SO}_4 \\ 5,0 \text{ g de solución de H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } x = 2,53 \text{ ml de solución de H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

Aplicación en agronomía. Una aplicación agronómica es la preparación de una solución de fertilizante a partir de una solución madre concentrada.

Mezcla de Soluciones

En el caso anterior, mezclábamos una solución con más solvente. Nos referiremos ahora a las situaciones donde mezclamos dos (o más) soluciones. Tendremos tres casos perfectamente distinguibles.

- 1) Las dos soluciones mezcladas tienen el mismo soluto.
- 2) Las dos soluciones mezcladas tienen distinto soluto pero no reaccionan entre sí.
- 3) Las dos soluciones mezcladas tienen distinto soluto y reaccionan entre sí.

1) Mezcla de soluciones de igual soluto

Al mezclar dos soluciones con igual soluto, cada una aportará cierta cantidad de soluto a la solución final. **En la solución resultante tendremos entonces una cantidad de soluto igual a la suma de las cantidades aportadas por cada solución.** Además, la solución final tendrá un volumen igual a la suma de los volúmenes mezclados (esto no siempre es estrictamente cierto, aunque nosotros lo daremos por válido).

Es importante visualizar que al mezclar dos soluciones del mismo soluto y distintas concentraciones, la **solución resultante tendrá una concentración intermedia**, es decir, que no podrá ser más concentrada que la de mayor concentración, ni más diluida que la de menor concentración.

Volviendo al ejemplo de la pecera y los pececitos (Figura 5.5 izquierda) sería equivalente a juntar dos peceras con distintas proporciones de peces. Lo que podremos asegurar es que la cantidad de peces al final deberá ser igual a la suma de las cantidades que teníamos en cada una de las peceras originales y que el volumen de la pecera más grande es la suma de los volúmenes de las peceras individuales.

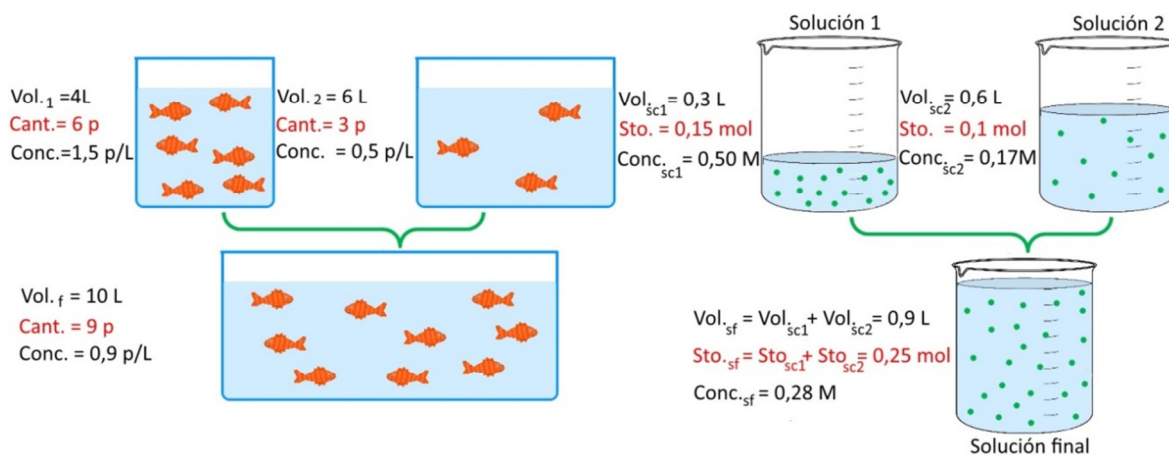


Figura 5.5. Mezcla de soluciones de igual soluto.

Ejemplo de cálculos

Se mezclan 300 ml de una solución de Na_2SO_4 0,50 M y 600 ml de una solución 0,17 M del mismo soluto (Figura 5.5 derecha). Calcule la concentración final de la mezcla.

Como hemos dicho, la solución final no podrá tener una concentración mayor a 0,50 M ni menor a 0,17 M; esta apreciación semi-cuantitativa nos permitirá decidir si el resultado obtenido es correcto o no.

Primero comenzaremos por calcular la cantidad de soluto aportada por cada solución; lo haremos en términos de mol ya que tenemos como datos las molaridades de las soluciones originales:

Para la primera solución:

1000 ml de solución -----0,50 mol de soluto

300 ml de solución -----x = 0,15 mol de soluto

Para la segunda solución:

1000 ml de solución ----- 0,17 mol de soluto

600 ml de solución ----- x = 0,10 mol de soluto

En la solución final habrá: 0,15 mol + 0,10 mol = 0,25 mol.

Estos moles estarán en un volumen total igual a la suma de los volúmenes originales:

Volumen final = 300ml + 600 ml = 900 ml.

Con los moles totales y el volumen final, se puede calcular la concentración molar de la solución final:

900 ml de solución final----- 0,25 mol totales

1000 ml de solución final ----- x = 0,28 mol totales

Es decir, la solución final es 0,28 M (Figura 5.5 derecha).

Nótese que no sólo la concentración está dentro de los límites predichos, sino que además, da un valor más cercano al de la segunda solución, lo cual es lógico ya que se ha usado más volumen de esta última.

2) Mezcla de soluciones de solutos distintos que no reaccionan entre sí

Cuando se mezclan soluciones de distintos solutos pero incapaces de reaccionar entre sí, la mezcla es esencialmente una dilución para ambos solutos. Es decir, en la solución final tendremos igual cantidad de soluto que la que había en la solución original, salvo que estará disuelto en un volumen mayor.

Volviendo el ejemplo de las peceras, esto sería equivalente a juntar una pecera con peces y una con langostas de mar, asumiendo que pudieran convivir en forma armónica (Figura 5.6 izquierda). Si quisiéramos calcular la concentración de los mismos en la pecera resultante, el volumen lo obtendríamos por suma pero no podríamos sumar la cantidad de peces con la de langostas por ser organismos muy diferentes, entonces lo más adecuado sería expresar la concentración final de ambas especies por separado. La Figura 5.6 de la derecha muestra el mismo fenómeno pero para la mezcla de 2 soluciones de solutos que no se disocian en solución, como la urea y la glucosa. Se pueden corroborar mediante los cálculos correspondientes, los resultados mostrados en la Figura 5.6 para la solución final.

Los cálculos a realizar son muy similares a los realizados en la sección de dilución, pero cuando se trata de compuestos iónicos (que se disocian en solución) habitualmente se suele expresar la concentración de cada ion presente en la solución final.

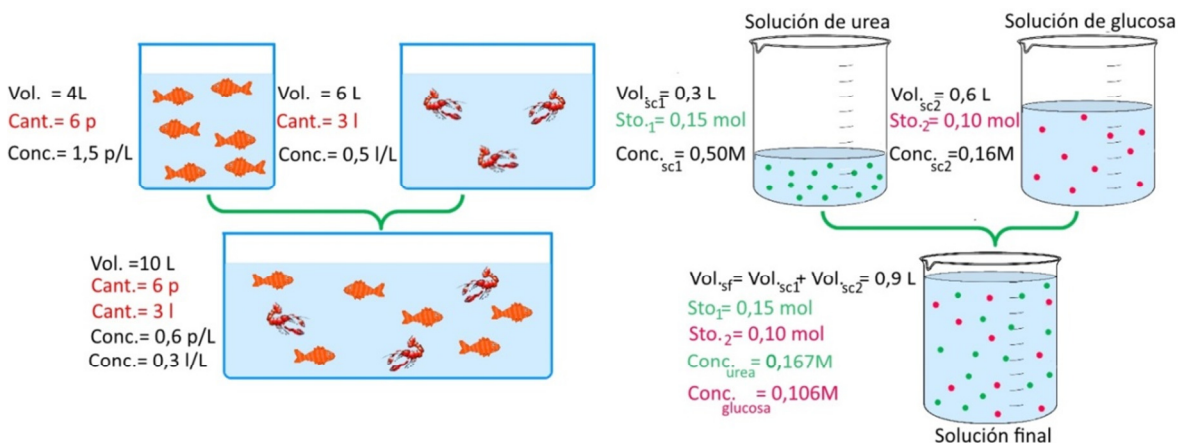


Figura 5.6. Mezcla de soluciones de diferentes solutos que no reaccionan entre sí.

Ejemplo de cálculos

Se mezclan 150 ml de una solución de K_2SO_4 0,5 M y 250 ml de una solución de KCl 0,3 M. Calcular la concentración final de todos los iones presentes en la solución final.

En este ejemplo es evidente que no habrá reacción química, ya que si hubiera intercambio de cationes y aniones entre los solutos obtendríamos los mismos compuestos de partida. En la solución final solo tendremos una mezcla de los 3 iones intervinientes (K^+ , Cl^- y SO_4^{2-}).

En primer lugar debemos calcular la cantidad de soluto presente en cada una de las soluciones.

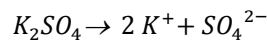
1000 ml de solución de K_2SO_4 ----- 0,50 mol de K_2SO_4

150 ml de solución de K_2SO_4 -----x = 0,075 mol de K_2SO_4

1000 ml de solución de KCl ----- 0,30 mol de KCl

350 ml de solución de KCl ----- x = 0,105 mol de KCl

Si bien tendremos los dos solutos en la solución final, no tiene sentido sumar moles de solutos diferentes, ya que esos solutos estarán disociados completamente. Por lo tanto se expresará la concentración de cada ion en forma individual en la solución final. Para ello habrá que considerar la disociación de cada una de las sales.



1 mol de K_2SO_4 ----- 2 mol de K^+ ----- 1 mol de SO_4^{2-}

0,075 mol de K_2SO_4 ----- 0,150 mol de K^+ ----- 0,075 mol de SO_4^{2-}



1 mol de KCl ----- 1 mol de K^+ ----- 1 mol de Cl^-

0,105 mol de KCl ----- 0,105 mol de K^+ ----- 0,105 mol de Cl^-

Dado que el K^+ lo podemos encontrar en ambas soluciones, la cantidad de moles presentes en la solución final será la suma de los iones provenientes de ambas soluciones:

$$0,150 \text{ mol de } K^+ + 0,105 \text{ mol de } K^+ = 0,255 \text{ mol de } K^+$$

Finalmente, consideraremos que los volúmenes de las soluciones son aditivos por lo que obtendremos 400 ml de solución resultante (150 ml + 250 ml), por lo que podremos calcular las concentraciones:

400 ml de solución final ----- 0,255 mol de K^+ ----- 0,075 mol de SO_4^{2-} ----- 0,105 mol de Cl^-

1000 ml de solución final ----- 0,412 mol de K^+ ----- 0,187 mol de SO_4^{2-} ----- 0,263 mol de Cl^-

Las concentraciones finales serán: $[K^+] = 0,412 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,187 \text{ M}$ y $[Cl^-] = 0,263 \text{ M}$

3) Mezcla de dos soluciones de solutos distintos que reaccionan entre sí

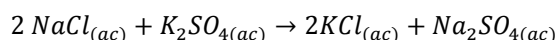
Este tipo de mezclas suele tratarse como estequiometría de soluciones. Es decir, básicamente es un problema de estequiometría donde los reactivos son solutos en solución y las cantidades de los mismos hay que calcularlas haciendo uso de conocimientos de unidades de concentración de soluciones y eventualmente, los productos (si son solubles) podrán expresarse a través de la concentración de la solución resultante.

Existe gran cantidad de mezclas de soluciones que pueden dar lugar a reacciones químicas: reacciones entre ácidos y bases para dar agua, reacciones entre sustancias para dar un precipitado. En todos los casos deberá quedar claro que existe una estequiometría que deberá respetarse cuando se hagan cálculos sobre cantidad de producto/s producida y cantidad/es de reactivos reaccionantes.

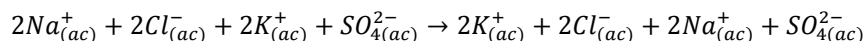
Lo primero que hay que aclarar es ¿cuándo consideraremos que hubo reacción? A continuación daremos algunos ejemplos.

a) NaCl + K₂SO₄

Si bien en este caso podríamos plantear una reacción química:

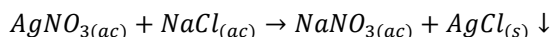


No tiene sentido considerar que se ha formado KCl y Na₂SO₄ ya que, por ser ambas sales solubles, lo que se obtendrá es una solución donde tendremos los cuatro iones disueltos (K⁺, Cl⁻, Na⁺ y SO₄²⁻).

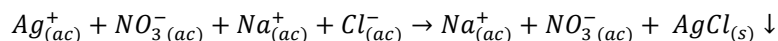


b.1) NaCl + AgNO₃

En principio este caso sería similar al anterior, aunque existe una diferencia importante que tiene que ver con la solubilidad de uno de los productos. El AgCl es un precipitado, es decir es insoluble.



Si consideramos la disociación de las sales:



Se puede observar que los iones NO₃⁻ y Na⁺, al no formar parte del precipitado quedarán en su totalidad en la solución Figura 5.7.

Sin embargo, por ser el AgCl insoluble, no sucederá lo mismo con los iones Ag⁺ y Cl⁻; aquellos que pasen a formar parte del precipitado, si bien siguen dentro del recipiente, dejarán de estar en la solución.

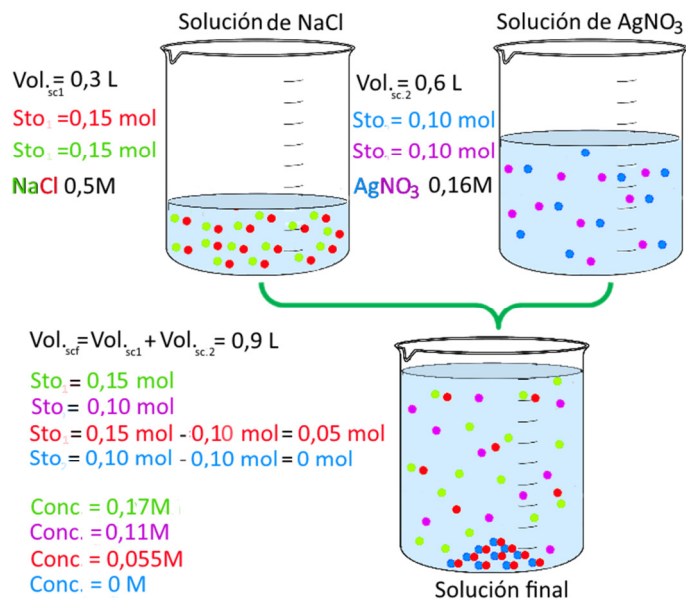


Figura 5.7. Mezcla de soluciones de diferentes solutos que reaccionan entre sí.

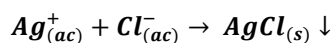
Por ejemplo si mezclamos 300 ml de una solución de NaCl 0,5 M con 600 ml de una solución de AgNO₃ 0,16 M, para calcular la concentración final de todos los iones lo primero que debemos hacer es saber cuánto de cada uno hay presente en la solución:

1000 ml de solución de NaCl ----- 0,50 mol Na⁺ ----- 0,5 mol de Cl⁻
 300 ml de solución de NaCl ----- x = 0,15 mol Na⁺ ----- x = 0,15 mol de Cl⁻

1000 ml de solución de AgNO₃ ----- 0,16 mol Ag⁺ ----- 0,16 mol de NO₃⁻
 600 ml de solución de AgNO₃ ----- x = 0,10 mol Ag⁺ ----- x = 0,10 mol de NO₃⁻

Como mencionamos antes, la totalidad del Na⁺ y del NO₃⁻ (llamados “iones espectadores”) quedarán en la solución, por lo que en los 900 ml de solución final tendremos 0,15 moles de Na⁺ y 0,1 moles de NO₃⁻.

Sin embargo no ocurrirá lo mismo con los dos iones que están involucrados en la formación del precipitado. Uno de ellos estará en defecto, por lo que pasará a formar parte del precipitado en su totalidad, mientras que del ion que esté en exceso una parte quedará en el precipitado y el remanente en solución. Para determinar cuál es el ion limitante y cuál está en exceso utilizaremos la ecuación neta de formación del precipitado:



1 mol de Ag⁺ ----- 1 mol de Cl⁻
 0,10 mol de Ag⁺ ----- x = 0,10 mol de Cl⁻

Se necesitan 0,10 moles de Cl⁻ para que reaccione toda la Ag⁺ y dado, que disponemos de 0,15 moles de Cl⁻, este ion está en exceso. Reaccionará la totalidad de la Ag⁺, es decir 0,1 moles, con la misma cantidad de Cl⁻ y sobrarán 0,05 moles de Cl⁻ que quedarán en la solución.

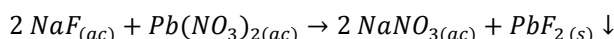
Luego debemos calcular la concentración de los tres iones remanentes en la solución:

900 ml de solución final ----- 0,15 mol Na⁺-----0,10 mol de NO₃⁻-----0,5 mol de Cl⁻
 1000 ml de solución final ----- 0,17 mol Na⁺-----0,11 mol de NO₃⁻-----0,55 mol de Cl⁻

Respuesta: Las concentraciones en la solución final serán [Na⁺]=0,17M, [NO₃⁻]=0,11M y [Cl⁻]=0,55M.

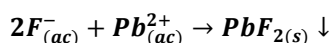
b.2) NaF + Pb(NO₃)₂

Ahora presentaremos un ejemplo donde la estequiometría de los iones que forman el precipitado no es 1 a 1. En este caso en el precipitado, por cada mol de Pb²⁺ hay 2 moles de ion F⁻.



El PbF₂ es un precipitado insoluble en agua, por lo que los iones que lo forman dejarán de formar parte de la solución, mientras que la totalidad del NO₃⁻ y del Na⁺ quedarán en solución.

Para calcular la concentración de los otros iones podemos escribir la reacción neta de formación del precipitado:



Como mencionamos en el ejemplo anterior, del ion que esté en exceso, una parte quedará en el precipitado y el exceso quedará en solución.

Ejemplo de cálculos

Se mezclan 100 ml de una solución de K₂SO₄ 0,15 M y 250 ml de una solución de AgNO₃ 0,44 M. Calcule la concentración final de todos los iones presentes en la mezcla.

Comenzaremos por calcular la cantidad de cada uno de los iones aportados por las soluciones, lo haremos en términos de moles ya que tenemos como datos las molaridades de las soluciones originales:

Para la primera solución:

1000 ml de solución ----- 0,15 mol de K₂SO₄
 100 ml de solución ----- x = 0,015 mol de K₂SO₄

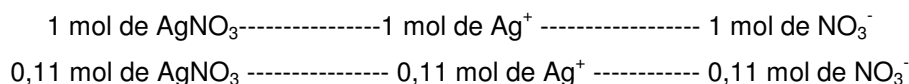
Considerando la disociación de la sal: $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

1 mol de K₂SO₄ ----- 2 mol de K⁺ ----- 1 mol de SO₄²⁻
 0,015 mol de K₂SO₄-----0,030 mol de K⁺-----0,015 mol de SO₄²⁻

Para la segunda solución:

1000 ml de solución----- 0,44 mol de AgNO₃
 250 ml de solución ----- x = 0,11 mol de AgNO₃

Considerando la disociación de la sal: $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$



Antes de la mezcla tendremos las cantidades de moles de cada uno de los iones que se muestran en la Tabla 5.1:

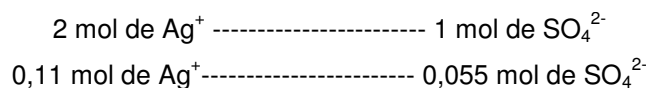
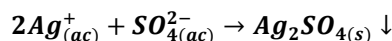
Tabla 5.1. Moles de iones iniciales de las sales que componen la solución.

	K ⁺ (mol)	SO ₄ ²⁻ (mol)	Ag ⁺ (mol)	NO ₃ ⁻ (mol)
inicio	0,030	0,015	0,11	0,11

Como mencionamos anteriormente algunos iones no pasan a formar parte del precipitado, por lo que estos iones quedarán presentes en la solución en su totalidad. Este último es el caso del K⁺ y del NO₃⁻.

En el caso de los dos iones que formen parte del precipitado, la cantidad que haya reaccionado ya no formará parte de la solución, mientras que la cantidad que hubiera quedado en exceso sí lo hará.

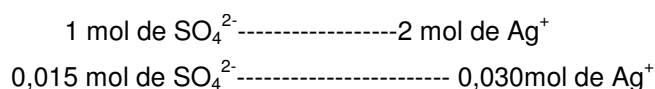
Tendremos que aplicar la estequiometría considerando la ecuación neta de formación del precipitado:



Necesitaríamos 0,055 mol de SO₄²⁻ para que pueda reaccionar la totalidad del ion Ag⁺ presente en la solución, pero hemos calculado que la cantidad de SO₄²⁻ en la solución es solamente 0,015 mol, por lo que este ion será el limitante.

Sabiendo que el ion SO₄²⁻ está en defecto, podemos asegurar que la totalidad de este ion precipitará como Ag₂SO₄ por lo que no quedará nada de este ion en la solución, mientras que por ser el ion Ag⁺ el reactivo en exceso, si bien una parte pasará a formar parte del precipitado, quedará un remanente (el exceso) en la solución.

Para calcular cuánto ion Ag⁺ quedó en exceso nuevamente tendremos que aplicar la estequiometría de la reacción de formación del Ag₂SO₄:



Como necesitamos 0,030 mol de Ag⁺ para que reaccione todo el SO₄²⁻ y teníamos 0,11 podemos calcular que quedarán 0,08 mol de ion Ag⁺ sin reaccionar en solución. La Tabla 5.2 muestra ahora la cantidad de iones iniciales, los que reaccionan y los que quedan en solución luego de la formación del precipitado.

Tabla 5.2. Moles de iones iniciales de las sales que componen la solución.

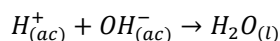
	K ⁺ (mol)	SO ₄ ²⁻ (mol)	Ag ⁺ (mol)	NO ₃ ⁻ (mol)
inicio	0,030	0,015	0,11	0,11
reacciona	-	0,015	0,030	-
final	0,030	0	0,08	0,11

Ahora debemos calcular la concentración de los tres iones presentes en la solución, considerando que el volumen de solución será igual a la suma de los volúmenes originales (100ml + 250 ml = 350 ml).

Respuesta: las concentraciones finales serán [K⁺]=0,086 M, [Ag⁺]=0,23 M, [NO₃⁻]= 0,31 M.

c) KOH + H₂SO₄

En este caso no se forma ningún precipitado, pero igualmente debemos considerar que hay reacción química neta, ya que los OH⁻ y H⁺ provenientes de las disociaciones reaccionarán formando agua y desaparecerán de la solución.



Estrictamente estos iones seguirán estando en la solución como parte del solvente, pero en la proporción en que habitualmente reaccionan no es significativa para que sea necesario considerar la dilución que esto provoca.

Los iones SO₄²⁻ y K⁺ quedarán en su totalidad en solución como "iones espectadores". Con los H⁺ y OH⁻ habrá que hacer un tratamiento similar a lo realizado cuando se producía la formación de precipitado, uno de los iones estará en defecto, pasará a formar parte del agua en su totalidad y no quedará nada en solución; mientras que del ion que está en exceso una parte desaparecerá de la solución y el resto quedará como ion.

Es evidente que, luego de mezclar un ácido con una base, no podremos tener en la solución al mismo tiempo H⁺ y OH⁻, ya que inevitablemente uno de los dos siempre estará en defecto y dejará de estar en la misma como ion. Sólo estará como ion en solución el que está en exceso.

Titulación o valoración

La titulación es un método que permite determinar la concentración de una solución de un soluto, a partir de otra solución de concentración conocida de otro soluto que reacciona con el primero. En general, la titulación se utiliza para determinar la concentración de una solución de un ácido con una solución alcalina de concentración conocida; y viceversa.

Supongamos que se quiere averiguar la concentración de una solución de un hidróxido de sodio, hasta el momento desconocida; se procederá de la forma que se indica en la Figura 5.8. Se toma un volumen conocido de la solución NaOH (paso 1) con una pipeta de doble aforo y se

coloca en un Erlenmeyer. Luego se agregan gotas de una sustancia que se llama indicador ácido-base que tiene la propiedad de cambiar de color al pasar de medio alcalino a medio ácido, un ejemplo es la heliantina (paso 2). La solución del Erlenmeyer como es alcalina toma coloración amarillo cuando le agrego las gotas de este indicador. Luego se procede a agregar gota a gota la solución ácida, por ejemplo H_2SO_4 , que se encuentra en la bureta (paso 3). Esta solución ácida es de concentración conocida. El agregado se realiza mirando y agitando continuamente la solución del Erlenmeyer. Se debe prestar atención porque en un determinado momento, cuando agrego la última gota de ácido, la solución del Erlenmeyer pasa de amarillo a anaranjado. Ahí se debe cerrar el robinete o válvula de la bureta y detener el agregado de solución ácida (paso 3). En ese punto se mide en la bureta graduada el volumen de solución ácida agregada (paso 4) y se anota en el cuaderno. Como se conoce la concentración de la solución ácida, se calcula la cantidad de moles del ácido que reaccionaron con la base. Luego, conociendo la estequiometría de la reacción, se calcula el número de moles de hidróxido de sodio que reaccionaron con esa cantidad de ácido, que corresponde a la cantidad que estaba contenida en el Erlenmeyer (paso 5). Finalmente, como se conoce el volumen de esa solución básica, porque que lo habíamos tomado con la pipeta de doble aforo que mide volúmenes exactos, se puede calcular su concentración molar.

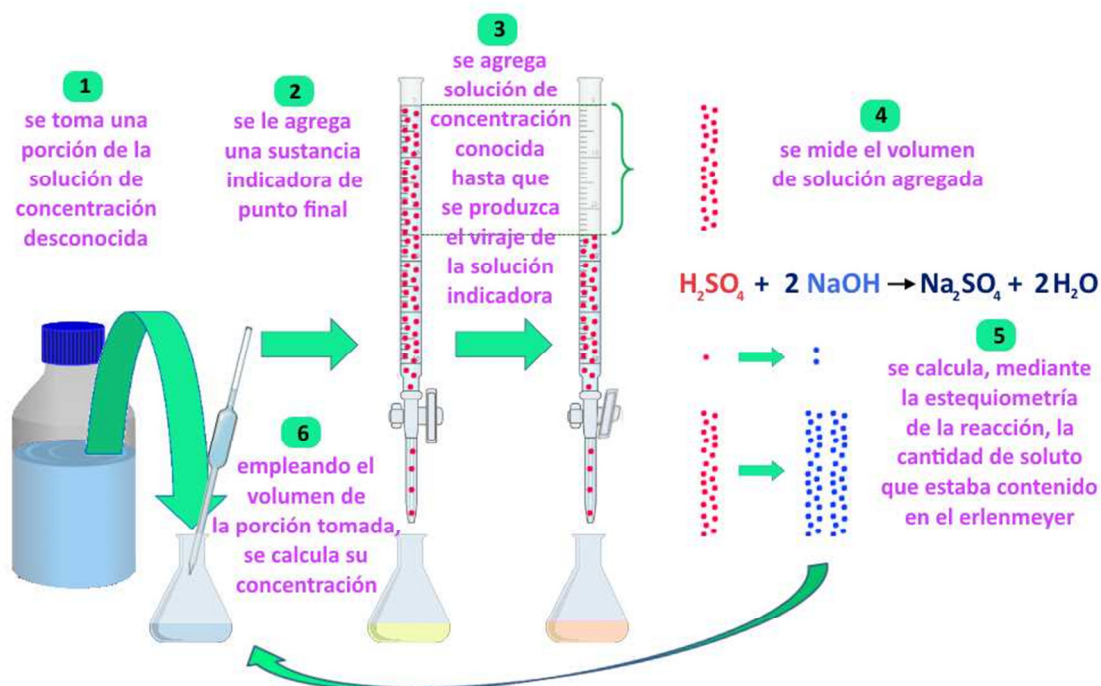


Figura 5.8. Titulación ácido-base.

Mencionamos anteriormente que debemos agregar solución del ácido hasta que la reacción se complete (cambio de color de la solución por acción del indicador), en ese punto el número de equivalentes de soluto ácido agregados desde la bureta es igual al número de equivalentes de soluto básico de la solución de concentración desconocida contenidos en el Erlenmeyer. Ese punto se llama **punto de equivalencia**. El mismo es un concepto teórico y sólo puede estimarse su posición mediante la observación de alguna manifestación visible asociada con el

punto final de la reacción. El punto de una valoración en el que se produce una manifestación visible se llama **punto final** y no siempre coincide con el punto de equivalencia. Para detectar el punto final es que se emplean las sustancias llamadas **indicadores** que cambian de color de acuerdo con la composición de la solución.

Ejemplo de cálculos

Para neutralizar 20 ml de una solución de KOH de concentración desconocida, se requieren 25,2 ml de solución 0,100 N de HCl. Hallar la concentración de la solución de KOH.

Primero calcularemos la cantidad de equivalentes en la solución de concentración conocida, según la definición de normalidad:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ ml de solución de HCl} \text{-----} 0,100 \text{ Eq de HCl} \\ 25,2 \text{ ml de solución de HCl} \text{-----} x = 0,00252 \text{ Eq de HCl} \end{array}$$

Sabemos que los equivalentes de HCl calculados reaccionarán con igual cantidad de equivalentes de soluto de la solución básica:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ Eq de HCl} \text{-----} 1 \text{ Eq de KOH} \\ 0,00252 \text{ Eq de HCl} \text{-----} 0,00252 \text{ Eq de KOH} \end{array}$$

Los equivalentes de KOH que reaccionaron estaban contenidos en la alícuota (volumen) de muestra que se tomó para titular, los 20 ml de esa solución:

$$\begin{array}{l} 20 \text{ ml de solución básica} \text{-----} 0,00252 \text{ Eq KOH} \\ 1000 \text{ ml de solución básica} \text{-----} x = 0,126 \text{ Eq KOH} \end{array}$$

La concentración de la solución básica será 0,126 N.

Estos problemas también se pueden resolver utilizando moles, pero en ese caso se debe disponer de la ecuación balanceada.

Existe otra manera, generalmente más rápida, de resolver los problemas de titulación por medio de equivalentes. Hemos visto que el producto de la M y el V da la cantidad de moles de soluto. Si aplicamos este concepto a la N podemos concluir que el producto de la N y V (expresado en litros) da como resultado el número de equivalentes de soluto. Por consiguiente dado que la cantidad de equivalentes de ambos reactivos debe ser igual, se cumple la siguiente relación:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \qquad \text{Ec. 5.1}$$

Donde los subíndices 1 y 2 corresponden a las soluciones de ambos reactivos. Si bien el uso de *fórmulas* de este tipo puede ser muy atractivo para el alumno recién iniciado en el tema, se sugiere utilizar en su lugar *resoluciones mediante regla de tres simple* que exigen una comprensión explícita de la situación física que el problema representa.

Solubilidad

Es conocido el hecho de que al agregar sal de mesa en proporciones sucesivas a un cierto volumen de agua mientras se agita, cada porción agregada se disuelve rápidamente, pero luego de agregar cierta cantidad, las porciones permanecen en estado sólido (la mezcla se convirtió en heterogénea). En este punto se ha alcanzado la **concentración máxima** por encima de la cual, es imposible disolver más sustancia a dicha temperatura. A dicha concentración se la llama **solubilidad**, es decir *la máxima cantidad de soluto que se puede disolver en una dada cantidad de solvente a una determinada temperatura*.

La solubilidad de un soluto en un cierto solvente depende de la naturaleza de ambos y de la temperatura.

Solubilidad de sólidos en líquidos

Aunque existen excepciones, en general, un aumento de la temperatura produce un aumento de la solubilidad de un soluto sólido como por ejemplo una sal, en un líquido. Un soluto que posee alta solubilidad en un determinado solvente es calificado como **soluble** en dicho solvente (caso de la sal en agua). Por el contrario, una sustancia incapaz de disolverse en una cantidad apreciable de solvente se la designa como **insoluble** (ejemplo arena en agua).

Clasificación de las soluciones según la Solubilidad

En función de la solubilidad las soluciones se pueden clasificar en tres tipos:

Soluciones no-saturadas: son aquellas que tienen disuelta una cantidad de soluto inferior a la estipulada por el valor de solubilidad, por lo tanto todavía pueden disolver una mayor cantidad de soluto.

Cuando una solución contiene una cantidad relativamente pequeña de soluto por unidad de volumen, o sea cuando la concentración es muy baja y lejana a la correspondiente a la solubilidad, se dice que es una **solución diluida**. Correspondería a las primeras porciones de sal agregadas al agua. Cuando se han agregado más porciones de sal y se está llegando al límite de la solubilidad, es decir, que la solución contiene una cantidad relativamente grande de soluto por unidad de volumen de solución, siendo la concentración alta, es denominada **solución concentrada**.

Soluciones saturadas: estas soluciones tienen disuelta la máxima cantidad de soluto que se puede disolver a esa temperatura, y si a dichas soluciones se les agregara más cantidad de soluto, éste no se disolvería. Estas soluciones son estables y si estuvieran en contacto con sólido sin disolver ambos estarían en equilibrio dinámico.

Soluciones sobresaturadas: estas soluciones se caracterizan por tener disuelta una cantidad de soluto mayor a la solubilidad, o sea a la máxima cantidad que se puede disolver a esa temperatura. Si bien esto parece contradictorio con la propia definición de solubilidad, lo que

sucede es que estas soluciones son metaestables, es decir que ante una perturbación precipitará el exceso de soluto disuelto respecto a la solubilidad, obteniéndose una solución saturada y sólido sin disolver. Dicha perturbación podría ser la simple agitación de la solución, el agregado de un cristal del mismo soluto llamado “germen de cristalización” o el agregado de algún otro sólido que también podría actuar como núcleo de cristalización (Figura 5.9).

Se puede observar en la Figura 5.9 que a simple vista no se puede distinguir una solución no-saturada, saturada o sobresaturada (soluciones 1, 2 y 3), ya que por ser soluciones las tres son mezclas homogéneas; pero sí podríamos hacerlo agregando un cristal de soluto, ya que en ese caso si se tratara de una solución no-saturada se disolvería (solución 4), si fuera una solución saturada no se disolvería quedando en el fondo del recipiente (solución 5), y si se tratara de una solución sobresaturada desencadenaría la cristalización del exceso de soluto respecto de la solubilidad (solución 6).

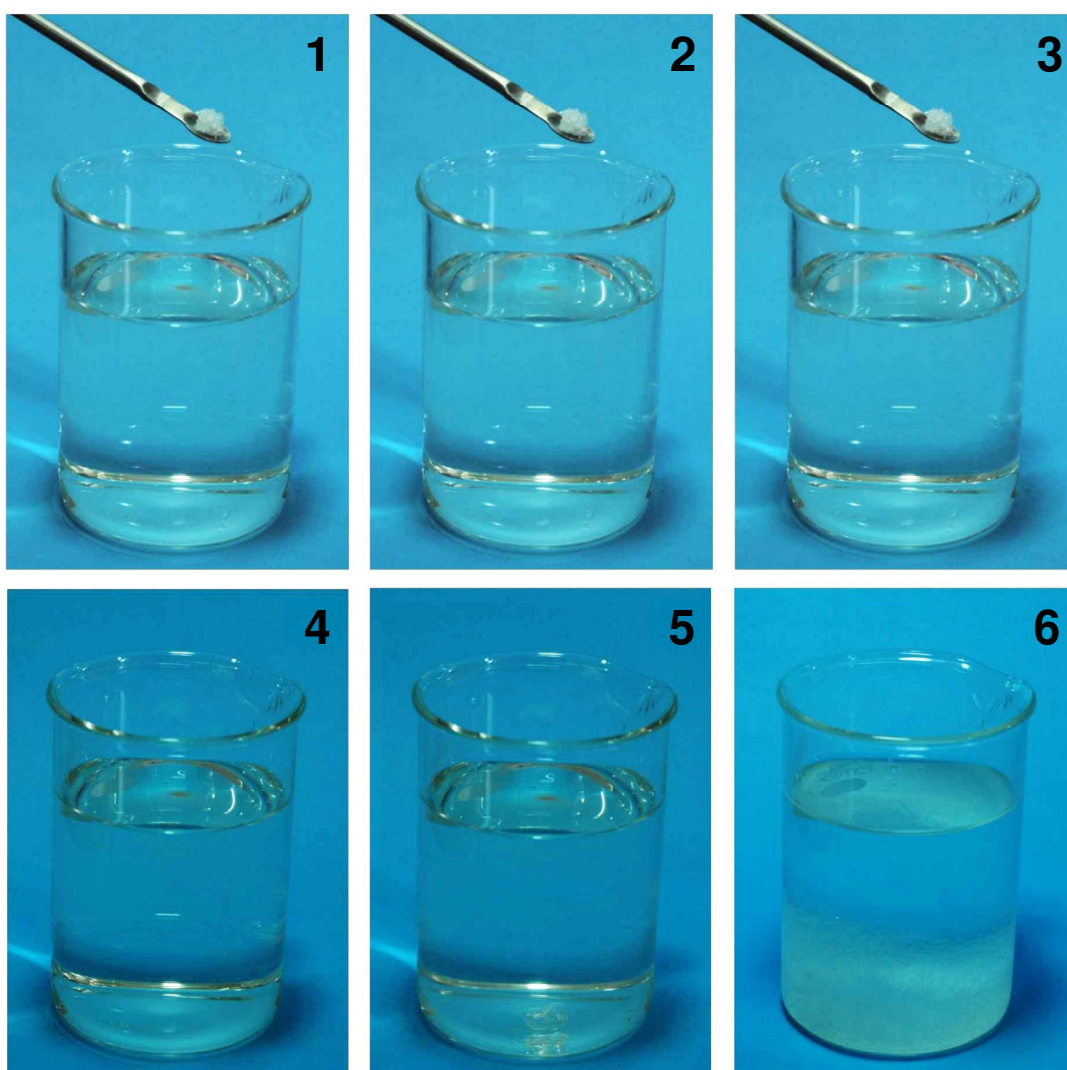


Figura 5.9. Se agregan cantidades crecientes de sal hasta formar una solución sobresaturada (superior). Se deja un tiempo la solución sobresaturada y el exceso de sal recristaliza (inferior).

Curvas de Solubilidad

Cada sustancia tiene un gráfico característico que muestra como varía su solubilidad con la temperatura, llamado curva de solubilidad (Figura 5.10).

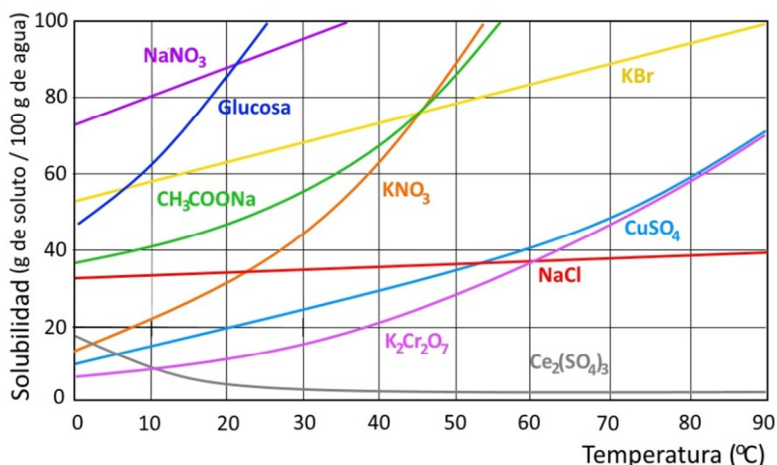


Figura 5.10. Curvas de solubilidad en agua de diferentes sales y de glucosa.

Las líneas de este gráfico representan las soluciones saturadas a distintas temperaturas para las distintas sustancias.

Se puede ver que por ejemplo para el KNO_3 a 40°C una solución saturada tendrá una concentración de aproximadamente 63 gramos de soluto cada 100 gramos de agua. Por otro lado, para la misma temperatura podemos ver que cualquier solución no-saturada quedará por debajo de la curva, mientras que las soluciones sobresaturadas quedarán por encima de ella.

Podríamos preguntarnos *¿Qué tipo de solución es una con 50 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ disueltos en 100 gramos de agua a 40°C ?*

Podemos observar que la solubilidad de dicha sal a esa temperatura es aproximadamente 22g/100g de agua, por lo que podremos responder que se trataría de una solución sobresaturada.

Ahora podríamos preguntar *¿Cómo podría obtenerse una solución saturada a partir de la solución anterior?*

Una opción sería agregarle suficiente solvente como para disminuirle la concentración hasta la de una solución saturada a dicha temperatura (22g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /100 gramos de agua). Otra opción sería aumentar la temperatura, de esta forma cuando se alcanza aproximadamente 73°C , la solución con 50 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pasaría a ser saturada a esa nueva temperatura. Por último se la podría agitar o agregar un cristal de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para tratar de romper el equilibrio metaestable y lograr que precipite el exceso de soluto y se obtenga así una solución saturada.

El gráfico nos permite observar que la forma de obtener una solución sobresaturada sería preparar una solución saturada a una determinada temperatura y luego disminuirle la temperatura evitando la agitación de la solución.

Naturaleza de soluto y solvente

Los químicos suelen usar un axioma que dice “lo similar disuelve a lo similar” y hace referencia a la similitud desde el punto de vista de la polaridad de las sustancias, o dicho de otra manera “polar disuelve a polar y no-polar disuelve a no-polar”.

Por ejemplo vamos a analizar la siguiente serie de alcoholes de la Tabla 5.3. Los alcoholes se caracterizan por poseer la función “OH” que los caracteriza y la misma constituye la parte polar de la molécula, mientras que el resto de la molécula es no-polar. En la siguiente serie puede verse que a medida que nos desplazamos hacia abajo, las moléculas son más grandes, la región no-polar va creciendo, pero la función OH es siempre la misma, por lo tanto las moléculas se van volviendo no-polares. Consecuentemente se puede ver que a medida que eso ocurre la solubilidad en agua (sustancia polar) disminuye, mientras que la solubilidad en C_6H_{14} (sustancia no-polar) aumenta.

Tabla 5.3. Solubilidad de diferentes alcoholes a 20°C.

Alcohol	Fórmula	Solubilidad (mol/100 g de solvente) a 20 °C	
		en H ₂ O	en C ₆ H ₁₄ (hexano)
Metanol	CH₃CH₂OH	muy soluble	0,12
Etanol	CH₃CH₂CH₂OH	muy soluble	muy soluble
Propanol	CH₃CH₂CH₂OH	muy soluble	muy soluble
Butanol	CH₃CH₂CH₂CH₂OH	0,11	muy soluble
Pentanol	CH₃CH₂CH₂CH₂OH	0,030	muy soluble
Hexanol	CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂OH	0,0058	muy soluble
Heptanol	CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂OH	0,0008	muy soluble

Por otro lado, considerando un ejemplo práctico, quien alguna vez haya tenido que limpiar un motor, sabrá que habitualmente no se suele utilizar agua sino nafta o gasoil. La razón es la misma que la mencionada anteriormente, la suciedad del motor suele estar constituida en su mayor parte por hidrocarburos no-polares que requieren para su solubilización un solvente de la misma naturaleza.

Algo similar ocurre cuando tenemos que lavar la vajilla luego de utilizarla con una comida rica en grasa. Sabemos que no tendremos éxito si intentamos lavarla solamente con agua y en este caso no sería apropiado recurrir a solventes como la nafta o el gasoil. Para este caso utilizamos jabones o detergentes, estas sustancias se caracterizan por tener en su molécula una parte no-polar que interaccionará con la gota de grasa y una parte polar que interaccionará con el agua (tensioactivos), facilitando la limpieza de la vajilla (Figura 5.11).

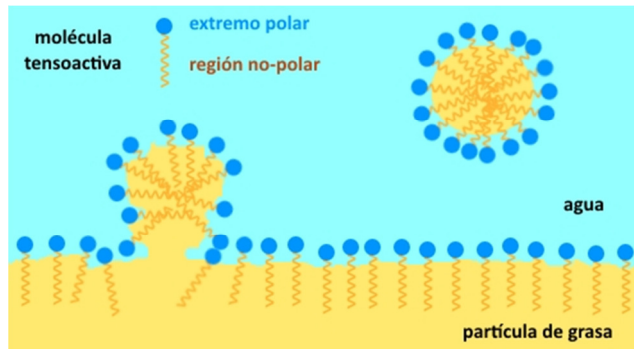


Figura 5.11. Interacción de una molécula tensioactiva con el agua y la fase lipídica.

Solubilidad de gases en líquidos

Hay varios factores que afectan la solubilidad de los gases en líquidos. El primero de ellos es el peso molecular, más correctamente el tamaño de la molécula, que al aumentar incrementa la solubilidad como se puede ver en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Solubilidad de diferentes gases a 20°C y 1 atm de presión.

Gas	Solubilidad (M) a 20 °C, 1 atm
N ₂	0,69 x 10 ⁻³
CO	1,04 x 10 ⁻³
O ₂	1,38x10 ⁻³
Ar	1,50 x 10 ⁻³
Kr	2,79x10 ⁻³

Otro factor importante es la presión parcial del gas.

Se llama presión parcial de un gas a la presión que ejerce un determinado gas en una mezcla de gases y se puede calcular por medio de la Ley de Dalton que establece que:

$$P_A = P_T X_A \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde:

P_A = presión parcial del gas A

P_T = presión total de la mezcla de gases

X_A = fracción molar del gas A en la mezcla gaseosa

La solubilidad de un gas en un líquido depende de la presión y sigue la **Ley de Henry** que establece que *la cantidad de gas disuelta en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce dicho gas sobre el líquido*:

$$S_A = K h_A P_A \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde:

S_A = solubilidad del gas A

Kh_A = constante de Henry del gas A

P_A = presión parcial del gas A

Es evidente entonces que la solubilidad del gas aumentará a medida que aumente su presión, como se puede observar en la Figura 5.12.

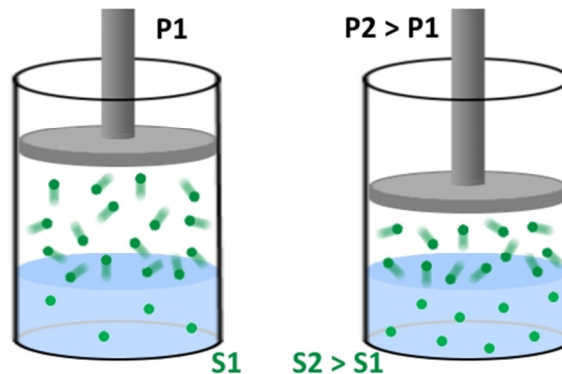


Figura 5.12. Efecto de la presión en la solubilidad de un gas en un líquido.

Este fenómeno se puede observar en una botella de bebida gaseosa. En estas bebidas el gas utilizado es CO_2 , de ahí que también se las suele llamar carbonatadas. Antes de abrir la botella y dado que la presión de CO_2 en la cámara superior es alta, la solubilidad del CO_2 también lo será, por lo que hay una gran cantidad del mismo solubilizado en el líquido. Al momento de abrirla, la solución pasa a estar en contacto con la atmósfera, donde si bien la presión total es de 1 atm, la presión parcial del CO_2 es muy baja, lo que implica que ahora la solubilidad de este gas en el líquido pase a ser mucho menor y esa es la razón por la cual deja de estar solubilizado y se desprende, lo que es evidenciado por la aparición de burbujas como se puede observar en las dos primeras fotos de la Figura 5.13.

La bebida no alcanza el equilibrio en forma instantánea, es decir queda una cantidad de CO_2 disuelto mayor a la que corresponde a esa temperatura, o sea la solución queda sobresaturada. Si dejamos la botella abierta tiempo suficiente entonces sí, se alcanzará un equilibrio entre el CO_2 disuelto y la baja presión parcial de éste en la atmósfera, quedando una concentración muy baja en el líquido. Como vimos anteriormente una forma de romper un equilibrio metaestable, como es la sobresaturación, sería por medio de la agitación o el agregado de algún sólido lo que provocaría un rápido desprendimiento en forma de burbujas del gas que se encuentra disuelto en exceso respecto a la solubilidad, como se observa en las tres fotos de la derecha en la Figura 5.13.



Figura 5.13. Fenómenos asociados con la solubilidad del CO_2 en agua en bebidas gasificadas.

Otro factor importante que afecta la solubilidad de los gases en líquidos es la temperatura.

A diferencia de los sólidos, en el caso de los gases su solubilidad disminuye con el aumento de temperatura como se puede observar en la Figura 5.14.

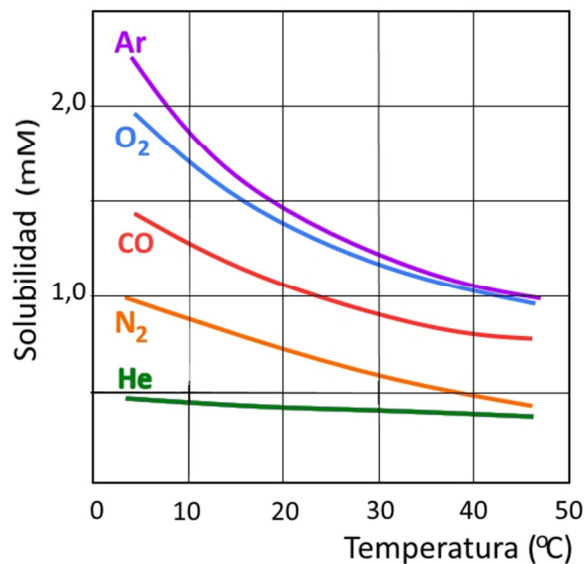


Figura 5.14. Curvas de solubilidad en agua de diferentes gases.

Volviendo al ejemplo de las bebidas carbonatadas, esta es la razón por la cual al abrir una de estas bebidas caliente, es decir que se encuentra a mayor temperatura, se observa un brusco desprendimiento de burbujas que puede llegar a provocar que el líquido se derrame. El motivo de este fenómeno es el mismo que estudiamos antes de la disminución de solubilidad por disminución de la presión, pero ahora magnificado porque al aumentar la temperatura la solubilidad del CO_2 en el líquido es todavía menor (Figura 5.13) que en los casos anteriores (Figura 5.12).

Una consecuencia importante de este comportamiento de los gases puede verse en algunos lagos chicos o lagunas en época estival. La cantidad de oxígeno disuelto disminuye conforme aumenta la temperatura y dado que en lagos chicos la temperatura del agua aumenta más fácilmente, esto puede provocar que el nivel de oxígeno disuelto remanente sea insuficiente para la vida acuática, por lo que es habitual observar casos donde ocurre gran mortandad de peces sin motivo aparente.

Otro ejemplo importante de este fenómeno, es el caso de las plantas C4. Sabemos que las plantas requieren CO_2 para hacer la fotosíntesis y así generar los esqueletos carbonados que son la base de su metabolismo. Para que la planta lo pueda integrar en su metabolismo el CO_2 debe ingresar a la planta y disolverse en los líquidos celulares, lo que puede verse dificultado en las zonas tropicales porque como sabemos la alta temperatura hace que su solubilidad se vea disminuida y además la planta tiende a mantener sus estomas cerrados para evitar la pérdida de agua. Como adaptación a este problema, un grupo de plantas generaron un mecanismo metabólico de captura de CO_2 , conocido como vía de Hatch-Slack en honor a sus descubridores que se muestra en la Figura 5.15. Este mecanismo se caracteriza por la carboxilación (incorporación de CO_2) del ácido fosfoenolpirúvico (PEP) que contiene tres átomos de carbono (C_3), originando un ácido de cuatro átomos de carbono (C_4) que luego es incorporado al ciclo de Calvin-Benson, con lo que la planta consigue aumentar la retención de CO_2 . A este metabolismo se lo suele llamar vía de cuatro carbonos y a estas plantas se las llama C4.

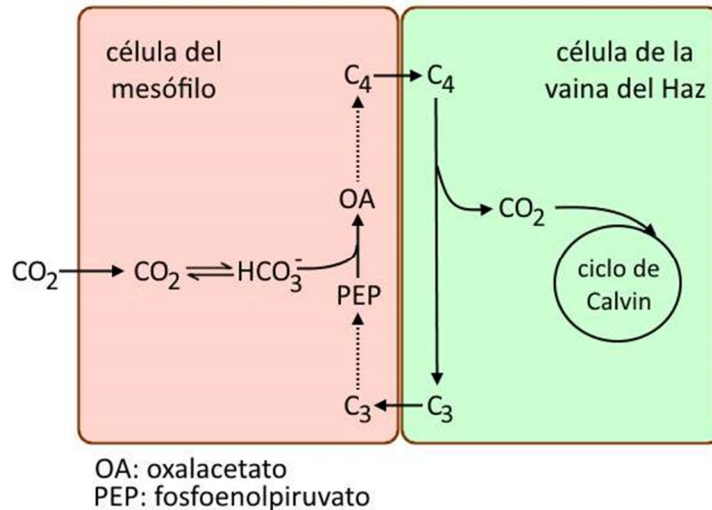


Figura 5.15. Incorporación de CO_2 en plantas C4.

Propiedades Coligativas

Definición

Con el nombre de **Propiedades Coligativas** se conoce a un conjunto de propiedades de las soluciones que se caracterizan porque dependen de la concentración de partículas en solución sin importar la naturaleza de las mismas. Su nombre se debe a que estas propiedades se encuentran ligadas entre sí, de forma que si una de ellas cambia, también lo hace el resto.

Las propiedades coligativas son:

- Disminución de la presión de vapor
- Aumento ebulloscópico
- Descenso crioscópico
- Presión Osmótica

Disminución de la Presión de Vapor

Se refiere a la disminución que se produce en la presión de vapor (P_v) de un líquido puro cuando se le agrega un soluto para formar una solución (Figura 5.16).

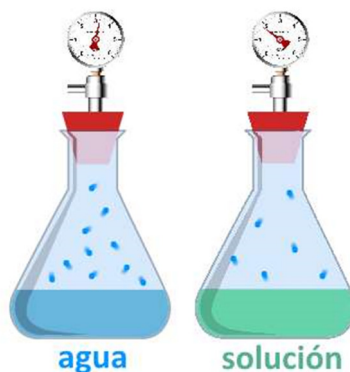


Figura 5.16. Disminución de la P_v del solvente en la solución con respecto al solvente puro.

A medida que aumenta la concentración de soluto, también lo hace el descenso de la presión de vapor, por lo que el solvente se vuelve menos volátil.

Este fenómeno está expresado en la llamada **Ley de Raoult** que tiene la siguiente expresión matemática (Ec. 5.4):

$$P_{solv}^{sc} = P_{solv}^o \cdot X_{solv} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Donde:

P_{solv}^{sc} = presión de vapor del solvente en la solución

P_{solv}^o = presión de vapor del solvente puro

X_{solv} = fracción molar del solvente en la solución

Este fenómeno afecta a todos los componentes de una solución, por lo que también involucra al soluto, en caso de que éste también sea volátil, como por ejemplo el alcohol:

$$P_{sto}^{sc} = P_{sto}^o \cdot X_{sto} \quad \text{Ec. 5.5}$$

Donde:

P_{sto}^{sc} = presión de vapor del soluto en la solución

P_{sto}^o = presión de vapor del soluto en la solución

X_{sto} = fracción molar del soluto en la solución

La presión de vapor de la solución estará dada por la suma de la presión de vapor de soluto y solvente.

$$P_{sc} = P_{solv}^{sc} + P_{sto}^{sc} \quad \text{Ec. 5.6}$$

Donde:

P_{sc} = presión de vapor de la solución

En el caso de que el soluto sea una sustancia no-volátil, como por ejemplo una sal, su presión de vapor será despreciable, por lo que la presión de vapor de la solución estará dada exclusivamente por el solvente. Esto suele ser bastante habitual en la mayoría de los sistemas biológicos.

$$P_{sc} = P_{solv}^{sc} = P_{solv}^o \cdot X_{solv} \quad \text{Ec. 5.7}$$

Observando la Ec. 5.7 y recordando que la fracción molar toma valores entre 0 y 1, podremos verificar que la presión de la solución siempre será menor que la presión de vapor del solvente puro a la temperatura correspondiente. En la Figura 5.17 se puede observar el descenso de la presión de vapor ΔP .

Se llama descenso relativo de la presión de vapor a la expresión de la Ec. 5.8:

$$\frac{P_{solv}^o - P_{solv}^{sc}}{P_{solv}^o} = \frac{\Delta P}{P_{solv}^o} \quad \text{Ec. 5.8}$$

Si reemplazamos por la Ec. 5.7: $P_{solv}^{sc} = P_{solv}^o \cdot X_{solv}$

$$\frac{\Delta P}{P_{solv}^o} = \frac{P_{solv}^o - P_{solv}^o X_{solv}}{P_{solv}^o} = \frac{P_{solv}^o (1 - X_{solv})}{P_{solv}^o} = X_{sto} \quad \text{Ec. 5.9}$$

La expresión $\frac{\Delta P}{P_{solv}^o} = X_{sto}$ (Ec. 5.9) muestra que al aumentar la concentración de soluto (X_{sto}) en una solución, aumenta el descenso de la presión de vapor (ΔP).

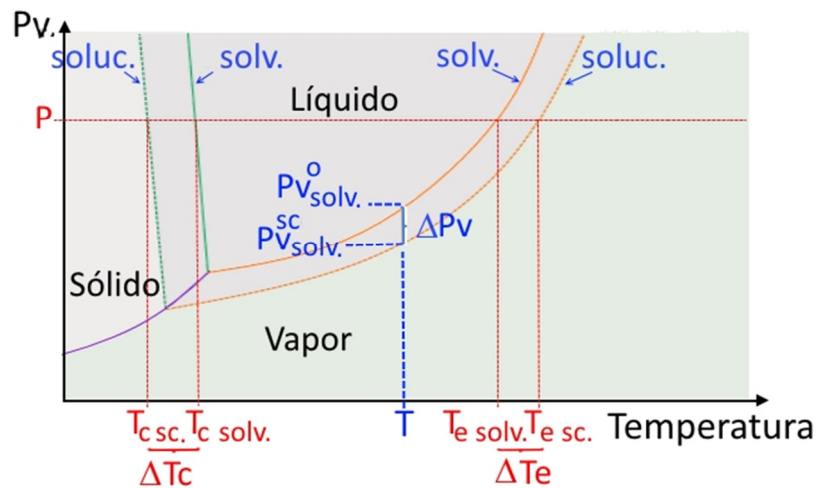


Figura 5.17. Diagramas de fases para el solvente puro y la solución. ΔP_v : descenso de la P_v , ΔT_e : ascenso ebulloscópico, ΔT_c : descenso crioscópico.

Aumento ebulloscópico

Se llama así al aumento de la temperatura de ebullición de la solución con respecto a la del solvente puro, como consecuencia de la disminución de P_v .

Si recordamos lo visto en el capítulo anterior, el punto de ebullición normal de un líquido es la temperatura a la cual su P_v alcanzaba la presión atmosférica normal, en el caso del agua es 100°C .

Si observamos la curva para la solución (Figura 5.18), la presión atmosférica normal ya no se alcanzará a 100°C , sino que hará falta aumentar un poco la temperatura para alcanzarla, a esa diferencia se la llama aumento ebulloscópico o directamente “aumento de temperatura de ebullición” (ΔT_e).

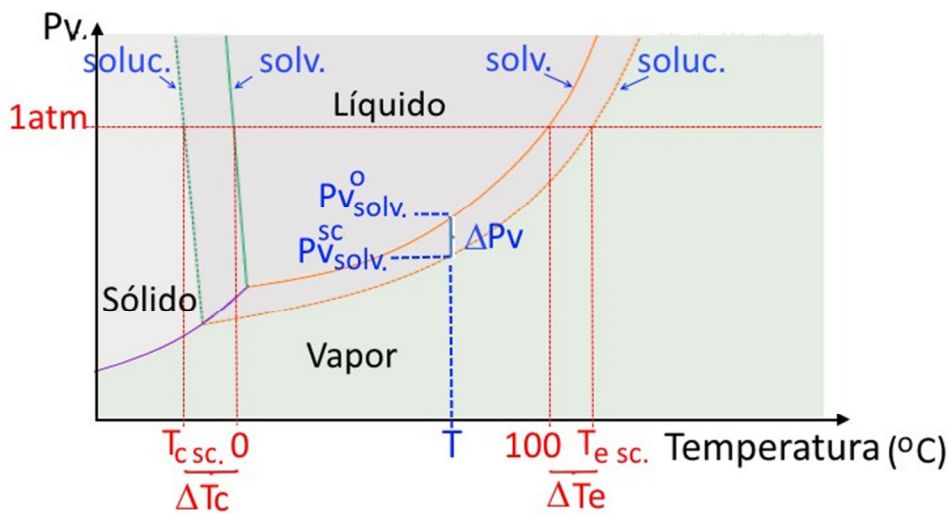


Figura 5.18. Diagramas de fases para el agua y una solución acuosa.

Se puede observar que este efecto no sólo se produce a la presión normal, sino que se puede observar a cualquier presión, o sea en cualquiera de los infinitos puntos de ebullición de un líquido.

El aumento ebulloscópico de una solución puede ser calculado por medio de la Ec. 5.10:

$$\Delta T_e = K_e m \quad \text{Ec. 5.10}$$

Donde:

ΔT_e = aumento ebulloscópico

K_e = constante ebulloscópica

m = molalidad de la solución

La K_e es una propiedad del solvente, que representa el aumento ebulloscópico de una solución 1 molal. En la Tabla 5.5 se muestran las constantes ebulloscópicas de algunos de los solventes más comunes.

Tabla 5.5. Puntos de ebullición y fusión normales, y constantes ebulloscópicas y crioscópicas de diferentes solventes.

Solvente	Punto normal de ebullición (°C)	Ke (°C/m)	Punto normal de fusión (°C)	Kc (°C/m)
Agua (H ₂ O)	100,0	0,51	0,0	1,86
Benceno (C ₆ H ₆)	80,1	2,53	5,5	5,12
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	78,4	1,2	-114,6	1,99
Tetracloruro de carbono (CCl ₄)	76,8	5,02	-22,3	29,8
Cloroformo (CHCl ₃)	61,2	3,6	-63,5	4,68

Es importante notar la diferencia entre el aumento ebulloscópico obtenido por medio de la Ec. 5.10 y el punto de ebullición de la solución. El punto de ebullición de la solución se obtiene sumándole el ΔT al punto de ebullición normal del solvente (Ec. 5.11):

$$T_e^{sc} = T_e^o + \Delta T_e \quad \text{Ec. 5.11}$$

Donde:

T_e^{sc} = temperatura de ebullición de la solución

T_e^o = temperatura de ebullición del solvente puro

ΔT_e = aumento ebulloscópico

Por ejemplo si tuviéramos una solución acuosa de urea 0,4 m, su aumento ebulloscópico sería el siguiente:

$$\Delta T_e = K_e m = 0,51 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{m} \times 0,4 \text{ m} = 0,204 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Mientras que la temperatura de ebullición de la solución sería:

$$T_e^{sc} = T_e^o + \Delta T_e = 100 \text{ } ^\circ\text{C} + 0,204 \text{ } ^\circ\text{C} = 100,204 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Si se calcula el aumento ebulloscópico para una solución de sacarosa de la misma concentración, se observa que el valor obtenido es el mismo, con lo que se puede confirmar que las propiedades coligativas no dependen del tipo de partículas disueltas, sino de su concentración.

Descenso crioscópico

Se trata del descenso del punto de congelación (o fusión) de una solución respecto a la de su solvente puro.

De forma análoga a lo visto con el punto de ebullición, observando el diagrama de fases (Figura 5.17) se puede apreciar que el punto de fusión de la solución no coincide con el del solvente puro. En este caso vemos que, como consecuencia de la disminución de la presión de vapor, el punto de fusión de la solución será menor que el correspondiente al solvente puro. A esa diferencia se la llama descenso crioscópico o “descenso del punto de congelación” ΔT_c , también identificado como ΔT_f , que es el descenso de la temperatura de fusión.

El descenso crioscópico de una solución puede ser calculado por medio de una fórmula similar a la utilizada para el aumento ebulloscópico (Ec. 5.12):

$$\Delta T_c = K_c m \quad \text{Ec. 5.12}$$

Donde:

$\Delta T_c =$ Descenso crioscópico

$K_c =$ constante crioscópica

$m =$ molalidad de la solución

La K_c es una propiedad del solvente, que representa el descenso crioscópico de una solución 1 molal. En la Tabla 5.5 se muestran también las constantes crioscópicas de algunos de los solventes más comunes.

Nuevamente debemos diferenciar el descenso crioscópico, del punto de congelación de la solución. Este último se obtiene restándole a la temperatura de congelación del solvente el descenso crioscópico obtenido.

$$T_c^{sc} = T_c^o - \Delta T_c \quad \text{Ec. 5.13}$$

Donde:

$T_c^{sc} =$ temperatura de congelación de la solución

$T_c^o =$ temperatura de congelación del solvente puro

$\Delta T_c =$ descenso crioscópico

Para una solución de urea 0,4 m, el descenso crioscópico será:

$$\Delta T_c = K_c m = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C} \times 0,4 m = 0,744 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Mientras que la temperatura de congelación (o fusión) de la solución será:

$$T_c^{sc} = T_c^o - \Delta T_c = 0 \text{ } ^\circ\text{C} - 0,744 \text{ } ^\circ\text{C} = -0,744 \text{ } ^\circ\text{C}$$

El punto de congelación de una solución acuosa siempre será menor a 0°C a una presión de 1 atmósfera.

Esta propiedad de las soluciones es aprovechada por algunas plantas para evitar los daños por congelación a temperaturas inferiores a la correspondiente al punto de congelación del agua. Estas especies producen proteínas, azúcares y/o alcoholes en concentraciones tales que impiden la congelación de los líquidos internos, de forma que evitan la formación de cristales de hielo que provocarían el daño tisular.

Ósmosis y presión osmótica

Para llegar a definir lo que es la ósmosis, primero debemos saber ¿qué es una membrana semipermeable?

Una **membrana semipermeable** es aquella que permite el pasaje selectivo de algunas sustancias. En particular las que nos interesan son aquellas que permiten el pasaje de

agua pero no de otros solutos, ya que en los sistemas biológicos es muy común encontrar este tipo de membranas.

Si se colocan dos soluciones del mismo soluto y distinta concentración separadas por un tabique y quitásemos dicho tabique, sabemos que espontáneamente las soluciones tenderán a mezclarse, de forma que la más diluida aumentará su concentración y la más concentrada hará lo contrario. Si planteamos una experiencia similar separando las soluciones por una membrana semipermeable (Figura 5.19 a), la tendencia también será alcanzar la igualdad de concentraciones.

Dado que lo único que podría pasar a través de la membrana sería agua, se producirá un flujo neto de ésta desde la solución más diluida a la más concentrada (Figura 5.19 a y b). A este fenómeno espontáneo se lo denomina **ósmosis**. El pasaje de solvente se produce en ambos sentidos pero mayoritariamente hacia la solución concentrada, provocando una diferencia de altura entre el líquido de ambos compartimientos. El flujo de solvente continúa hasta que se alcanza un equilibrio entre las dos soluciones, a partir de ese momento, si bien continúa el movimiento de solvente a través de la membrana, no se verifica flujo neto hacia ninguno de los compartimientos.

Si se tiene una solución separada de su solvente puro por una membrana semipermeable, se llama **presión osmótica** a la presión que debe aplicarse para evitar el pasaje de agua hacia la solución (Figura 5.19 c).

La presión osmótica de una solución puede ser calculada mediante la Ec. 5.14:

$$\pi = C \cdot R \cdot T \quad \text{Ec. 5.14}$$

Donde:

π = presión osmótica

C = concentración molar $\left(\frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right)$

R = constante universal de los gases = $0,082 \frac{\text{l. atm}}{\text{K. mol}}$

T = temperatura absoluta (en Kelvin) = temperatura Celsius + 273,16

En la Figura 5.19 (a y b) la diferencia de altura entre ambas soluciones representa la diferencia de presiones osmóticas de dichas soluciones ($\Delta\Pi$).

Osmosis inversa

En el proceso de **ósmosis inversa** se aplica una presión mayor a la presión osmótica para lograr el pasaje de solvente puro en el sentido inverso al espontáneo, es decir desde la solución más concentrada a la más diluida (Figura 5.19 c y d). Este proceso permite obtener agua pura para consumo humano a partir de agua de perforaciones subterráneas, agua de mar e incluso aguas contaminadas. También se utiliza para obtener agua de alta pureza para laboratorio o medicina a partir de agua potable.

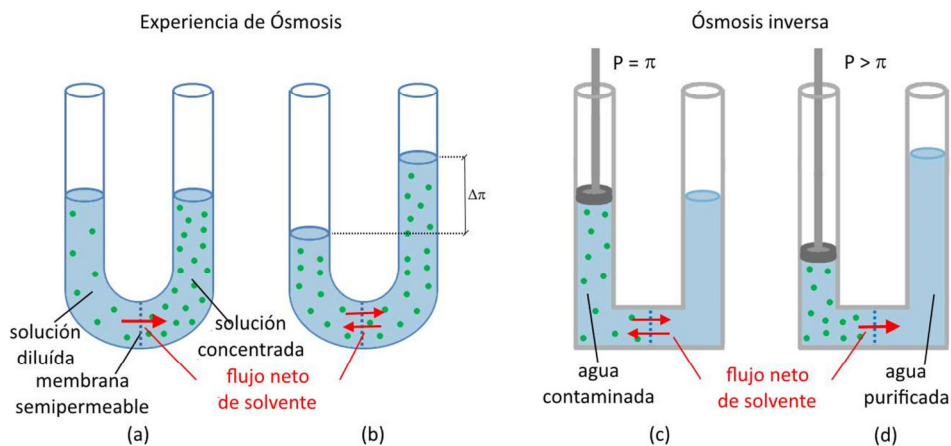


Figura 5.19. Ósmosis y ósmosis inversa.

Osmosis en sistemas biológicos

El proceso de ósmosis es habitual en los sistemas biológicos, ya que las membranas plasmáticas celulares tienen características de membranas semipermeables. Por ejemplo si colocamos un glóbulo rojo en una **solución hipotónica**, es decir una solución que tenga menor concentración de solutos que en el interior de la célula, se producirá un pasaje de agua a través de la membrana plasmática hacia el interior de la célula, que provocará un aumento de su volumen y finalmente su ruptura (lisis celular).

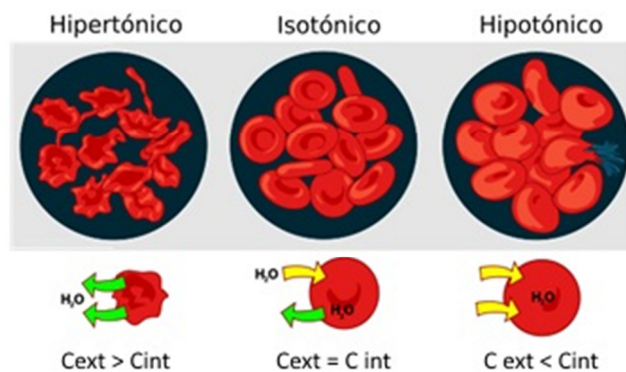


Figura 5.20. Glóbulos rojos en soluciones de diferente tonicidad: hipertónica, isotónica e hipotónica.

Algo parecido ocurriría en una célula vegetal, aunque la presencia de la pared celular le otorgaría suficiente rigidez como para evitar su lisis, pero la célula quedaría con cierta tensión originando el fenómeno denominado turgencia (Figura 5.21).

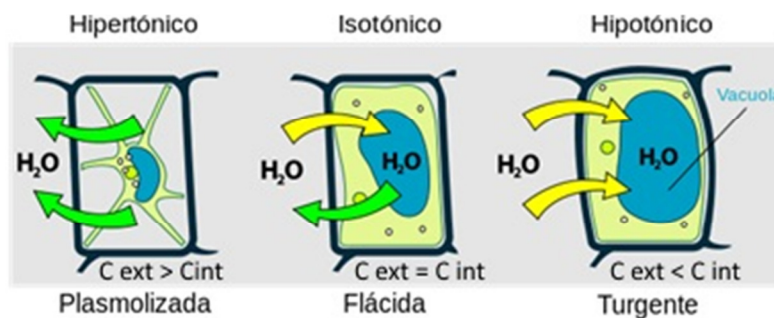


Figura 5.21. Células vegetales en soluciones de diferente tonicidad: hipertónica, isotónica e hipotónica.

De manera contraria, si se coloca una célula en una **solución hipertónica**, es decir una solución con mayor concentración de solutos que en el interior de la célula, se producirá un pasaje de agua neto hacia la solución externa provocando la deshidratación de la célula. Este proceso en las células animales se conoce como **crenación** y da como resultado células con una morfología característica, mientras que en las células vegetales se lo llama **plasmólisis**.

Se llama **solución isotónica** a aquella que tiene una presión osmótica igual a la que hay en el interior de la célula. En esta solución no habrá pasaje neto de agua en ninguno de los dos sentidos.

Electrolitos y no electrolitos

Como hemos visto anteriormente los solutos se pueden clasificar en **electrolitos** y **no-electrolitos**.

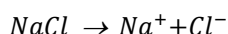
Electrolitos son aquellos solutos que cuando se disuelven en agua se separan en iones, por este motivo sus soluciones serán conductoras de la corriente eléctrica. Entre estas sustancias tendremos las sales solubles por ser compuestos iónicos (NaCl , K_2CO_3 , CuSO_4 , entre otras), los ácidos (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , entre otras), e hidróxidos (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, entre otras).

Los no-electrolitos son aquellas sustancias solubles que no se separan en iones, sus átomos están unidos fundamentalmente por uniones covalentes (urea, glucosa, sacarosa). Sus soluciones no conducen la corriente eléctrica.

Mencionamos al comienzo del capítulo que las propiedades coligativas dependían de la concentración de partículas en solución y no de la naturaleza de las mismas. Como ejemplo calculamos el aumento ebulloscópico de dos soluciones de urea y sacarosa 0,4 molal verificando que era el mismo ($0,204\text{ }^\circ\text{C}$), lo que coincide con el valor experimental. En ambos casos se puede calcular por medio del número de Avogadro que la cantidad de partículas disueltas en 1000 g de solvente es $2,4 \times 10^{23}$ moléculas.

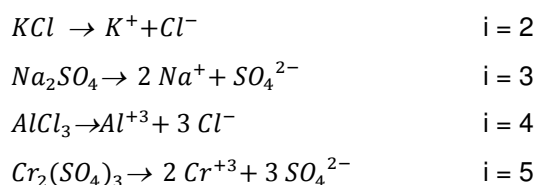
Siguiendo ese criterio, si midiéramos el ΔT_e para una solución de NaCl 0,4 m deberíamos esperar el mismo resultado, pero esto no es así. En este caso el ΔT_e medido experimentalmente es cercano a $0,408\text{ }^\circ\text{C}$.

La razón de esta diferencia está relacionada con la capacidad de disociarse que tiene el NaCl, por ser un electrolito.



En los casos de las soluciones 0,4 m de urea o sacarosa la cantidad de partículas (moléculas) que teníamos disueltas cada 1000 gramos de solvente era la misma $2,4 \times 10^{23}$ moléculas. Esto es diferente en el caso del NaCl, ya que al disociarse 0,4 mol de la sal se obtienen 0,4 mol de Na^+ y 0,4 mol de Cl^- , por lo que la cantidad de partículas (iones) disueltas en este caso es el doble que antes. Recordemos que desde el punto de vista de las propiedades coligativas no importa el tipo de partícula que estemos considerando, sino la concentración. Al tener 0,8 mol de soluto disuelto ($4,4 \times 10^{23}$ iones), el ΔT_e experimental medido será el doble que en los casos anteriores, o sea cercano a $0,408^\circ C$.

Para poder corregir esta diferencia en los cálculos, se incluye en las fórmulas un factor de corrección llamado **factor i de van't Hoff** que considera la cantidad de iones que genera una molécula de un electrolito cuando se disocia. Por ejemplo:



En el caso de no-electrolitos, el factor i de van't Hoff tendrá valor uno.

De esta forma las 4 ecuaciones que representan cada una de las propiedades coligativas, quedarán afectadas por el factor i, de la siguiente forma:

$$P^{sc} = P_{solv}^o \cdot \frac{(n^o \text{ moles de solv.})}{(n^o \text{ moles de solv.} + i n^o \text{ moles de soluto})} \quad \text{Ec. 5.15}$$

$$\Delta T_e = i K_e m \quad \text{Ec. 5.16}$$

$$\Delta T_c = i K_c m \quad \text{Ec. 5.17}$$

$$\pi = i C R T \quad \text{Ec. 5.18}$$

Tener presente que el índice *i* en las ecuaciones siempre está asociado al soluto, es por eso que en la ecuación 5.15 está multiplicado al número de moles de soluto.

Ejemplo de cálculos

Calcular la presión de vapor a $20^\circ C$, T_e , T_c y π de una solución acuosa de KNO_3 5,4% p/v que tiene una densidad de 1,03 g/ml. $P_{vH_2O} 20^\circ C = 17,54$ mmHg, $K_c = 1,86^\circ C/m$, $K_e = 0,51^\circ C/m$, Para calcular la P_v^{sc} debemos calcular la fracción molar de solvente, para lo cual tendremos que conocer la cantidad de moles de soluto y solvente en una determinada cantidad de solución:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ml de solución} \text{ -----} 1,03 \text{ g de solución} \\ 100 \text{ ml de solución} \text{ -----} x = 103 \text{ g de solución} \end{array}$$

Por lo tanto los 5,4 g de KNO_3 estarán contenidos en 97,6 g de agua. Esta masa de agua surge de la diferencia entre los 103 g de solución y 5,4 g de soluto. Los moles de soluto y solvente serán:

18g de H₂O ----- 1 mol de H₂O 101g de KNO₃ ----- 1 mol de KNO₃
 97,6g de H₂O ----- x = 5,42 mol de H₂O 5,4g de KNO₃ ----- x = 0,053 mol de KNO₃

Luego, considerando que el factor *i* de van't Hoff del KNO₃ es 2:

$$X_{\text{solvente}} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de solvente}}{n^{\circ} \text{ de moles de solv} + i n^{\circ} \text{ de moles de sto}} = \frac{5,42 \text{ moles}}{(5,42 + 2 \cdot 0,053) \text{ moles}} = 0,98$$

$$P^{sc} = P_{\text{solv}}^{\circ} \cdot X_{\text{solv}} = 17,54 \text{ mmHg} \cdot 0,98 = 17,18 \text{ mmHg}$$

Ahora para calcular las temperaturas de congelación y ebullición debemos calcular la molalidad de la solución:

97,6g de agua ----- 0,053 mol de KNO₃
 1000g de agua ----- 0,543 mol de KNO₃

$$\Delta T_c = i K_c m = 2 \cdot 1,86^{\circ} \text{ C/m} \cdot 0,543 \text{ m} = 2,02^{\circ} \text{ C}$$

$$T_c^{sc} = T_c^{\circ} - \Delta T_c = 0^{\circ} \text{ C} - 2,02^{\circ} \text{ C} = -2,02^{\circ} \text{ C}$$

$$\Delta T_e = i K_e m = 2 \cdot 0,51^{\circ} \text{ C/m} \cdot 0,543 \text{ m} = 0,55^{\circ} \text{ C}$$

$$T_e^{sc} = T_e^{\circ} + \Delta T_e = 100^{\circ} \text{ C} + 0,55^{\circ} \text{ C} = 100,55^{\circ} \text{ C}$$

Finalmente para calcular la presión osmótica, debemos conocer la molaridad de la solución:

100 ml de solución ----- 0,053 mol de KNO₃
 1000 ml de solución ----- x = 0,53 mol de KNO₃

$$\pi = i C R T = 2 \cdot 0,53 \text{ M} \cdot 0,082 \text{ l.atm/K.mol} \cdot 293 \text{ K} = 25,46 \text{ atm}$$

Aplicaciones en Agronomía

Las propiedades coligativas son muy importantes en varias áreas de la agronomía, la agricultura y las ciencias forestales. Existen numerosos ejemplos, sólo citaremos algunos.

Leche y descenso crioscópico

Un ejemplo lo constituye el índice crioscópico de la leche. Al estar compuesta por varias sustancias en solución, la leche tiene un punto de congelamiento inferior al agua. El agua congela a cero grado, mientras que la leche lo hace a -0,520 °C (en promedio). Esto sucede principalmente porque en ella se encuentran disueltos lactosa y sales minerales. La grasa y las proteínas no influyen significativamente sobre esta propiedad. El índice crioscópico se utiliza en la industria como un indicador para el control de la calidad de la leche: la magnitud del descenso crioscópico es una medida directa de la cantidad total de impurezas que puede contener un producto: a mayor descenso crioscópico, más impurezas contiene la muestra analizada. Por ello se emiten alertas cuando el valor desciende por debajo de - 0,512 °C. Esta propiedad es de utilidad para detectar adulteraciones en la leche, por ejemplo el aguado, en este caso los valores del índice crioscópico se acercan mucho a cero. Valores bajos con sólidos totales menores a 8 g/l indican alteraciones en la composición química de la leche por aguado (Bianco, 2013). Variaciones en la crioscopía pueden deberse la adulte-

ración de la leche (voluntaria o involuntaria) o por variaciones en la composición sin ninguna adulteración mediante. Entre los factores principales que pueden producir variaciones se encuentran: raza, etapa de lactancia, época del año, número de partos y horas de ordeño, estación del año, las condiciones de producción y en particular de la alimentación del ganado y el contenido de sales en la alimentación del animal.

Fertilizantes y descenso crioscópico

Dependiendo de la composición, un medio fertilizante incorporado a una planta puede ejercer un efecto protector contra las heladas. Hay un efecto a nivel intracelular en la planta, el fertilizante al ser aplicado de manera sistémica genera un efecto acumulativo, lo que enfrentado a bajas de temperaturas retarda la formación de cristales de hielo dentro de la célula. Significa que la planta puede soportar sin problemas hasta $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ más que su temperatura natural de resistencia. En general, la mezcla está compuesta por oligoelementos, hierro formando complejo con EDTA, ácido cítrico, entre otros. Esta mezcla se puede aplicar a cualquier tipo de cultivo agrícola, junto con otros agroquímicos y plaguicidas, siempre y cuando no sean de acción alcalina o herbicidas. Por medio de los oligoelementos se liberan monómeros de glucosa dentro de la planta, logrando bajar el punto de congelación. Además, simultáneamente, el ingrediente activo genera un engrosamiento de la membrana celular, evitando así que los microcristales de hielo dañen la célula.

Suelos salinos y presión osmótica

El agua ingresa a la planta por la raíz en forma espontánea por un fenómeno de ósmosis. Este fenómeno se produce porque en el interior de la raíz existe mayor concentración de solutos que en el exterior. Las sales minerales, en cambio requieren energía para penetrar en la raíz, por lo tanto su transporte es activo en contra de gradiente de concentración.

Una concentración alta de sales en el suelo tiene como resultado una alta presión osmótica de la solución del suelo, haciendo que el agua no pueda entrar en forma espontánea por gradiente osmótico, por lo que la planta debe utilizar más energía para absorber el agua. Bajo condiciones extremas de salinidad, las plantas no pueden absorber el agua y se marchitan, incluso cuando el suelo alrededor de las raíces se siente mojado al tacto (Figura 5.22).



Figura 5.22. Efecto de la salinidad del suelo en el crecimiento de una planta.

La presencia de las sales afecta la asimilación de nutrientes por las plantas y la actividad microbiana del suelo.

CAPÍTULO 6

Cinética Química

En este capítulo nos dedicaremos a estudiar la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas y los factores que influyen sobre la velocidad de una reacción. Toda reacción química requiere cierto tiempo para su realización, hay algunas que son muy rápidas (en general aquellas reacciones que se verifican entre iones en solución sin cambios en sus estados de oxidación, por ejemplo una reacción de neutralización o una de precipitación) y se producen en una fracción de segundo, otras son muy lentas, como la transformación de H_2 y O_2 en H_2O a temperatura ambiente e incluso pueden tardar muchos años en ocurrir en una proporción apreciable.

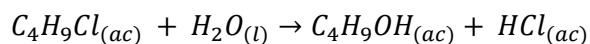
La disciplina que se dedica al estudio de la velocidad de las reacciones químicas es la **cinética química**. El estudio de la cinética es importante en varias áreas de las ciencias Agrarias y Forestales, como por ejemplo, en la acción de un determinado plaguicida, en la absorción de nutrientes y fertilizantes, entre otras. También tiene importancia en el estudio de los procesos poscosecha, ya que el retardo en la maduración y deterioro de frutos y hortalizas depende de una serie de reacciones químicas y bioquímicas que pueden ser controladas dentro de ciertos límites aplicando los conceptos que aprenderemos en este capítulo.

La **velocidad de una reacción** química queda determinada por la cantidad de sustancia transformada en la unidad de tiempo. Si se trata de sustancias en solución, la velocidad está dada por la variación de concentración molar (moles/l) en función del tiempo. Si llamamos ΔC a la variación de concentración en un cierto tiempo t , puede expresarse en forma general acorde a la Ec. 6.1:

$$V = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = - \frac{\Delta[C]_{reactivo}}{\Delta t} = + \frac{\Delta[C]_{producto}}{\Delta t} \quad \text{Ec. 6.1}$$

Como la velocidad es una variable positiva y la diferencia de concentración de reactivos queda negativa se agrega un signo menos adelante $\Delta[C]_{reactivo}$.

Analicemos el siguiente ejemplo en donde se determinó la concentración de la sustancia $C_4H_9Cl^{(ac)}$ a lo largo del tiempo:



Como se observa en la Tabla 6.1 el reactivo C_4H_9Cl se va consumiendo a lo largo del tiempo. Podemos definir una **velocidad promedio** de reacción considerando un intervalo de tiempo, como el cambio de concentración que se produce en ese intervalo de tiempo. En la Tabla 6.1 se observan los resultados de la velocidad promedio para la reacción anterior. Haciendo el cálculo para los primeros 50 segundos tenemos utilizando la Ec. 6.1:

$$v_{promedio} = \frac{-\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{-(0,095 - 0,100)M}{(50,0 - 0,0)s} = 1,9 \times 10^{-4} M/s$$

De la misma forma se calculan el resto de las velocidades a cada intervalo de tiempo de 50 segundos.

Tabla 6.1. Variación de la concentración de C_4H_9Cl (aq) en el tiempo.

Tiempo (s)	Concentración C_4H_9Cl (M)	V promedio (M/s)
0,0	0,1000	
50,0	0,0905	$1,9 \times 10^{-4}$
100,0	0,0820	$1,7 \times 10^{-4}$
150,0	0,0741	$1,6 \times 10^{-4}$
200,0	0,0671	$1,4 \times 10^{-4}$
300,0	0,0549	$1,22 \times 10^{-4}$
400,0	0,0448	$1,01 \times 10^{-4}$
500,0	0,0368	$0,8 \times 10^{-4}$
800,0	0,0200	$0,56 \times 10^{-4}$
10000	0	

Se puede observar que la velocidad va disminuyendo a medida que transcurre la reacción, esto se debe a que se producen menos colisiones entre los reactivos a medida que la concentración de reactivos va decayendo. Explicaremos este fenómeno con más detalle más adelante.

Si reducimos extremadamente el intervalo de tiempo utilizado hasta hacerlo infinitamente pequeño, entonces podemos definir la **velocidad instantánea** de la reacción anterior para cualquier instante de tiempo según le Ec. 6.2:

$$V_{instantánea} = -\frac{d[C_4H_9Cl]}{dt} \quad \text{Ec. 6.2}$$

Velocidad de reacción y estequiometría

Para la reacción que analizamos anteriormente la relación estequiométrica es 1 a 1, es decir cuando se consume 1 mol de C_4H_9Cl se forma 1 mol de C_4H_9OH , por lo tanto la velocidad con la que desaparece C_4H_9Cl es la misma con la que aparece C_4H_9OH :

$$v = \frac{-\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{+\Delta[C_4H_9OH]}{\Delta t} \quad \text{Ec. 6.3}$$

¿Qué ocurre cuando la estequiometría de la reacción es diferente?

Dada la reacción: $H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2 HF(g)$, solamente se produce 2 mol de HF por cada mol de H_2 que reacciona, de este modo:

$$v = \frac{-\Delta[H_2]}{\Delta t} = + \frac{1}{2} \frac{\Delta[HF]}{\Delta t} \quad \text{Ec.6.4}$$

Generalizando esta situación para cualquier reacción química: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, podemos escribir la velocidad de reacción como:

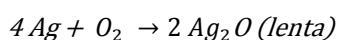
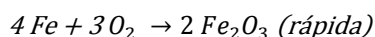
$$v = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad \text{Ec. 6.5}$$

Factores que afectan la velocidad de una reacción química

Experimentalmente se demuestra que los factores que ejercen influencia sobre la velocidad de una reacción son los siguientes:

Naturaleza de las sustancias reaccionantes

En toda reacción química, como vimos en el capítulo 4, se rompen y se forman enlaces y la velocidad con la que se produce la ruptura y formación de los mismos depende de la naturaleza de los compuestos involucrados. Por ejemplo, las dos reacciones siguientes de formación de óxido a partir del metal suceden a velocidades muy diferentes:



Temperatura

La elevación de la temperatura siempre provoca un aumento en la velocidad de una reacción. Al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas, es decir las moléculas se mueven más rápido. Esto trae como consecuencia un aumento en el número de colisiones que experimentan las moléculas y a su vez estas colisiones se dan con moléculas que tienen mayor energía lo que provoca un aumento en la velocidad de reacción. Este concepto se desarrolla con más detalle en la sección de Teoría de las Colisiones.

Catalizadores

Los catalizadores son sustancias que intervienen modificando la velocidad de una reacción química, permaneciendo inalterados al cabo de la misma. Por ejemplo, se verifica que la des-

composición del peróxido de hidrógeno en agua líquida y oxígeno gaseoso ($2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$) es una reacción lenta, pero en presencia de ciertas sustancias como MnO_2 , PbO_2 o $FeCl_3$, se produce muy rápido. Este efecto del catalizador se desarrolla con más detalle en la última sección de este capítulo.

Concentración de los reactivos

Cuando las sustancias reaccionantes se encuentran en solución, la velocidad con que reaccionan depende de la concentración, mientras que si el sistema es heterogéneo, es decir, entre sustancias que constituyen fases diferentes, la velocidad depende del área de contacto entre las fases. Esto último se pone de manifiesto en la oxidación del hierro por parte del oxígeno atmosférico (fases sólida y gaseosa). Si la superficie de contacto es pequeña, como en el caso de un trozo de hierro, la reacción es lenta, se produce luego de mucho tiempo de exposición del hierro al oxígeno. En cambio, si el hierro se encuentra en forma de polvo fino, la reacción transcurre rápidamente como consecuencia de la gran superficie de contacto entre la fase sólida y la gaseosa. Esta reacción más rápida se puede observar en la Figura 6.1 entre la lana de hierro (virulana), que también presenta una gran superficie de contacto, y el oxígeno del aire.



Figura 6.1. Reacción instantánea entre hierro de alta superficie con el oxígeno del aire.

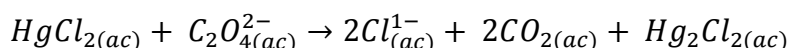
Concentración de los reactivos y velocidad de reacción

Una forma de analizar el efecto de las concentraciones de reactivos sobre la velocidad de una reacción química es estudiar de qué manera las concentraciones iniciales de los reactivos afectan el valor de la velocidad inicial de una reacción.

Podemos decir, en términos generales, que *la velocidad de una reacción aumenta con el aumento de las concentraciones de los reactivos*, aunque el efecto, desde el punto de vista cuantitativo, no puede establecerse a priori sino que debe determinarse experimentalmente para cada caso particular. La ecuación balanceada de una reacción **no** brinda información

completa de la influencia de las concentraciones sobre la velocidad; esta influencia se define en la llamada **ley de velocidad**.

La ley de velocidad para una reacción particular es una expresión matemática que expresa la proporcionalidad de la velocidad de reacción química con la concentración de los reactivos. Para determinar la ley o ecuación de velocidad, se mide experimentalmente la velocidad a diferentes concentraciones iniciales. Por ejemplo, para la reacción:



Se obtuvieron los datos de la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Velocidad inicial para diferentes concentraciones de $HgCl_{2(ac)}$ y $C_2O_4^{2-(ac)}$ a 25°C

Experimento	Concentración inicial $[HgCl_2]$ (M)	Concentración inicial $[C_2O_4^{2-}]$ (M)	Velocidad inicial M/seg
1	0,10	0,10	$2,36 \times 10^{-6}$
2	0,20	0,10	$4,72 \times 10^{-6}$
3	0,30	0,10	$7,09 \times 10^{-6}$
4	0,40	0,10	$9,45 \times 10^{-6}$
5	0,40	0,20	$37,8 \times 10^{-6}$
6	0,40	0,30	$85,1 \times 10^{-6}$

Comparando los experimentos 1 y 2 podemos observar que si se duplica la concentración de $HgCl_2$ y se mantiene constante la concentración de $C_2O_4^{2-}$, la velocidad se duplica. De este resultado se puede deducir que la relación entre la velocidad y la concentración de $HgCl_2$ es lineal. Por lo tanto $v \propto [HgCl_2]$, esta no es una igualdad, el símbolo indica proporcionalidad, Es decir, la velocidad es proporcional a la concentración de $HgCl_2$ elevada al cuadrado.

Si comparamos ahora los experimentos 4 y 5 se puede observar que si se duplica la concentración de $C_2O_4^{2-}$ y se mantiene sin cambios la concentración de $HgCl_2$, la velocidad aumenta cuatro veces, por lo que se puede deducir que la relación entre la velocidad y la concentración de $C_2O_4^{2-}$ tiene una dependencia cuadrática. Por lo tanto $v \propto [C_2O_4^{2-}]^2$.

Entonces, como la velocidad es proporcional a $[HgCl_2]$ y a $[C_2O_4^{2-}]^2$, entonces $v \propto [HgCl_2] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$, Si en vez de hablar de proporcionalidad, establecemos la igualdad, la velocidad queda como se muestra en la Ec. 6.6:

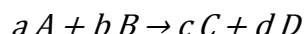
$$v = k \cdot [HgCl_2] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2 \quad \text{Ec. 6.6}$$

Esta es la ley de velocidad asociada a la reacción química que estamos estudiando. La constante de proporcionalidad "k" se denomina **constante específica de velocidad** y tiene un valor específico para cada reacción, y se determina experimentalmente.

Los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad, se denominan **órdenes parciales de reacción**. Estos números indican en qué proporción afecta a la velocidad de la reacción la concentración de cada uno de los reactivos y se determinan experimentalmente.

En este ejemplo, la reacción es de primer orden respecto del reactivo $HgCl_2$ y de segundo orden respecto del reactivo $C_2O_4^{2-}$. El **orden total** de una reacción química está dado por la suma de los órdenes parciales en este caso es igual a 3, la reacción total es de tercer orden.

Si generalizamos la expresión de la ley de velocidad para una reacción química cualquiera:



Obtenemos la siguiente ley de velocidad:

$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \quad \text{Ec. 6.7}$$

Los exponentes en la ley de velocidad “x” e “y” son los **órdenes de reacción**, “x” es el orden de reacción para el reactivo A e “y” es el orden de reacción para el reactivo B. Como dijimos antes el orden total de una reacción química es la suma de los órdenes parciales en este caso el orden total será “x + y”.

Ejemplo de cálculo

Calcular los órdenes de reacción y la constante específica de velocidad para la reacción genérica $a A + b B \rightarrow c C + d D$ a partir de los datos de concentraciones y velocidad medida experimentalmente a una temperatura de 50°C, que se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Concentración de reactivos y velocidad de reacción química.

experimento	Temperatura (°C)	[A] (M)	[B] (M)	V (M/seg)
1	50	0,125	0,480	$3,15 \times 10^{-3}$
2	50	0,125	0,960	$6,30 \times 10^{-3}$
3	50	0,500	0,480	$5,04 \times 10^{-2}$

La ley de velocidad para esta reacción será: $v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$

Debemos calcular x e y porque lo exige el enunciado del ejercicio, y porque los debemos conocer previamente para poder calcular k.

Si reemplazamos los datos de la Tabla 6.3 en la ecuación de la ley de velocidad, tendremos un sistema de ecuaciones con tres ecuaciones y tres incógnitas:

$$\text{ecuación 1: } 3,15 \times 10^{-3} = k \cdot [0,125]^x \cdot [0,480]^y$$

$$\text{ecuación 2: } 6,30 \times 10^{-3} = k \cdot [0,125]^x \cdot [0,960]^y$$

$$\text{ecuación 3: } 5,04 \times 10^{-2} = k \cdot [0,500]^x \cdot [0,480]^y$$

Para determinar el efecto del cambio de concentración de B sobre la velocidad de reacción elegimos los experimentos en donde la concentración de A sea constante de modo de cancelar

la incógnita x, quedando solo la incógnita y. El mismo procedimiento se realiza para calcular el orden de reacción x.

Si dividimos la ecuación 2 por la 1, tanto los valores de velocidad como las expresiones de la ley de velocidad, se obtendrá el orden de reacción para el reactivo B (y):

$$\frac{6,30 \times 10^{-3}}{3,15 \times 10^{-3}} = \frac{k [0,125]^x \cdot [0,960]^y}{k [0,125]^x \cdot [0,480]^y} \Rightarrow 2 = [2]^y \Rightarrow \log(2) = y \cdot \log(2) \Rightarrow y = \frac{\log(2)}{\log(2)} \Rightarrow y = 1$$

Si dividimos ahora la ecuación 3 por la 1 se obtendrá el orden de reacción para el reactivo A (x):

$$\frac{5,04 \times 10^{-2}}{3,15 \times 10^{-3}} = \frac{k [0,500]^x \cdot [0,480]^y}{k [0,125]^x \cdot [0,480]^y} \Rightarrow 16 = [4]^x \Rightarrow \log(16) = x \cdot \log(4) \Rightarrow x = \frac{\log(16)}{\log(4)} \Rightarrow x = 2$$

Tomando cualquiera de las tres ecuaciones, reemplazando los valores obtenidos para x y para y, permitirá obtener el valor de k a la temperatura de trabajo, en este caso a 50 °C. Por ejemplo, elegiremos la ecuación 1:

$$\text{ecuación 1: } 3,15 \times 10^{-3} (M/s) = k [0,125 M]^2 \cdot [0,480 M]^1 \Rightarrow \frac{3,15 \times 10^{-3}}{[0,125]^2 \cdot [0,480]^1} \times \frac{(M/s)}{M^2 \cdot M^1}$$

$$k = 0,42 \times \frac{M/s}{M^2 \cdot M^1} \Rightarrow k = 0,42 \times M^{-2} \cdot s^{-1}$$

La ley de velocidad para la reacción analizada a 50 °C es:

$$v_{(50^\circ\text{C})} = 0,42 \times M^{-2} \cdot s^{-1} \cdot [A]^2 \cdot [B]^1$$

Cinética de Primer Orden

Ley de velocidad integrada. Cambio de la concentración con el tiempo

Hasta el momento hemos estudiado la velocidad inicial de las reacciones químicas, es decir, cuando el consumo de los reactivos no se ha dado en gran medida. Ahora ¿qué sucedería si analizamos la velocidad a lo largo del tiempo? Como observamos en la Tabla 6.1, a medida que se consumen los reactivos la velocidad promedio asociada a la reacción en principio va disminuyendo. Podemos escribir una ecuación matemática que explique el comportamiento de la velocidad de una reacción química a lo largo del tiempo y que nos permita calcular la velocidad de una reacción en cualquier instante.

Es difícil que en esta primera etapa de la carrera los alumnos puedan comprender la matemática involucrada en la deducción, pero si será necesario que se familiaricen con la ecuación de la **ley de velocidad integrada** para una **reacción de primer orden** y que puedan hacer uso de ella.

Consideremos una reacción de primer orden: $A \rightarrow B$

Como ya discutimos en el inicio del capítulo, la velocidad asociada a una reacción química puede ser medida como el cambio en la concentración que se produce a lo largo del tiempo (Ec. 6.1):

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Si reducimos infinitamente el intervalo de tiempo utilizado, entonces la ecuación se transforma en:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} \quad \text{Ec. 6.8}$$

Por otra parte la ley de velocidad para una reacción de primer orden tiene la forma:

$$v = k \cdot [A] \quad \text{Ec. 6.9}$$

Si igualamos las Ecuaciones 6.8 y 6.9 obtenemos lo siguiente:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \xrightarrow{\text{reordenando}} - \frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt \quad \text{Ec. 6.10}$$

Si integramos la ecuación 6.10 entre el tiempo inicial (t_0) donde la concentración es $[A_0]$, y el tiempo final (t) donde la concentración es $[A_t]$ obtenemos la siguiente ecuación:

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = \int k \cdot dt \xrightarrow{\text{integrando}} \boxed{\ln\left(\frac{[A_t]}{[A_0]}\right) = -k \cdot t} \quad \text{Ec. 6.11}$$

Donde:

$[A_t]$ es la concentración de reactivo a tiempo t

$[A_0]$ es la concentración de reactivo a tiempo $t=0$

k es la constante específica de velocidad

Trabajando matemáticamente con la Ecuación 6.11 obtenemos:

$$\ln[A_t] - \ln[A_0] = -k \cdot t \xrightarrow{\text{reordenando}} \boxed{\ln[A_t] = \ln[A_0] - k \cdot t} \quad \text{Ec. 6.12}$$

Esta ecuación tiene la forma de la ecuación de la recta: $y = a \cdot x + b$

Donde: $x = t$, $y = \ln[A_t]$, $a = -k$ (pendiente de la recta), $b = \ln[A_0]$ (ordenada al origen)

Esta ecuación logarítmica puede ser planteada de forma exponencial si despejamos la concentración de $[A_t]$:

$$[A_t] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{Ec. 6.13}$$

Graficando ambas ecuaciones obtenemos (Figura 6.2):

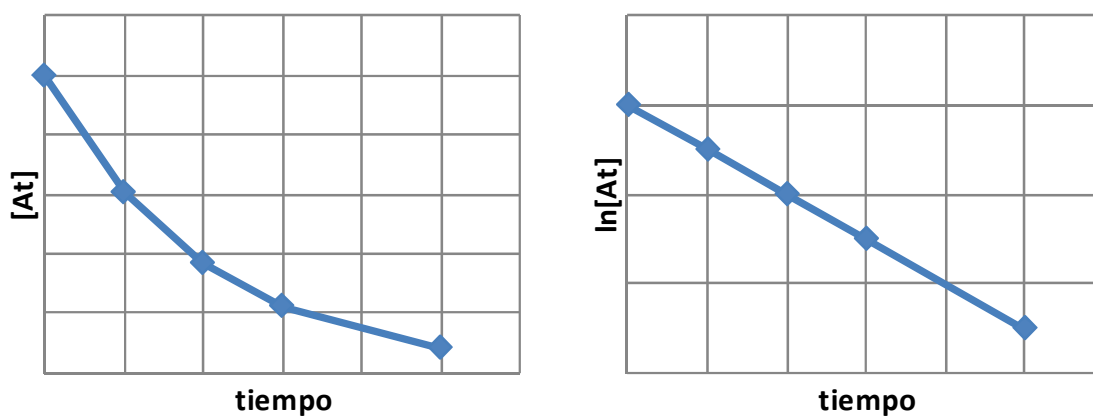


Figura 6.2.. Representación gráfica de las ecuaciones $[A_t] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$ y $\ln[A_t] = \ln[A_0] - k \cdot t$

Podemos definir el **tiempo de vida media** como el tiempo que tarda en consumirse la mitad del reactivo inicial. De este modo, cuando $t = t_{1/2} \Rightarrow [A_{t_{1/2}}] = \frac{[A_0]}{2}$

Reemplazando en la Ecuación 6.13, se obtiene la relación entre el tiempo de vida media y la constante específica de velocidad (Ec. 6.14):

$$\ln\left(\frac{[A_0]/2}{[A_0]}\right) = -k \cdot t_{1/2} \Rightarrow \ln(1/2) = -k \cdot t_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}}$$

Ec. 6.14

Los ejemplos de cinética de primer orden son muy numerosos, ya que muchas de las reacciones químicas de la naturaleza siguen este tipo de cinética. Específicamente en el campo de la agronomía podemos mencionar la degradación de pesticidas o la incorporación de fertilizantes a los cultivos, entre otros. A continuación veremos un ejemplo de aplicación.

Ejemplo de cálculo

La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. Su uso indiscriminado ha producido que en la actualidad se detecten residuos de estos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud pública. El carbofurano es uno de los plaguicidas de carbamato más tóxicos. Es usado para el control de plagas de insectos en una abundante variedad de cultivos (maíz, soja, papa). Este compuesto tiene una de las más altas toxicidades para los seres humanos (neurotóxico). Este plaguicida, al igual que muchos, sigue una cinética de descomposición de primer orden.

Se estudió la persistencia del insecticida en suelo, midiéndose su concentración (μg pesticida/g suelo) a lo largo del tiempo. El tiempo de vida media de este compuesto es de 140,84 días. Calcule la concentración residual en el suelo luego de transcurridos 90 días desde su aplicación sabiendo que la concentración inicial aplicada fue de 13,46 μg pesticida/g suelo.

Como debemos calcular la concentración a lo largo del tiempo entonces necesitamos utilizar la ley de velocidad integrada.

$$\ln\left(\frac{[A_t]}{[A_0]}\right) = -k \cdot t$$

En donde $t = 90$ días, $[A_0] = 13,46 \mu\text{g}$ plaguicida/g suelo, $k = \ln 2/t_{1/2}$.

Reemplazando en la ecuación anterior obtenemos:

$$\ln\left(\frac{[A_t]}{13,46 \mu\text{g/g suelo}}\right) = -\left(\frac{\ln 2}{140,84 \text{ días}}\right) \times 90 \text{ días} \Rightarrow \ln\left(\frac{[A_t]}{13,46 \mu\text{g/g suelo}}\right) = -0,44$$

Aplicando la función exponencial para despejar $[A_t]$:

$$e^{\ln\left(\frac{[A_t]}{13,46 \mu\text{g}/\text{gsuelo}}\right)} = e^{-(0,44)} \Rightarrow \left(\frac{[A_t]}{13,46 \frac{\mu\text{g}}{\text{gsuelo}}}\right) = e^{-(0,44)} \Rightarrow [A_t]$$

$$= e^{-(0,44)} \times 13,46 \frac{\mu\text{g}}{\text{gsuelo}}$$

$$[A_t] = 8,64 \mu\text{g plaguicida}/\text{g suelo}$$

En el próximo capítulo retomaremos este tipo de cinética de primer orden para estudiar la descomposición de los núcleos radiactivos a lo largo del tiempo.

Como hemos mencionado anteriormente, existen varios factores que influyen sobre la velocidad con la que ocurre una reacción química. La concentración de los reactivos y la temperatura a la que ocurre una reacción son dos de los más importantes. Ampliaremos ahora la explicación que da cuenta de este último fenómeno.

Teoría de las colisiones

Este modelo se basa en la teoría cinética-molecular. Durante una reacción química se rompen y se forman enlaces. De acuerdo con la **Teoría de las Colisiones**, una transformación química se verifica siempre que se produzcan choques entre las moléculas de reactivos. No todos los choques conducen a una transformación efectiva de reactivos en productos, sino que para que ello ocurra las moléculas involucradas deben tener una *orientación adecuada* y deben poseer un cierto valor de energía mínima que permita romper sus enlaces para la formación de los nuevos (Figura 6.3). Esta energía mínima que deben poseer las partículas para que el choque sea efectivo, se denomina **energía de activación (Ea)**.

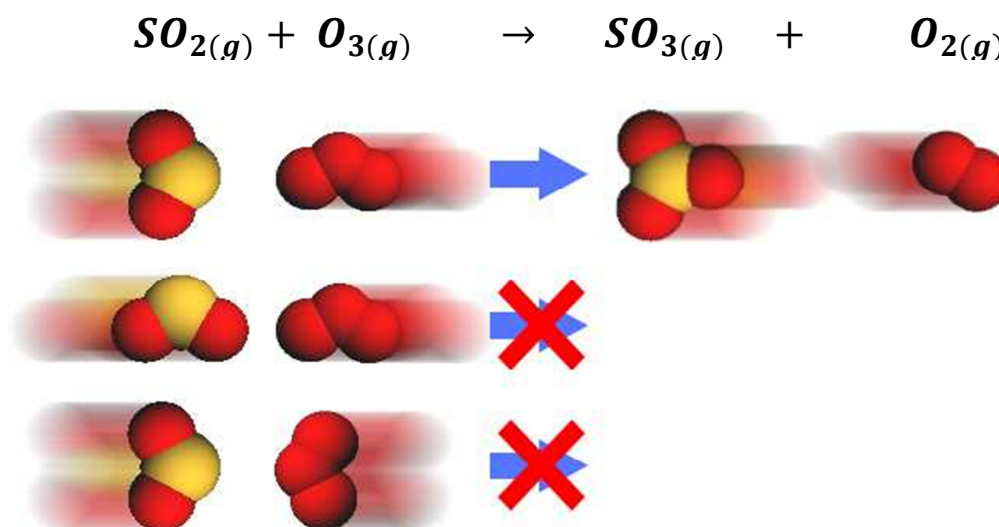


Figura 6.3. Representación de choques efectivos y no efectivos para la reacción: $\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{SO}_{3(g)} + \text{O}_{2(g)}$.

Un *aumento en la concentración de los reactivos* conducirá a un mayor número de choques entre las moléculas, de este modo aumenta la probabilidad de que haya un mayor número de choques efectivos y en consecuencia aumenta la velocidad de la reacción.

Por otra parte un *aumento en la temperatura* a la que se lleva a cabo la reacción tiene un efecto doble sobre la velocidad. Por un lado, aumenta la energía cinética de las moléculas (éstas se mueven más rápido), por otro lado aumenta la proporción de moléculas cuya energía está supera la energía de activación. De este modo aumenta considerablemente la frecuencia de choques y a su vez estos choques se producen entre moléculas que tienen una energía mayor. Esto conlleva a un aumento en la velocidad de reacción.

En la Figura 6.4 se representa la energía potencial en función de la coordenada de reacción para una reacción exotérmica ($\Delta H_r < 0$). Como se observa en la figura, para que ocurra la reacción es necesario que las moléculas de reactivo alcancen un valor de energía mínimo que definimos como energía de activación (E_a). Una reacción no puede ocurrir si las moléculas de reactivo no poseen suficiente energía para superar la energía de activación.

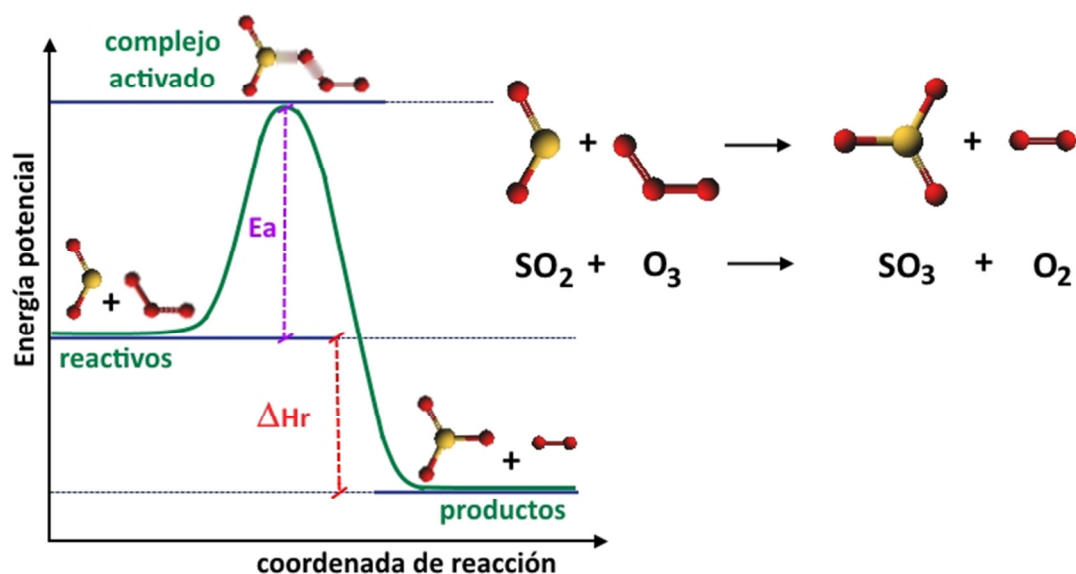


Figura 6.4. Representación de la energía potencial en función de la coordenada de reacción para la misma reacción ($\Delta H_r < 0$).

En el máximo de la barrera se forma un **complejo activado** que tiene una disposición particular de las moléculas que reaccionan. Mientras menor sea la barrera de energía que tengan que superar las moléculas, mayor será la velocidad de reacción. La diferencia de energía que se observa entre reactivos y productos es la entalpía de la reacción (ΔH_r). En este caso se trata de una reacción exotérmica, la energía de los productos es menor que la de los reactivos ($\Delta H_r < 0$).

Temperatura y velocidad de reacción

El efecto del aumento de la temperatura sobre la energía de las moléculas podemos observarlo en la Figura 6.5. Se puede observar en el gráfico de la izquierda, que a la temperatura T_1 la cantidad de moléculas que pueden transformarse en productos (si experimentan una colisión con la orientación adecuada) están representadas por el área sombreada en celeste. El área bajo la curva a energías mayores que la E_a , corresponde a la fracción de moléculas capaces de superar esta energía y dar productos cuando choquen.

Al aumentar la temperatura todas las moléculas aumentan su energía dando lugar a una curva más desplazada hacia valores de energía mayores. Si observamos el gráfico de la derecha, a la temperatura T_2 , en donde $T_2 > T_1$, la cantidad de moléculas que pueden transformarse en productos (si experimentan una colisión con la orientación adecuada) están representadas por el área sombreada en rosa. Podemos observar claramente que para T_2 aumenta la fracción de moléculas con la energía mínima necesaria (mayor a E_a) para que se produzca la reacción, ya que el área rosa es mayor que el área celeste.

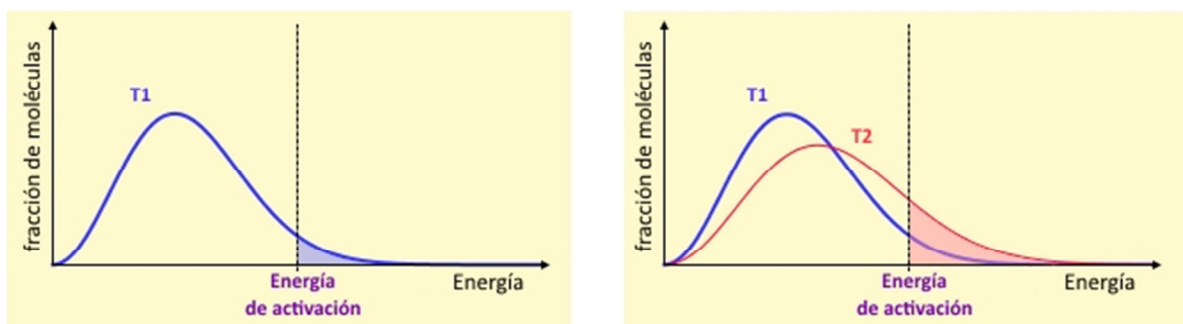


Figura 6.5. Representación del efecto de la temperatura sobre la distribución de energías de las moléculas.

Por otra parte además del efecto que tiene la temperatura sobre la energía de las moléculas y la frecuencia de las colisiones que experimentan, también se ve afectado el valor de la constante específica de velocidad k . Svante Arrhenius (1859-1927), un científico de origen sueco, desarrolló una relación matemática entre la constante específica de velocidad k , la energía de activación (E_a) y la temperatura T , como se muestra en la Ec. 6.15.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{Ec. 6.15}$$

Donde:

A es el factor de frecuencia o pre-exponencial, T es la temperatura absoluta (K), R es la constante de los gases ($8,314 J/K \cdot mol$), E_a es la energía de activación.

El factor pre-exponencial A o factor de frecuencia está relacionado con la frecuencia de choques y con la probabilidad de que estos choques ocurran con la orientación adecuada. Este factor es casi constante con el cambio de la temperatura. Si bien A depende de la temperatura, ya que el número de colisiones aumenta al aumentar la temperatura, esta dependencia es mucho menor si se compara con el término exponencial, por lo tanto se considera que A es aproximadamente constante.

A medida que aumenta el valor de T el exponente de la función exponencial (E_a/RT) se hace más pequeño, por lo tanto $e^{-E_a/RT}$ será un número mayor por lo que el valor de k aumenta, y por lo tanto aumenta la velocidad de la reacción.

Si aplicamos la función logaritmo natural a ambos lados de la igualdad obtenemos (Ec. 6.16):

$$\ln(k) = \ln(A) + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) \quad \text{Ec. 6.16}$$

Si graficamos $\ln(k)$ en función de $1/T$ obtenemos una recta de pendiente $-E_a/R$ y ordenada al origen $\ln(A)$ (Figura 6.6).

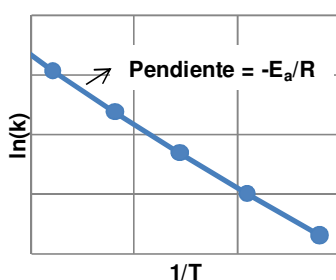


Figura 6.6. Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius.

Como E_a se obtiene de la pendiente de la recta, se puede observar que E_a no varía con la temperatura, E_a es constante para cada reacción química y depende de la naturaleza de la misma. Lo que varía con la temperatura es k .

Factor Q10

Una aproximación bastante utilizada con respecto a la temperatura sobre la velocidad de una reacción es el factor Q10 que indica que por cada 10 °C de aumento de temperatura la velocidad de una reacción se duplica. Este factor es muy utilizado en poscosecha. La velocidad de deterioro de un producto depende del tipo de producto de las condiciones de cultivo y de las condiciones en la que se almacena. Los cambios que ocurren durante la poscosecha no pueden detenerse pero si es posible retardarlos dentro de ciertos límites. El desarrollo de la tecnología poscosecha se basa fundamentalmente en el control de los distintos factores relacionados con el deterioro de los frutos para mantener su calidad el máximo tiempo posible.

Catalizadores y velocidad de reacción

Otro de los factores que afectan la velocidad de una reacción química es la presencia de catalizadores. Como mencionamos antes, un catalizador es una sustancia inerte que modifica la velocidad a la que ocurre una reacción química sin experimentar un cambio durante la reacción. La mayoría de las reacciones que ocurren a nivel fisiológico o en diferentes procesos industriales ocurren con la ayuda de catalizadores. Estos compuestos aumentan la velocidad de las reacciones químicas ya que afectan la energía de activación de

la misma. Los catalizadores ofrecen un camino de reacción alternativo al de la reacción original, que tiene una energía de activación más baja, como puede observarse en la Figura 6.7. De este modo, un mayor número de moléculas supera la energía mínima necesaria para transformarse en productos; el área bajo la curva anaranjada es mayor que el área celeste. Los catalizadores entonces, bajan el umbral de energía de activación, permitiendo que mayor número de moléculas superen la E_a y acelerando de esta forma la reacción química, que se producirá en menor tiempo.

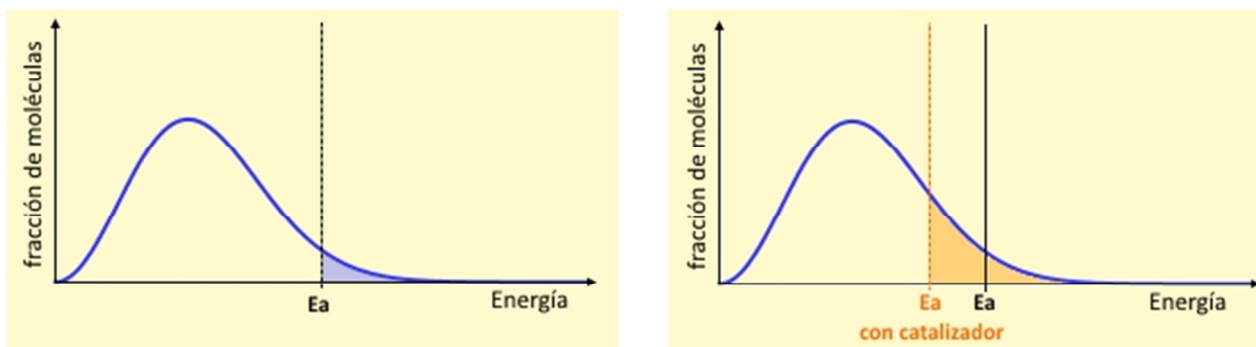


Figura 6.7. Representación del efecto de un catalizador en la distribución de energías de las moléculas.

El efecto del catalizador sobre la velocidad de reacción también puede ser analizado a través de un gráfico de Energía potencial vs coordenada de reacción como el que se muestra en la Figura 6.8.

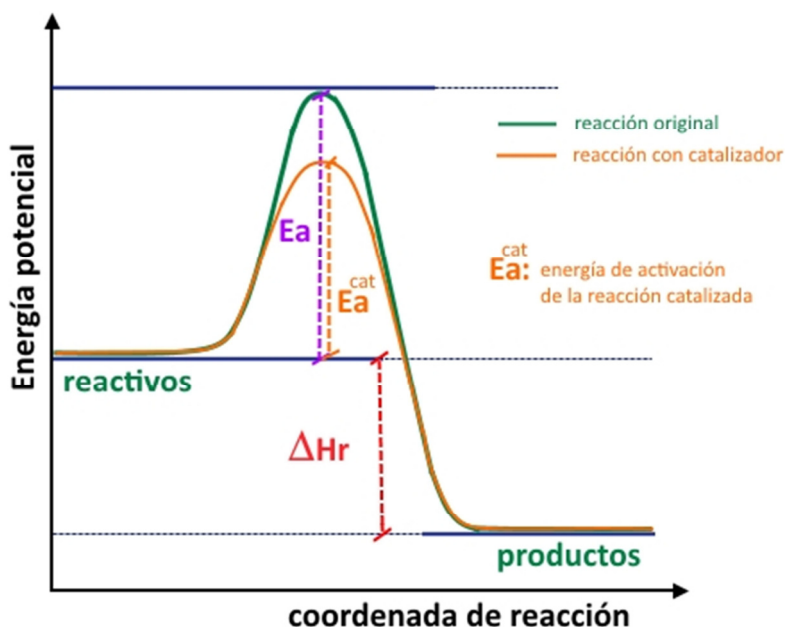


Figura 6.8. Representación de la energía potencial en función de la coordenada de reacción en presencia y en ausencia de un catalizador para una reacción exotérmica.

En esta figura también se observa que la barrera de energía que deben superar las moléculas (E_a) es menor en el caso de haber un catalizador.

Catálisis heterogénea

Este tipo de catalizadores se encuentra presente en una fase diferente a la que tienen las moléculas reaccionantes. En general, es un catalizador sólido en contacto con reactivos en fase gaseosa o en solución líquida. El mecanismo de acción de este tipo de catalizadores está relacionado con la superficie de los mismos y por lo tanto se emplean métodos de síntesis especiales que permitan la generación de grandes superficies para aumentar la eficiencia de la reacción catalizada. En general se observa que la primera etapa de la reacción involucra la adhesión de los reactivos a la superficie del catalizador (adsorción), de este modo se mantienen juntos los reactivos y se facilita la ruptura de sus enlaces permitiendo luego la formación de los nuevos enlaces que dan origen a los productos (Figura 6.9). La reacción de producción de $\text{NH}_3(\text{g})$ a partir de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ emplea hierro como catalizador a 500°C y altas presiones (proceso de Haber). En general, la catálisis química necesita de condiciones drásticas de presión y temperatura.

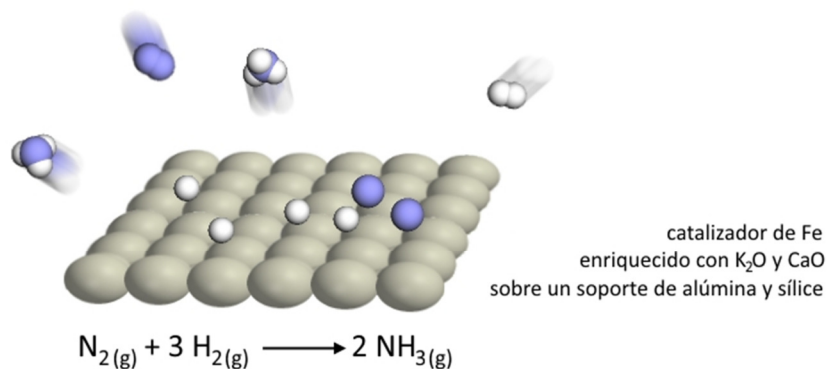
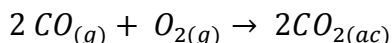


Figura 6.9. Esquema de catálisis heterogénea.

Un ejemplo importante de catálisis son los convertidores catalíticos que se colocan en los sistemas de escape de los automóviles formados por metales nobles y óxidos de metales de transición en polvo. Estos catalizadores convierten sustancias tóxicas en otras menos tóxicas, contribuyendo así a la preservación del medio ambiente. El platino (Pt) y el óxido de níquel (II) (NiO) catalizan la oxidación del combustible no quemado y de los productos de combustión incompleta, como monóxido de carbono que es tóxico y venenoso, convirtiéndolo en $\text{CO}_2(\text{g})$:



Existen sustancias que, al contrario de los catalizadores, retardan las reacciones químicas. Estas sustancias reciben el nombre de inhibidores, catalizadores negativos o venenos. Como ejemplos podemos citar la incorporación de fosfatos para impedir la descomposición del agua oxigenada, el uso de antioxidantes para retardar la oxidación de grasas y aceites, algunos venenos fisiológicos como los rodenticidas (para eliminar roedores) que actúan sobre las enzimas (catalizadores biológicos) presentes en el organismo animal impidiendo la síntesis de sustancias involucradas en la coagulación.

Catálisis biológica. Enzimas

En los sistemas biológicos se llevan a cabo una serie de reacciones complejas que ocurren a velocidades controladas para poder mantener el correcto funcionamiento y viabilidad del sistema. Para que estas reacciones ocurran de un modo eficiente y a la velocidad correcta existen una serie de **catalizadores biológicos** denominados **enzimas** que se encargan de esta tarea.

Las enzimas en general son grandes moléculas de proteína, la reacción en la que participan es catalizada solo por una porción pequeña de la molécula denominada sitio activo. Las sustancias que reaccionan en ese sitio activo se denominan sustratos. Un modelo muy sencillo que explica el funcionamiento de las enzimas es el de llave y la cerradura. En este modelo se piensa al sitio activo de una enzima como una cerradura y al sustrato como la llave que encaja perfectamente en esta cerradura, existiendo una complementariedad geométrica entre ambos (Figura 6.10). Sin embargo, se sabe que las moléculas de enzima y los sitios activos de estas moléculas tienen estructuras flexibles y pueden adaptar su conformación según los sustratos con los que interactúan.

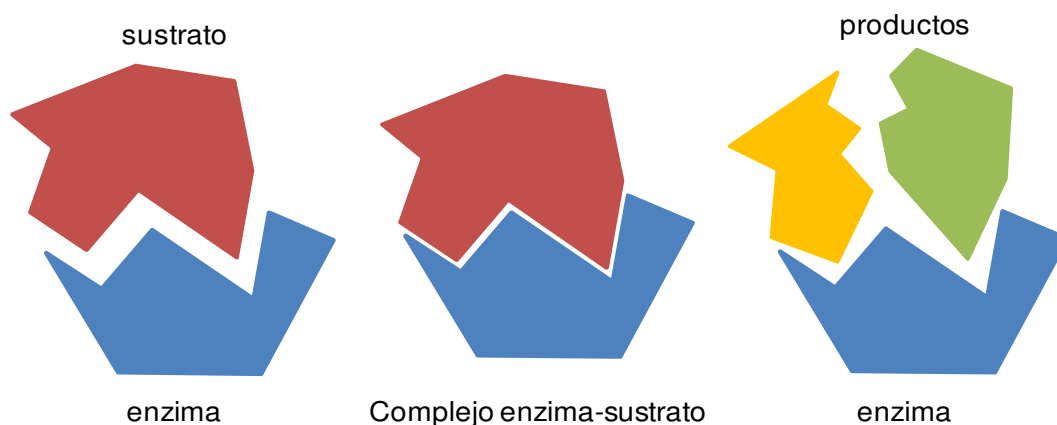


Figura 6.10. Esquema del modelo enzimático llave-cerradura.

Aplicaciones en agronomía

La mayoría de los nutrientes esenciales para las plantas y animales contiene nitrógeno, como las proteínas. La reacción entre el nitrógeno y el hidrógeno para formar amoníaco, mencionada anteriormente, se cataliza a temperatura ambiente y presión atmosférica por enzimas denominadas nitrogenasas que se encuentran en algunas bacterias. Las leguminosas como la soja, son plantas que permiten el crecimiento de este tipo de bacterias (género *rhizobium*) que obtienen $N_{2(g)}$ de la atmósfera y lo convierten en NH_3 , actuando así en forma simbiótica con la planta. Esta eficiencia simbiótica permite disminuir el costo de alimentos que se cultivan con fertilizantes químicos nitrogenados.

El crecimiento de bacterias en suelo, como los *rhizobium* se puede estimar con una cinética

como la que se muestra en la Figura 6.11, en la que se muestra el número de microorganismos en función del tiempo. En la curva se pueden distinguir 4 zonas o etapas: 1) latencia, 2) crecimiento, 3) estacionaria, 4) muerte.

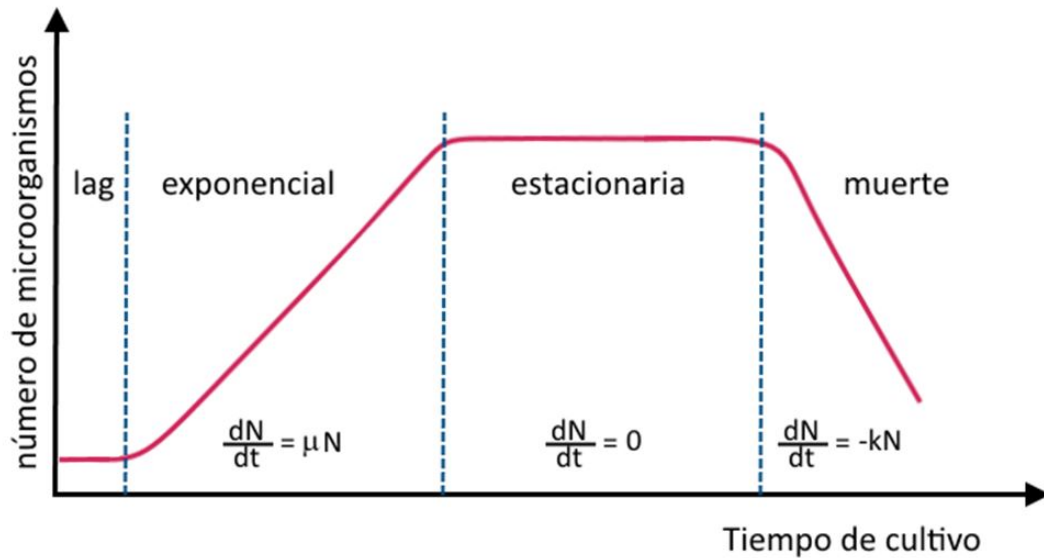


Figura 6.11. Etapas de crecimiento de un microorganismo.

En general, podemos definir al crecimiento como un aumento irreversible y permanente de volumen de una célula, tejido, órgano o individuo, generalmente acompañado de un aumento de masa. No basta que haya solamente división celular. Algunos parámetros normalmente utilizados para la cuantificación del crecimiento de una planta son: altura, peso seco, peso fresco, área foliar, longitud foliar y producción de macollos en gramíneas. El crecimiento de las plantas superiores también pasa por diferentes etapas (Figura 6.12):

- 1) Fase exponencial: esta fase exponencial se presenta para el aumento en peso durante las primeras etapas del crecimiento,
- 2) fase lineal: se caracteriza porque a períodos iguales de tiempo corresponden aumentos iguales de crecimiento, en forma independiente del tamaño del sistema considerado. Es característica de los aumentos en longitud, volumen, peso de estructuras cilíndricas en las que las áreas meristemáticas permanecen constantes,
- 3) fase de senescencia: fase de crecimiento desacelerado y en su transcurso el sistema se vuelve cada vez menos efectivo hasta que cesa totalmente (Courtis 2014). En los órganos de crecimiento determinado, como las hojas, puede prolongarse durante mucho tiempo, iniciándose mucho antes que se noten los primeros síntomas visuales de la real senescencia del órgano.

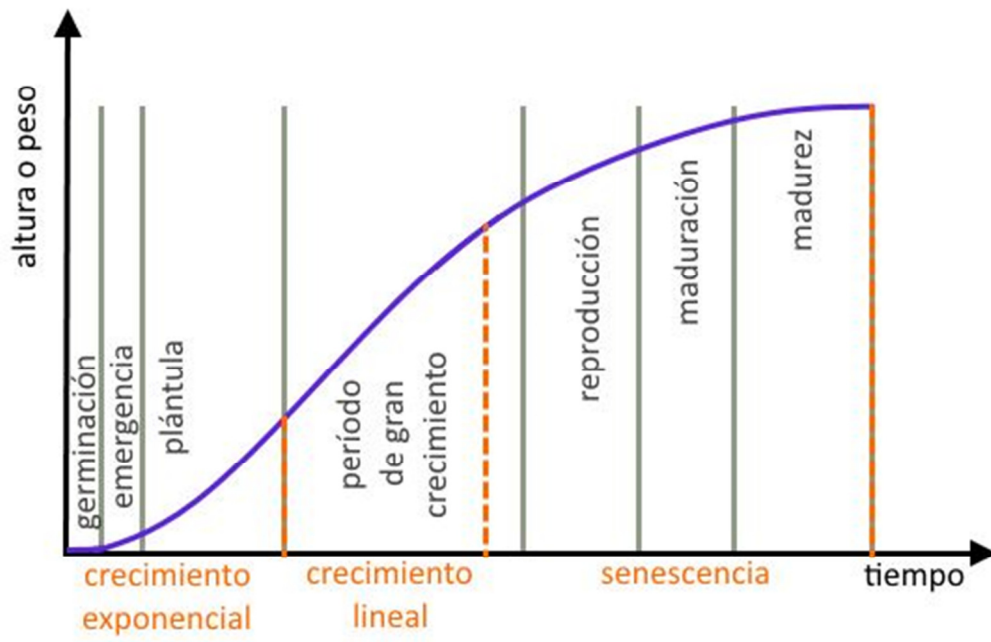


Figura 6.12. Etapas de crecimiento de una planta.

CAPÍTULO 7

Radioquímica

La radioquímica o química nuclear es la rama de la química que comprende el estudio de la radioactividad, los procesos y las propiedades nucleares. Para comprender el mecanismo de las reacciones nucleares, debemos recordar algunos conceptos relacionados con la estructura del átomo.

Estructura del átomo

El diámetro de un átomo es de 10^{-10} m mientras que el de su núcleo es de 10^{-14} m. Por lo tanto, el volumen del núcleo atómico es extremadamente pequeño respecto al volumen del átomo (alrededor de 10^4 veces más chico). Sin embargo, como discutiremos a continuación, prácticamente toda la masa del átomo se concentra en su núcleo.

Partículas subatómicas

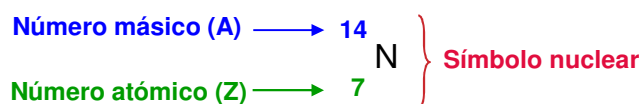
Se denomina nucleones a las partículas subatómicas que se encuentran exclusivamente localizadas en el núcleo atómico. Existen dos tipos de nucleones: los neutrones que son partículas neutras y los protones, partículas cargadas positivamente. Los protones y neutrones tienen casi la misma masa, aproximadamente 1 u.m.a, pero la masa del neutrón es ligeramente mayor.

Por fuera del núcleo se encuentran los electrones, partículas subatómicas de carga negativa y cuya masa es aproximadamente $5,4 \times 10^{-4}$ u.m.a (1837 veces menor a la de los nucleones). La carga del electrón tiene la misma magnitud que la del protón, por lo que un átomo eléctricamente neutro es aquel que tiene mismo número de electrones y protones. Dadas las diferencias de masa de las partículas subatómicas, se considera que la masa de un átomo es prácticamente la masa de sus nucleones o, lo que es equivalente, la masa de su núcleo.

Estructura y estabilidad del núcleo atómico

El núcleo de un elemento químico se caracteriza por el número de nucleones (protones y neutrones) que posee. El número de protones identifica al átomo, es decir un átomo se reconoce como tal por el número de protones que tiene en el núcleo. Y como en un átomo neutro, el número de protones es igual al de electrones, también determina las propiedades químicas del átomo y como también la distribución de dichos electrones en niveles y subniveles de energía. Si bien los neutrones no afectan las propiedades químicas del átomo son muy importantes debido a que estabilizan la estructura del núcleo. Un elemento químico está caracterizado por dos parámetros importantes que se incluyen en el símbolo nuclear:

- el número atómico (Z) que indica el número de protones presentes en el núcleo atómico.
- el número másico (A) que indica el número total de nucleones totales (neutrones + protones) presentes en el núcleo.



Se denomina **nucleído** a cada agrupación posible de nucleones. Los nucleídos pueden diferir por cantidades de protones o de neutrones. En particular, se denomina **isótopos** a los nucleídos que poseen el mismo número atómico Z pero difieren en su número másico A, por tener distinto número de neutrones en el núcleo. Estos elementos tienen el mismo símbolo químico, por lo que es frecuente prescindir de Z ya que aporta información redundante y pueden escribirse indicando únicamente el símbolo químico y el número másico o el nombre del elemento seguido del número másico. En la Tabla 7.1 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 7.1. Símbolos y partículas nucleares.

Símbolo nuclear y nombre de los isótopos	Número másico (A)	Número atómico (Z)	Número de protones	Número de neutrones
${}^1_1\text{H}$ o ${}^1\text{H}$ o hidrógeno-1	1	1	1	0
${}^2_1\text{H}$ o ${}^2\text{H}$ o hidrógeno-2	2	1	1	1
${}^3_1\text{H}$ o ${}^3\text{H}$ o hidrógeno-3	3	1	1	2
${}^{12}_6\text{C}$ o ${}^{12}\text{C}$ o carbono-12	12	6	6	6
${}^{14}_6\text{C}$ o ${}^{14}\text{C}$ o carbono-14	14	6	6	8
${}^{35}_{17}\text{Cl}$ o ${}^{35}\text{Cl}$ o cloro-35	35	17	17	18
${}^{36}_{17}\text{Cl}$ o ${}^{36}\text{Cl}$ o cloro-36	36	17	17	19

Fuerzas nucleares

En el núcleo actúan dos fuerzas opuestas, la **fuerza electrostática** que produce la repulsión entre los protones cargados positivamente y la **fuerza fuerte nuclear** que actúa como fuerza atractiva entre nucleones. Aunque a pequeñas distancias la fuerza fuerte nuclear es muy intensa entre dos protones, no es suficiente para vencer las fuerzas electrostáticas repulsivas y no logra que se mantengan unidos por sí solos. Es en este punto que adquieren relevancia los neutrones. Debido a su presencia, la fuerza fuerte se hace más intensa y por no poseer carga los neutrones, no existe repulsión entre ellos. En consecuencia se logra aumentar la atracción nuclear y se evita que los protones se separen.

Cuanto mayor sea el número de protones en un núcleo, mayor será el número de neutrones necesarios para estabilizarlo. La relación entre el número de protones y de neutrones necesarios para obtener un núcleo estable se muestra en la Figura 7.1 en la que se puede observar la banda de estabilidad de radionúclidos. Para los elementos livianos ($Z \leq 20$) alcanza con tener el mismo número de neutrones que de protones ($Z = n$, recta a 45°), pero los elementos más pesados ($Z > 20$) requieren de mayor cantidad de neutrones, elementos dentro de la banda azul de estabilidad con una relación $n > p$. En el caso de los elementos con más de 83 protones ($Z > 83$) no es posible estabilizar el núcleo ni aun aumentando el número de neutrones. Esto se debe a que la fuerza nuclear fuerte actúa sólo a distancias cortas y al aumentar el número de protones, aumenta el tamaño del núcleo, por lo que las fuerzas electrostáticas sobrepasan a la fuerza fuerte nuclear y logra la desintegración del núcleo. Estos núcleos son todos inestables, es decir, radioactivos y se los denomina **radionúclidos**.

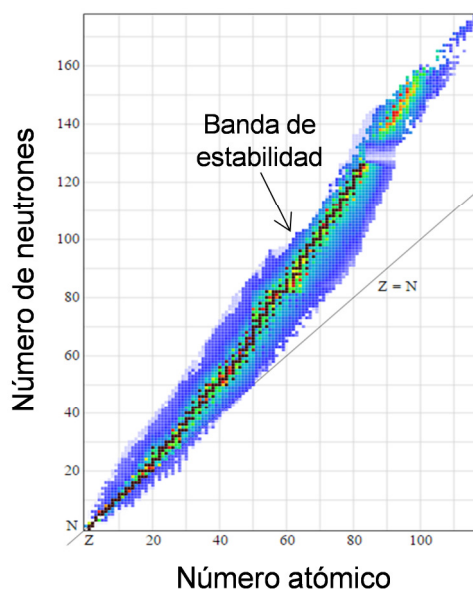


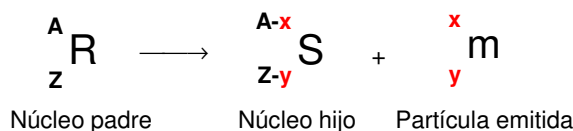
Figura 7.1. Banda de estabilidad de radionúclidos.

El origen de todos los elementos químicos está en las estrellas, incluyendo al sol. La fusión nuclear en las estrellas, que es la unión de varios núcleos atómicos de carga similar, crea los elementos más pesados a partir de los más ligeros. Todos los elementos con Z mayor a 83 son

radiactivos, pero algunos isótopos de átomos más ligeros también lo son, como vimos en la Tabla 7.1, el carbono-14, hidrógeno-2, fósforo-32, iodo-131, entre otros. Los radionúclidos se desintegran y se transforman en otros núclidos distintos. Discutiremos a continuación distintos tipos de desintegración radioactiva.

Desintegración radioactiva

Ya mencionamos que todo elemento más pesado que el bismuto ($Z = 83$) es inestable y se descompondrá de una u otra forma. Es importante destacar que en todos los tipos de desintegraciones radioactivas existe un balance en el número de protones Z y en el número másico A entre reactivos y productos como se explica a continuación con la ecuación de desintegración radioactiva:



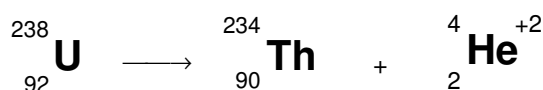
Las radiaciones pueden caracterizarse según su carga, su masa y su capacidad de penetración. Describiremos a continuación cada una de ellas.

Radiación alfa

Se trata de la emisión de partículas cargadas positivamente compuestas por dos protones y dos neutrones por un núcleo atómico. Estas emisiones son equivalentes a un núcleo de helio y es por esto que se simbolizan de dos maneras:



Un radionúclido que emite radiación alfa, disminuye su masa en cuatro unidades y su número atómico en dos. Además se liberan las partículas necesarias para que la carga se conserve (en este caso dos partículas beta negativas que se discutirán más adelante).

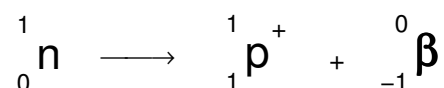


Radiación beta

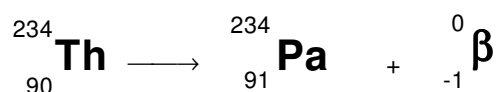
Uno de los factores que limita el tamaño del núcleo es la inestabilidad de los neutrones. Un neutrón solitario se descompone espontáneamente en un protón, un electrón y un antineutrino (partícula muy pequeña de la que no nos ocuparemos en este libro). Los neutrones necesitan de los protones para evitar que esto suceda y una vez que el núcleo ha alcanzado cierto tamaño el número de protones es insuficiente para evitar este proceso. En los isótopos que poseen un exceso de neutrones con respecto a los estables de la banda, el neutrón que no esté cerca de un protón se descompondrá en un protón y un electrón y se emitirán rayos betas negativos, mientras que en núcleos radioactivos que poseen menor cantidad de neutrones que el respectivo isótopo estable, un protón produce un neutrón liberando una partícula beta positiva.

Los rayos beta no tienen masa y se pueden clasificar en dos clases según su carga:

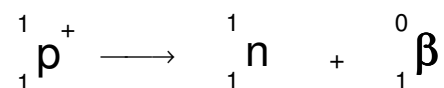
- *rayos beta negativos o electrones*, se producen por la desintegración de un neutrón en un protón y un electrón.



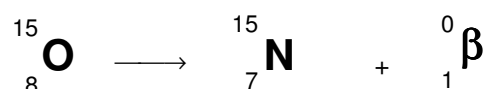
Un radionúclido que emite radiación beta negativa, no modifica su masa y aumenta su número atómico una unidad, transformándose en el elemento vecino de la derecha de la tabla periódica.



- *rayos beta positivos o positrones*, se producen por la desintegración de un protón en un neutrón y un positrón.



Un radionúclido que emite radiación beta positiva, no modifica su masa y disminuye su número atómico una unidad.



En el caso de los elementos más livianos ($Z < 83$), cuando un átomo está por encima de la banda de estabilidad, es decir, tiene mayor número de neutrones que los que tiene su isótopo de igual Z , se desintegra de modo de disminuir dicho número y lo hace transformando un neutrón en un protón y emitiendo partículas beta negativas o electrones. Cuando el elemento se encuentra por debajo de la banda de estabilidad significa que le faltan neutrones (o le sobran protones) con respecto al isótopo estable, por lo que en ese caso un protón se transformará en un neutrón emitiendo partículas beta positivas o positrones.

Radiación gama

Las emisiones gamma no poseen masa ni carga. Es sólo energía liberada debido al cambio de nivel de energía de los nucleones, por lo que se simboliza de la siguiente forma:



Esta radiación acompaña siempre a las desintegraciones nucleares. Un ejemplo lo constituye el Cobalto-60

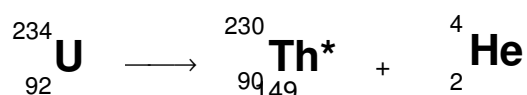


Los rayos gamma constituyen la radiación ionizante que se utiliza en tratamiento para el cáncer. Aunque la radiación ionizante tiende a destruir todas las células, las células cancerosas son destruidas más fácilmente que las normales. Así, en dosis adecuada, un haz de rayos γ dirigido cuidadosamente sobre la zona afectada luego de la cirugía, puede utilizarse para detener el crecimiento de estas células cancerosas.

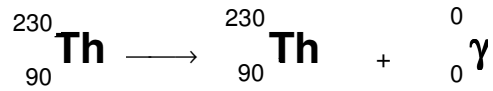
Energía y poder de penetración de las radiaciones sobre la materia

El grado de penetración de las radiaciones está asociado con la carga, la masa y energía que posee cada partícula. Es por esto, que existe una gran diferencia en la energía y el poder de penetración de las distintas radiaciones. Estas diferencias se muestran en la Figura 7.2:

- Las *partículas alfa* son las de menor energía y se detienen con más facilidad debido a que son las partículas emitidas más pesadas, relativamente lentas y con doble carga positiva que interacciona con los átomos que se encuentran en su camino. La partícula pierde rapidez al romper moléculas y deja a su paso iones positivos y negativos. Termina captando dos electrones y convirtiéndose en un átomo de helio. Una hoja de papel suficientemente gruesa alcanzaría para detenerlas, aún en aire se detiene al cabo de unos centímetros.
- Una partícula beta es más veloz, tiene una carga negativa o positiva y puede recorrer distancias mayores en aire. La mayor parte de estas partículas pierden su energía por colisiones con electrones atómicos, y finalmente pasan a formar parte del material con el cual colisionaron.
- Los rayos gamma son los más penetrantes, debido a que no tienen carga. Solo interactúan con el material absorbente cuando chocan de frente contra un electrón atómico o núcleo. Los materiales que se comportan como buenos absorbentes son los metales pesados, por poseer altas densidades de electrones, como por ejemplo el plomo. En la desintegración de uranio-234 a torio-230 se emiten rayos γ liberando una gran cantidad de energía, como se muestra a continuación:



El uranio-234 se transforma en torio de alta energía (Th*). El Th* pierde luego ese exceso de energía en forma de rayo γ :



Esta emisión γ es de 0,05 MeV, teniendo en cuenta que 1 MeV es $1,6022 \times 10^{-16}$ kJ, el resultado es 8×10^{-18} kJ.

El fundamento de este poder de penetración de las diferentes partículas o tipo de radiación se puede entender analizando el espectro electromagnético (Figura 7.3). La radiación electromagnética, que es energía, se propaga en forma de partículas o de ondas y la relación que existe entre ambas está dada por la Ec. 7.1:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Ec. 7.1}$$

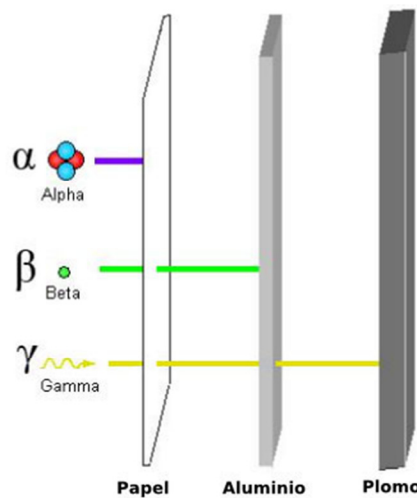


Figura 7.2. Nivel de penetración de la radiación sobre la materia.

Donde E es la energía, h es la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-24}$ J.seg), c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/seg). De la ecuación se deduce que a mayor energía, menor longitud de onda. La radiación de mayor λ , como las ondas de radio, microondas y radar son de baja energía. En el centro del espectro, se encuentra el espectro visible (marcado en color) que abarca la radiación que puede ser percibida por el ojo humano y va de 700 a 400 nm.

A continuación de la zona del rojo del espectro visible se encuentra la zona del infrarrojo (IR), a mayor λ y menor energía, que se utiliza en equipos de visión nocturna en donde los objetos más calientes se convierten en los más luminosos, en mandos a distancia, en fibras ópticas, en lámparas para el tratamiento del dolor, entre otros.

Hacia el otro lado, del lado del violeta del espectro visible, se encuentra el ultravioleta (UV), a menor λ y mayor energía. La radiación UV es radiación de alta energía y es a la que estamos

expuestos en horas del mediodía por la luz solar, es por ello que tiene consecuencias nocivas para la piel y la salud en general. Los rayos UV, como son de alta energía, se utilizan para la esterilización de material eliminando virus y bacterias y en alimentos para aumentar su vida útil. A mayores energías se encuentran los rayos X, los rayos γ y los cósmicos, estos últimos de muy alta energía y que son retenidos por la atmósfera.

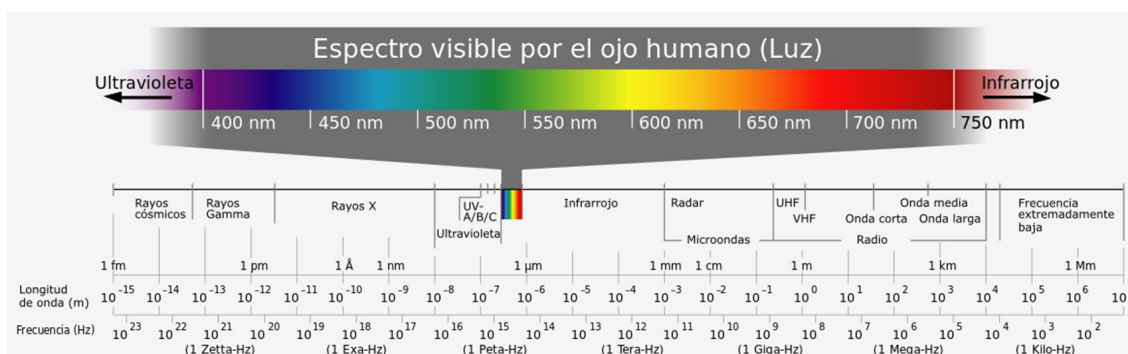


Figura 7.3. Espectro electromagnético.

Poder ionizante de las radiaciones sobre la materia

Aunque como vimos anteriormente, hay diferencias sustanciales en la forma con que las diferentes partículas interactúan con la materia, comparten una característica importante: separan los electrones de átomos y moléculas produciendo iones, es decir poseen poder ionizante. Este poder se mide mediante el número de pares de iones formados por centímetro recorrido a través de un material. Un par iónico está formado por un electrón ionizado y el ion positivo resultante. El electrón formado por la interacción de esas partículas con la materia, se denominan electrones primarios. Las partículas α son las que tienen el mayor poder ionizante, seguida de las β y los rayos γ .

La interacción de la radiación con la materia constituye la base para su detección. Uno de los dispositivos más ampliamente usados para detectar y medir la radiación ionizante es el contador de Geiger-Müller (GM) que se muestra en la Figura 7.4. El principio en el que se basa este equipo, que se va a comprender mejor luego de leer el capítulo 10 de este libro, consiste en un cátodo cilíndrico con un ánodo de alambre dentro del eje del cilindro conectados a una fuente de alto voltaje (500 voltios) y un amplificador o contador. El cilindro contiene gas argón (Ar) y la radiación ionizante pasa a través de la ventana de mica y atraviesa el tubo ionizando los átomos del gas produciendo electrones primarios. Los iones positivos son atraídos por el cátodo y los electrones por el ánodo conduciendo la corriente eléctrica que se amplifica y se detecta en forma de partículas individuales, por lo que este aparato cuenta número de partículas o átomos radioactivos.

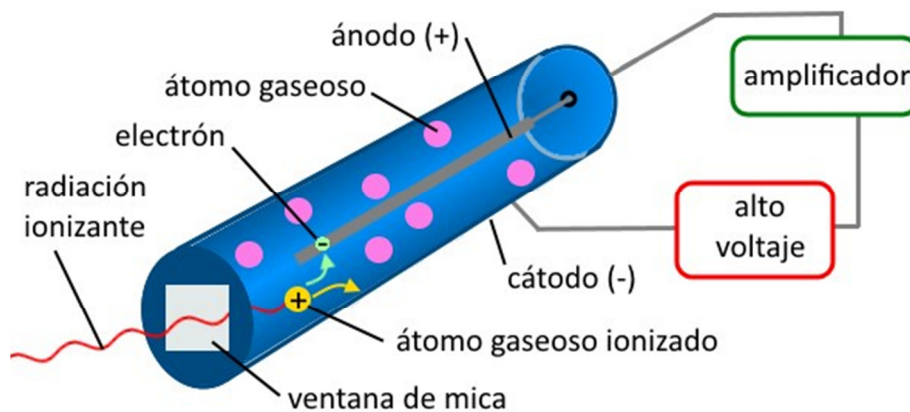


Figura 7.4. Contador de Geiger-Müller.

Efecto de la radiación ionizante sobre la materia viva

La vida se desarrolla en presencia de una radiación ionizante basal de origen natural como ser rayos cósmicos, luz ultravioleta y emanaciones de elementos radioactivos como el uranio de las rocas. Este nivel de radiación varía de un punto a otro de la tierra y es mayor a mayores altitudes. Las interacciones de las radiaciones sobre la materia viva son de la misma naturaleza que sobre la materia inanimada (papel, pared, placa de plomo), produciéndose ionizaciones, excitaciones y disociación de moléculas. Por lo que grandes dosis de radiación sobre organismos vivos produce destrucción de células conduciendo a la muerte. Aún en dosis bajas produce cambios en ADN, mutación de células, defectos de nacimiento, formación de radicales libres y supresión del sistema autoinmune conduciendo a enfermedades como leucemia, cáncer de huesos y de otros tipos.

La unidad utilizada durante mucho tiempo para describir la exposición a radiación ionizante fue el *rad* (*radiation adsorbed dose*) correspondiente a una absorción de 10^{-2} J/kg materia. Como el efecto de 1 rad sobre la materia viva es variable, se ha reemplazado por el *rem* (*radiation equivalente man*):

$$rem = rad \times Q \quad \text{Ec. 7.2}$$

Siendo Q el factor de efectividad biológica relativa, y es un factor que tiene en cuenta efectos diferentes para iguales dosis de distintos tipos de radiación.

Una dosis de 1000 rem absorbida en un intervalo corto de tiempo produciría la muerte del 100% de la población. Una dosis única de 1 rem recibida por 1 millón de personas produciría al cabo de 20 a 30 años, 100 casos de cáncer. La dosis recibida en un examen de rayos X es de aproximadamente 20 mrem.

Otra unidad de radiación es el sievert-Sv (unidad del sistema internacional SI), 1 Sv son 100 rem, así como 1 mSv son 100 mrem. La Tabla 7.2 muestra la exposición anual promedio del individuo a la radiación. En base a estudios sobre las enfermedades desarrolladas

por los sobrevivientes expuestos a dosis altas con diferentes tipos de radiación y por diferentes causas (sobrevivientes de la bomba atómica de Hiroshima y Nagasaki, embarazadas sometidas a estudios de diagnóstico, mineros del uranio, entre otros), la *National Council on Radiation Protection and Measurements* de USA ha extrapolado esos valores a dosis bajas y ha recomendado un límite de exposición anual para la población de 170 mrem.

Tabla 7.2. Exposición promedio individual o total anual para el hombre.

Actividad	Dieta	Medicina	Rayos cósmicos	Suelos-Edificios	Radón	Total
Radiación* (mSv)	0,23	0,30	0,39	0,46	1,30	2,68

*valores promedio para un individuo en USA.

Series radioactivas

Todos los elementos tienen isótopos, algunos radiactivos y otros no, pero todos los isótopos de los elementos de número atómico mayor a 83 (Bi) son radiactivos.

Cuando un núcleo emite una partícula alfa o beta se forma un nuevo elemento. A esa transformación de un elemento en otro se la llama **transmutación**. Los radionúclidos pesados no pueden estabilizarse mediante una sola desintegración por lo que ocurren varias transmutaciones hasta que aparece un núcleo no radiactivo. Todos los núcleos que proceden de un radionúclido inicial forman parte de una serie radioactiva. En la naturaleza se conocen cuatro series radioactivas: torio-232, neptunio-237, uranio-238 y uranio-235. En la Figura 7.5 se muestra la serie radioactiva del uranio-238. La cadena de desintegración radioactiva comienza con el $^{238}_{92}\text{U}$ y continúa con una serie de etapas de emisión α y β^- hasta que termina en el isótopo estable de plomo $^{206}_{82}\text{Pb}$.

Los esquemas de desintegración radioactiva se pueden utilizar para determinar la edad de las rocas y por ende la edad de la Tierra. También explican la aparición de sustancias radioactivas en el medio ambiente, como el radón-222 (^{222}Rn) que proviene de desechos de minas de uranio o de la producción de fosfatos. El ^{222}Rn se transforma en ^{210}Po que está presente en cantidades trazas en los fertilizantes fosfatados usados en campos de tabaco, factor que relacionaría el consumo de cigarrillos con el cáncer de pulmón y enfermedades coronarias.

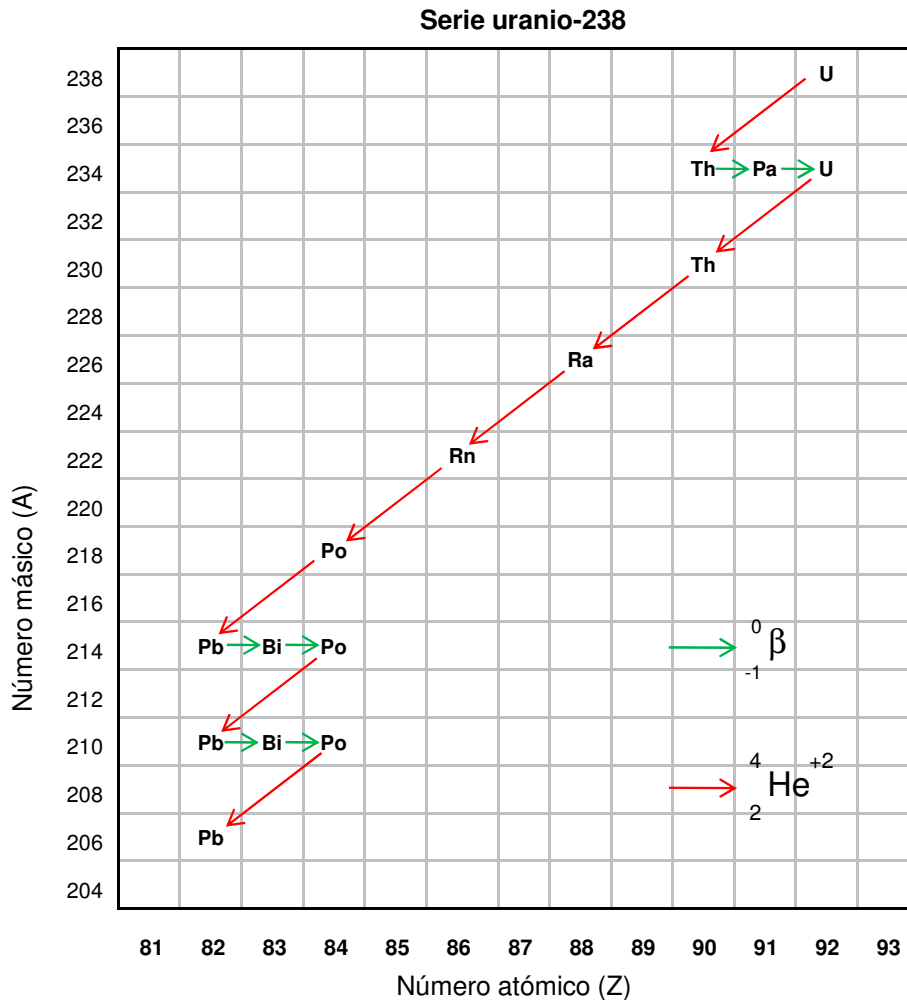
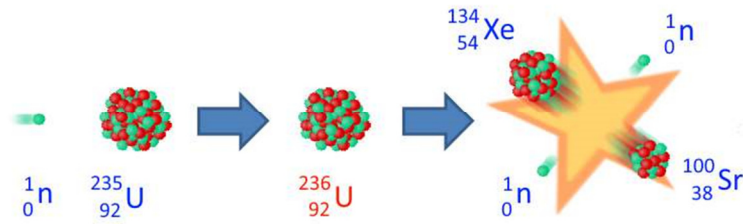


Figura 7.5. Serie radioactiva del uranio-238.

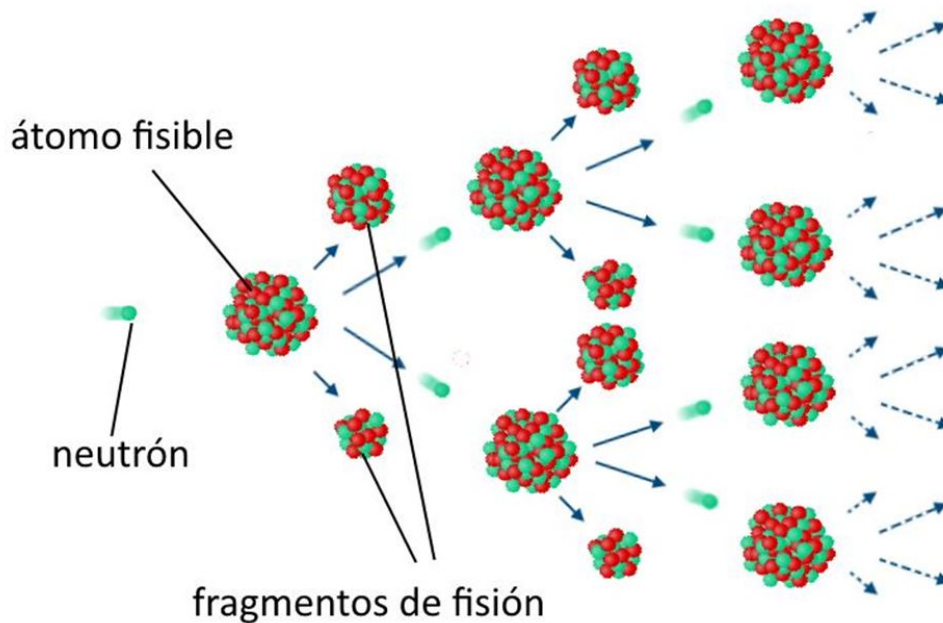
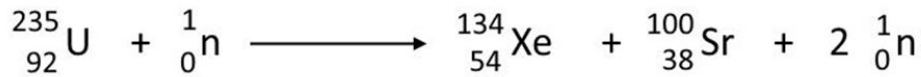
En 1919 Rutherford consiguió transmutar artificialmente un elemento químico. Los elementos que aparecen en la tabla periódica más allá del uranio (transuránidos o elementos sintéticos) son resultado de la transmutación artificial.

Reacciones de fisión nuclear

En las reacciones de fisión nuclear un neutrón colisiona con un núcleo radioactivo y dicho núcleo se divide en dos partículas más pequeñas, generándose nuevos neutrones que vuelven a colisionar con nuevos núcleos, produciéndose una reacción en cadena que genera una cantidad muy grande de energía. En la Figura 7.6 se muestra la colisión de un neutrón con un núcleo de uranio-235 que se transforma por un tiempo breve en uranio-236 debido a la energía cedida por el neutrón que se desplaza a velocidad cinética muy alta.



Fisión Nuclear



Reacción en Cadena

Figura 7.6. Proceso de Fisión Nuclear.

El uranio-236 se divide en elementos más livianos (productos de fisión), de mayor energía cinética, liberando dos neutrones libres y produciéndose a su vez radiación y de alta energía.

La fisión nuclear fue descubierta en 1938 por German Otto Hahn y es básicamente una reacción exotérmica en la que se libera una gran cantidad de energía en forma de radiación electromagnética y energía cinética de los fragmentos obtenidos de la colisión, conduciendo a un aumento elevado de la temperatura del recipiente donde tiene lugar el proceso. Es por ello que el proceso de fisión nuclear se lleva a cabo en un reactor nuclear como el que se muestra en la Figura 7.7. La reacción nuclear genera una gran cantidad de calor, ese calor se utiliza para generar vapor de agua, y con ese vapor se mueven turbinas de vapor que generan energía eléctrica.

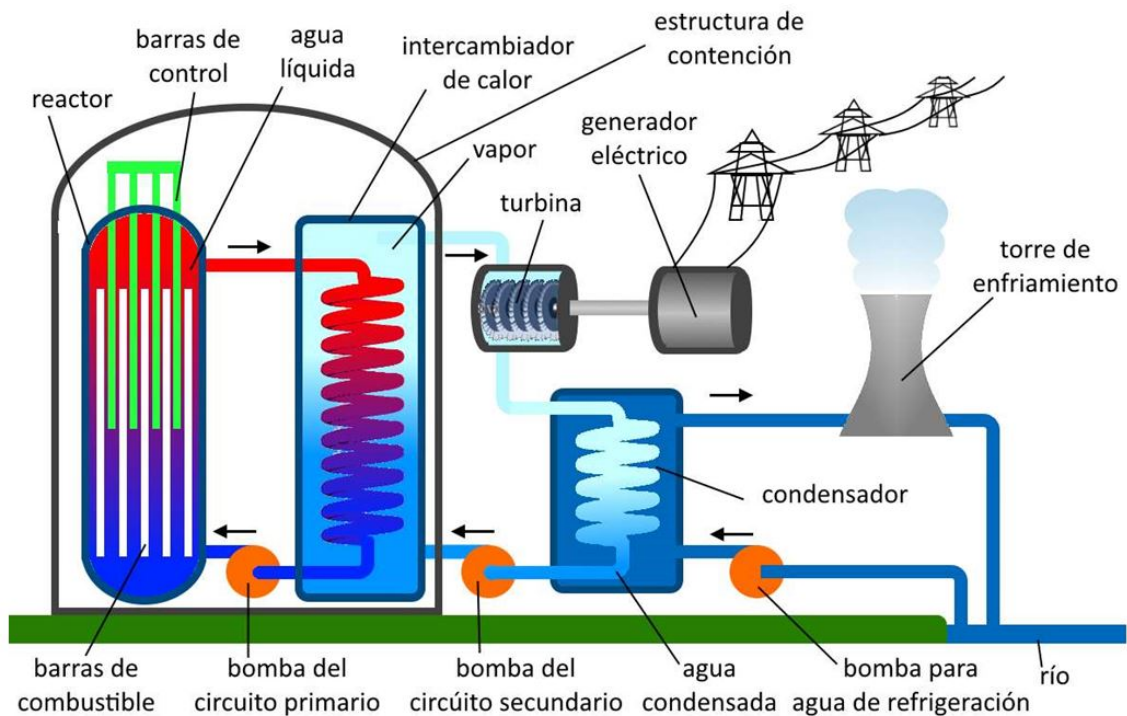


Figura 7.7. Esquema de un reactor nuclear.

Las reacciones de desintegración y fisión nuclear llevan asociadas una gran cantidad de energía, mucho mayor que la de las reacciones químicas. La pérdida de masa para la desintegración de 1 mol de uranio-238 es 0,0046 g. El cambio de energía (ΔE) como consecuencia de esa pérdida de masa se puede calcular con la ecuación de Einstein:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \quad \text{Ec. 7.3}$$

Donde Δm es la pérdida de masa y c es la velocidad de la luz

$$\Delta E = 4,6 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot (3,00 \times 10^8 \text{ m/s})^2$$

1 Joule = $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, por lo que la energía emitida en la desintegración de 1 mol de uranio-238 es:

$$\Delta E = 4 \times 10^{11} \text{ J} = 4 \times 10^8 \text{ kJ}$$

La combustión de 12 g $\text{C}_{(s)}$ (1 mol) tiene un ΔH de combustión de aproximadamente 400 kJ, o sea, 4×10^2 kJ. Comparando ambos valores, la energía obtenida del uranio es 6 órdenes, es decir, 1 millón de veces mayor que la energía química obtenida al quemar 1 mol de $\text{C}_{(s)}$.

La energía nuclear se utiliza para entregar energía eléctrica para el desarrollo sustentable de una ciudad. Hay aproximadamente 442 plantas de energía nuclear en 31 países del mundo,

aproximadamente 100 están en USA (ENS 2016). El 17% de la energía mundial proviene de plantas nucleares. El 76% de la energía total de Francia proviene de plantas nucleares, este valor es 37% para Bélgica, 34% para Suiza, 20% para USA (NEI 2016). Argentina cuenta con 3 centrales nucleares que trabajan con dióxido de uranio (UO₂) natural levemente enriquecido con 0,71 % de ²³⁵U (CNEA 2016). La primera fue Atucha I creada en 1974, situada en el partido de Zárate y entrega desde 1977 una potencia eléctrica de 362 Mw. La segunda es la Central Nuclear Embalse en la provincia de Córdoba, una central nucleoelectrica de uranio natural y agua pesada que entrega desde 2014, 648 Mwe. La tercera es la central Atucha II que posee una potencia bruta de 745 Mwe y aporta 692 Mw eléctricos al Sistema Interconectado Nacional. La energía nuclear proporciona más de 6,8 millones de kWh de electricidad que representa alrededor del 6,2% de la generación total de energía eléctrica del país (energía-nuclear.net 2016). La represa de Yacretá que genera energía hidroeléctrica, usa como combustible la energía potencial acumulada del agua en un embalse y tiene una potencia máxima de 3100 Mw.

Cinética de desintegración radioactiva

La desintegración nuclear sigue una cinética de primer orden. Se denomina *velocidad de desintegración o actividad (A)* a la velocidad a la cual ocurre un proceso de desintegración nuclear. La misma es proporcional al número de núcleos radiactivos presentes (N) y a la constante de desintegración nuclear (k). Es importante destacar que el valor de k es constante para cada isótopo e independiente de la presión, temperatura y de que el isótopo esté libre o combinado.

$$A = k \cdot N \quad \text{Ec.7.4}$$

Las unidades de desintegración son el Becquerel (Bq) que equivale a una desintegración por segundo (1 desintegración/seg) y una unidad mayor es el Curie (Ci) que es la cantidad de material que se desintegra a la misma velocidad que lo hace 1 g del elemento radio, o sea a $3,7 \times 10^{10}$ desintegraciones/seg (1 Ci = $3,7 \times 10^{10}$ Bq).

La actividad de desintegración se representa según la siguiente ecuación donde dN/dt es el cambio de N respecto del tiempo (el signo negativo se debe a que N disminuye a medida que el tiempo transcurre):

$$A = - \frac{dN}{dt} = k \cdot N \quad \text{Ec. 7.5}$$

Reordenando, haciendo un poco de álgebra e integrando obtenemos las siguientes expresiones, donde N₀ es el número inicial de núcleos existentes a t = 0:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot t \quad \text{Ec. 7.6}$$

$$N_t = N_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Ec. 7.7}$$

De forma análoga se puede calcular la actividad radioactiva. La actividad radioactiva inicial de la muestra a $t = 0$ es A_0 :

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -k \cdot t \quad \text{Ec. 7.8}$$

$$A_t = A_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Ec. 7.9}$$

La representación gráfica de la desintegración expresada tanto en función del número de núcleos radioactivos como de la actividad, se muestra en la Figura 7.8.

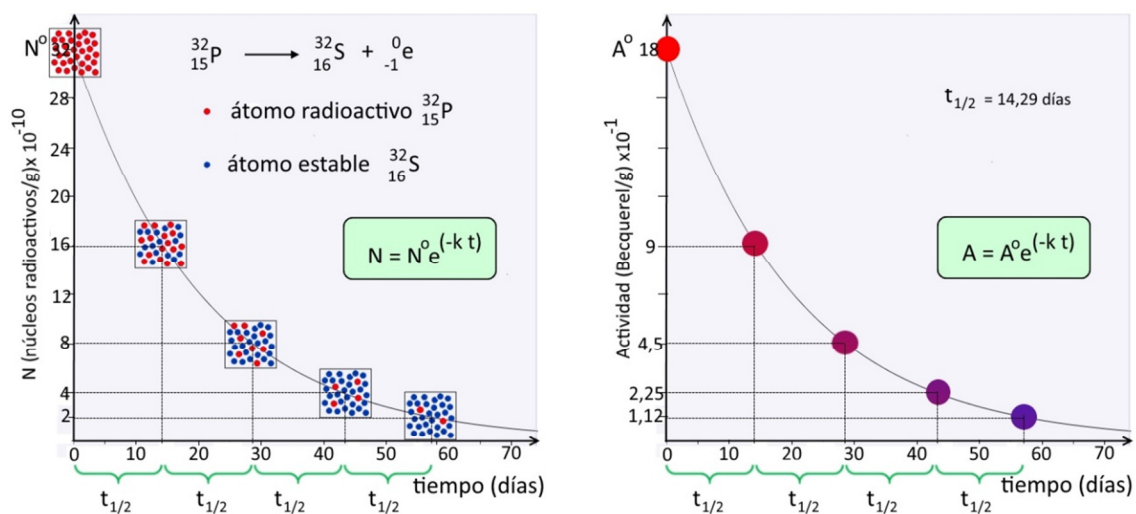


Figura 7.8. Decrecimiento del número de núcleos radioactivos y de la actividad de un elemento en función del tiempo.

Tiempo de vida media

Un parámetro muy usado para caracterizar la desintegración de un núcleo es el *tiempo de vida media* ($t_{1/2}$). El mismo se define como el tiempo necesario para que la cantidad de núcleos radioactivos se reduzca a la mitad:

$$\ln \frac{N_0/2}{N_0} = -k \cdot t_{1/2} \quad \text{Ec. 7.10}$$

Reordenando podemos ver que el tiempo de vida media es independiente del número inicial de núcleos radioactivos:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Ec. 7.11}$$

La vida media de los diferentes elementos oscila entre una fracción de segundo y miles de años, según se muestran en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Tiempos de vida media de diferentes isótopos radioactivos.

Isótopos	Tiempo de vida media
${}^3_1\text{H}$ o ${}^3\text{H}$ o hidrógeno-3	12,3 años
${}^{14}_6\text{C}$ o ${}^{14}\text{C}$ o carbono-14	5730 años
${}^{32}_{15}\text{P}$ o ${}^{32}\text{P}$ o fósforo-32	14,3 días
${}^{35}_{16}\text{S}$ o ${}^{35}\text{S}$ o azufre-35	87,1 días
${}^{57}_{27}\text{Co}$ o ${}^{57}\text{Co}$ o cobalto-57	270 días
${}^{60}_{27}\text{Co}$ o ${}^{60}\text{Co}$ o cobalto-60	5,26 años
${}^{99}_{43}\text{Tc}$ o ${}^{99}\text{Tc}$ o tecnecio-99	6 horas
${}^{125}_{53}\text{I}$ o ${}^{125}\text{I}$ o yodo-125	60 días
${}^{131}_{53}\text{I}$ o ${}^{131}\text{I}$ o yodo-131	8 días
${}^{124}_{83}\text{Bi}$ o ${}^{124}\text{Bi}$ o bismuto-124	19,7 minutos
${}^{124}_{84}\text{Po}$ o ${}^{124}\text{Po}$ o polonio-124	$1,6 \times 10^{-4}$ segundos
${}^{232}_{90}\text{Th}$ o ${}^{232}\text{Th}$ o torio-232	$1,6 \times 10^{10}$ años

Ejercicio de aplicación

Calcule para una muestra de 2,13 g de ${}^{32}\text{P}$ ($z = 15$) y luego de 20 días de almacenamiento: a) la cantidad de núcleos remanentes, b) la actividad (en Bq) y c) el porcentaje de desintegración, sabiendo que el $t_{1/2}$ es de 14 días. d) Indique en un gráfico de núcleos radioactivos vs. tiempo todos los parámetros. e) Escriba la ecuación de desintegración nuclear, identifique el tipo de partícula emitida, sabiendo que el ${}^{32}\text{P}$ se transforma en ${}^{32}\text{S}$ ($z = 16$).

Resolución.

a) Con el tiempo de vida media se calcula la constante de desintegración:
 $k = \ln 2 / t_{1/2} = 0,693 / 14 \text{ días} = 0,0495 \text{ (1/días)}$.

Se calculan previamente el número de átomos de ${}^{32}\text{P}$ iniciales:

32 g P ----- $6,023 \times 10^{23}$ átomos

2,13 g P ----- $x = 4,0 \times 10^{22}$ átomos

Se aplica la ecuación logarítmica para cinética de primer orden:

$k \cdot t = 0,0495 \text{ días}^{-1} \cdot 20 \text{ días} = 0,99$

$N_0 / N_t = e^{k \cdot t} = e^{0,297 \cdot 0,99} = 2,69$ y $N_t = N_0 / 2,69$

Como N_0 es $4,0 \times 10^{22}$ átomos, $N_t = 4,0 \times 10^{22} \text{ átomos} / 2,69 = 1,5 \times 10^{22}$ átomos

$N_t = 1,5 \times 10^{22}$ átomos de ^{32}P remanentes

b) La actividad es:

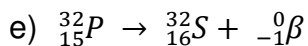
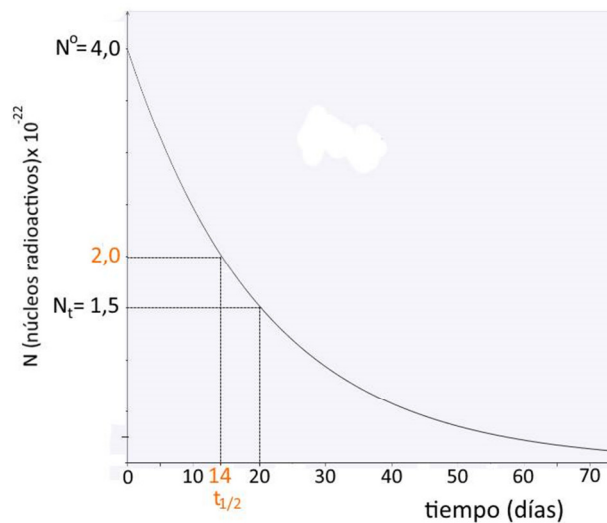
$$A_t = k \cdot N_t = 0,0495 \text{ 1/día} \cdot 1 \text{ día/24 h} \cdot 1 \text{ h/60 min} \cdot 1 \text{ min/60 seg} \cdot 1,5 \times 10^{22} \text{ átomos}$$

$$A_t = 8,6 \times 10^{15} \text{ átomos/seg (Bq)}$$

c) El porcentaje de desintegración es: $D (\%) = \frac{(N_0 - N_t) \cdot 100}{N_0}$

$$D\% = 62,5\%$$

d)



Aplicación de los isótopos radioactivos

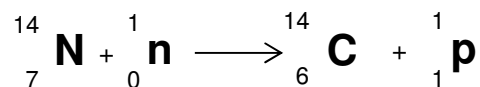
Aplicaciones en datación

Datación por uranio-238

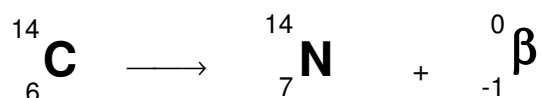
Para determinar la edad de objetos inanimados se puede usar minerales radiactivos como el uranio. Los isótopos naturales ^{238}U y ^{235}U se desintegran muy lentamente y terminan en isótopos de Pb. Cuanto más antigua sea una roca que contiene uranio, mayor será el porcentaje de estos isótopos de Pb. A partir de la vida media de los isótopos del uranio y del porcentaje de los isótopos del Pb que contiene una roca es posible calcular la fecha en que el uranio comenzó a desintegrarse, lo que es equivalente a la edad de la roca.

Datación por carbono-14

El carbono-14 se forma naturalmente en la naturaleza a velocidad constante por bombardeo del N₂ atmosférico con neutrones de alta energía provenientes de los rayos cósmicos:



La producción de ¹⁴C es prácticamente constante en la atmósfera y prácticamente no ha variado a lo largo del tiempo. Esto hace que la relación ¹⁴CO₂/¹²CO₂ en la naturaleza sea constante, para todos los organismos vivos. La relación ¹⁴C/¹²C en el CO₂ ambiental es de 1,3×10⁻¹² y todos los organismos vivos presentan la misma relación ya que continuamente intercambian CO₂ con el medio. Cuando el organismo muere, deja de intercambiar CO₂ durante la respiración y la cantidad de ¹⁴C comienza a decaer en el tiempo con una cinética de primer orden, formando átomos estables de nitrógeno y partículas beta negativas:



Por ello, una aplicación importante de la ley de desintegración radiactiva es la datación por ¹⁴C. Esta técnica permite medir la edad de un material o muestra midiendo su actividad por unidad de masa. La técnica tiene una incertidumbre de aproximadamente el 15% debido a fluctuaciones en la producción de ¹⁴C a través de los siglos.

Ejercicio de aplicación

En un sitio arqueológico de Egipto se encontró una escultura de madera que se cree que perteneció a la dinastía XVIII del reinado de Tutankamón que tuvo lugar entre los años 1335 a 1325 a. C. La pieza se somete a datación con carbono radioactivo (¹⁴C). La actividad de ¹⁴C de la muestra es de 10,3 desintegraciones/segundo. La actividad de una muestra de carbono fresca de igual masa es 15,2 desintegraciones/segundo. El tiempo de vida media del ¹⁴C es 5730 años. Perteneció dicha pieza a la dinastía de Tutankamón?

Resolución.

Con el tiempo de vida media se calcula la constante de desintegración como:

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = 0,693 / 5730 \text{ a} = 1,2097 \times 10^{-4} \text{ (1/a)}$$

Aplicando la ecuación logarítmica para cinética de primer orden:

$$\ln A_0 / A_t = k \cdot t = \ln (15,2 \text{ Bq} / 10,3 \text{ Bq}) = 0,38915$$

$$t = 0,38915 / 1,2097 \times 10^{-4} \text{ (1/a)} = 3217 \text{ años}$$

Si a 2017 le restamos 3217 años, nos da el año 1200 a.C., o sea, la escultura fue tallada 135 años antes de la dinastía XVIII de Tutankamón, por lo que no puede pertenecer a dicho período.

Aplicaciones en Medicina

El iodo-131 (^{131}I) es un radioisótopo importante en el tratamiento de enfermedades de glándula tiroides (hipertiroidismo y cáncer de tiroides). Decae con un tiempo de vida media de 8 días transformándose en ^{131}Xe , liberando electrones y radiación γ . Es uno de los productos importantes (3%) de la fisión nuclear del uranio y plutonio, razón por la cual fue uno de los elementos que contribuyó significativamente en las enfermedades por los ensayos a cielo abierto de la bomba atómica de los años 50, el desastre de Chernobyl, y responsable de la contaminación inicial del accidente nuclear de Fukushima en 2011. Otro elemento radioactivo que se utiliza para el diagnóstico es el tecnecio-99 (^{99}Tc). La Figura 7.9 muestra un bocio nodular en la glándula tiroides derecha, presentando la glándula izquierda tamaño normal.

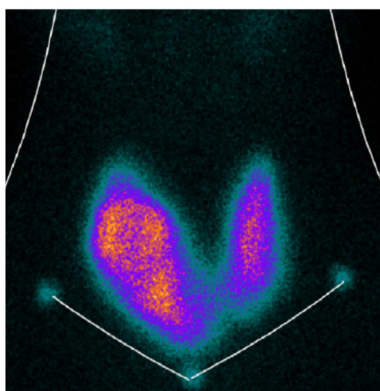


Figura 7.9. Bocio nodular de glándula tiroides derecha. La glándula izquierda tiene tamaño normal. Tomado de Luján y col. (2010).

Aplicaciones en Agricultura

Las aplicaciones en ciencias agronómicas y forestales son vastas. Citaremos a continuación algunas de ellas.

Transposición del fósforo en plantas jóvenes

Una planta, como cualquier organismo vivo, no es capaz de distinguir entre distintos isótopos de un mismo elemento. El estudio de la absorción de minerales por parte de las plantas y su subsecuente incorporación a los tejidos ha experimentado un avance importante con estas técnicas. En particular la transposición de compuestos orgánicos elaborados durante la fotosíntesis y respiración. Un ejemplo de estos estudios se muestra en la Figura 7.10, en el que se utilizó un fertilizante marcado con ^{32}P radioactivo en un experimento de aplicación foliar.

El fósforo radiactivo se metaboliza de la misma forma que el isótopo estable (^{31}P). El ^{32}P decae por emisión beta al estado fundamental formando ^{32}S , con una vida media de 14,3 días. Se realiza un seguimiento de la incorporación del isótopo radioactivo. Un aumento de la intensidad de color (verde-amarillo-rojo) indica mayor proporción de ^{32}P , que es creciente al pasar del

verde al rojo. Esto sugiere que el fósforo es absorbido en menor tiempo (48 hs) y en mayor proporción (color rojo) en la cara dorsal con respecto a la ventral.

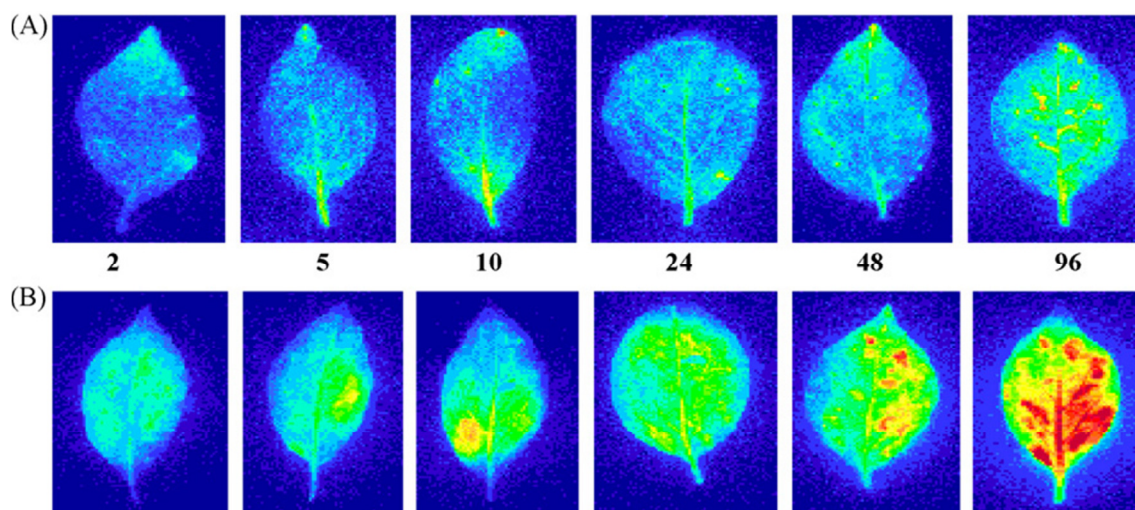


Figura 7.10. Absorción foliar del fertilizante FMCP marcado con ^{32}P . (A) cara ventral y (B) cara dorsal a 2, 5, 10, 24, 48 y 96 horas luego de la aplicación del fertilizante. Tomado de Hossain y Ryu (2009).

Esta técnica permite conocer con precisión la cantidad de fertilizante que se debe aplicar a cada tipo de cultivo y en qué forma, para lograr un máximo aprovechamiento del mismo.

Fertilización de plantas

El empleo eficaz de los abonos o fertilizantes es de gran importancia, ya que éstos no sólo son costosos, sino que el uso inadecuado o excesivo de los mismos puede perjudicar al medio ambiente. Es pues esencial que sea absorbida por las plantas la máxima cantidad posible de abono aplicado. Marcando las moléculas con isótopos tales como ^{32}P ó ^{15}N , se puede determinar la cantidad de nitrógeno y fósforo que absorbe la planta y la que se pierde en el ambiente, pudiéndose implementar las medidas correctivas necesarias para maximizar la absorción y minimizar las pérdidas.

Estudio de la fotosíntesis

Las plantas utilizan la radiación solar incidente para sintetizar compuestos orgánicos a partir del CO_2 atmosférico, del agua y de nutrientes del suelo mediante el proceso de la fotosíntesis. Estos compuestos una vez sintetizados se utilizan para mantener los propios tejidos de la planta, para mantener las reservas de carbohidratos o para formar nuevos tejidos y crecer.

Uno de los métodos más utilizados para evaluar la fotosíntesis es mediante la absorción de $^{14}\text{CO}_2$ de actividad específica conocida. Se mide la disminución de la cantidad del ^{14}C en el aire de la cámara donde está la planta o bien determinando el aumento del isótopo en la materia seca. Dependiendo de la extensión del período de incubación y la tasa de crecimiento de las células, el método brinda una estimación intermedia entre la fotosíntesis bruta y neta. Si las incubaciones se llevan a cabo durante períodos cortos de tiempo (2-4 hs), el método da una

buena aproximación a la tasa de fotosíntesis bruta. A medida que se prolongan los tiempos de incubación, una fracción mayor del carbono marcado es respirado y la tasa de incorporación del ^{14}C se aproxima a la fotosíntesis neta (Falkowski y Raven 2007).

Es importante aclarar que los distintos isótopos del carbono no son utilizados de la misma forma por la fotosíntesis. Hay una discriminación del ^{13}C y la relación entre ^{13}C y ^{12}C puede ser usada para analizar diferentes procesos fotosintéticos.

Una de las aplicaciones es en medio ambiente a través de la *ciencia forestal*. Dado que las plantas absorben ^{14}C a través de las fotosíntesis y este isótopo se acumula en la planta, y que cada anillo del tronco de un árbol representa un año de vida, se puede conocer cómo ha ido variando con el tiempo la concentración de ^{14}C en el aire, estudiando su concentración en los anillos de árboles. De este modo se pueden reconstruir los cambios anuales y así poder estimar la tendencia histórica de las emisiones antropogénicas de CO_2 .

Erosión de suelos

Una parte pequeña de los radionúclidos precipitan desde la atmósfera y caen en el suelo, y se denominan radionúclidos ambientales (^{137}Cs , ^7Be , ^{210}Pb), y se estudian porque se relacionan con distintos procesos que tienen que ver con problemas del medio ambiente. El ^7Be es un elemento que se produce en la alta atmósfera, cae naturalmente con la lluvia y precipita sobre el suelo. Una vez que cae, se fija a la superficie del suelo y su seguimiento en el mismo permite saber cómo es su redistribución, que a su vez está relacionado con los procesos de erosión.

Diversas prácticas agropecuarias tienden a contribuir con la desertificación de los suelos. La correcta elección de las prácticas a utilizar, son una herramienta fundamental para disminuir esa erosión. El uso de sustancias radiactivas aplicadas al suelo, puede ayudar a decidir cuáles son las mejores prácticas a emplear.

Esterilización de insectos

La esterilización de insectos por medio de radiación ionizante consiste en irradiar una gran cantidad de insectos con dosis suficientemente altas como para volverlos estériles, es decir, incapaces de reproducirse y sin dejarlos radioactivos, por lo que no tiene consecuencias de radiación al medio ambiente. Estos insectos son liberados en las zonas infestadas por sus propios congéneres, así, al aparearse con los insectos de la plaga no se producirá descendencia. La liberación repetida de insectos estériles logra reducir considerablemente el tamaño de la población.

La Técnica de los Insectos Estériles (TIE) puede ser útil, en situaciones en las que éstos han adquirido resistencia a los insecticidas químicos. La técnica consiste en exponer insectos machos criados en laboratorio, en una fase apropiada de su desarrollo, a dosis de radiación ionizante suficientes para esterilizarlos. Los machos estériles se aparean con las hembras, pero sin producir descendencia. Tras repetidas liberaciones de machos esterilizados, se reduce notablemente la plaga de insectos en un área determinada.

Para aplicar con éxito la TIE deben realizarse, como primera medida, estudios ecológicos muy detallados. Deberá evaluarse el número aproximado de insectos, sus movimientos, hábitos, gama y distribución.

Selección de variedades

Hasta hace unos años la selección de variedades de plantas con interés agronómico se realizaba por medio de cruzamientos y tratando de elegir las mejores variedades. Esto mismo se logra más rápidamente y de forma eficaz con técnicas nucleares que provocan en las plantas una mutación deseable. Irradiando semillas de trigo o cebada con rayos γ o rayos X permite seleccionar los rasgos que se desean en las plantas resultantes, por ejemplo, resistencia a las enfermedades, tolerancia al estrés ambiental u otras cualidades beneficiosas (Boletín OIEA 2013).

Rendimiento nutritivo

Si los alimentos dados a aves de corral contienen elementos radiactivos como ^{45}Ca o ^{59}Fe , la medición de radiación en la yema o la cáscara de huevo, permiten conocer la fijación de dicho elemento y el rendimiento del producto nutritivo ensayado.

Preservación de alimentos

Un tercer ejemplo del uso de altas dosis de radiación (y que no produce ninguna actividad radiactiva residual en el producto irradiado) se refiere a la preservación de alimentos. Grandes cantidades de alimentos se desperdician, debido a que se descomponen rápidamente, en particular en climas cálidos y húmedos o en comunidades que no cuentan con refrigeradores u otros métodos para prolongar la vida de un alimento, desde la cosecha hasta el consumo. Desde hace 35 años se sabe que la radiación puede extender la vida de ciertos alimentos. Los estudios realizados en varios países no han detectado efectos nocivos asociados al consumo de esta comida, y es así como hasta ahora unos 30 países han autorizado la comercialización de productos comestibles irradiados. Los estándares internacionales han sido establecidos conjuntamente por la IAEA, la FAO y la Organización Mundial de la Salud. La irradiación consiste en exponer el producto a la acción de las radiaciones ionizantes durante un cierto tiempo, suficiente para asegurar la absorción de una determinada cantidad de energía por parte del alimento. Esta cantidad de energía por unidad de masa de producto se define como dosis y su unidad es el Gray (Gy), que es la absorción de un Joule de energía por kilo de masa irradiada.

La irradiación de alimentos se ha utilizado en papas para inhibir la formación de brotes a temperatura ambiente por un tiempo prolongado, hasta 9 meses. Se utiliza para retardar la maduración de frutas tropicales como banana, papaya y mango (duplicando o triplicando la vida útil) y para demorar la senescencia de champiñones y espárragos. Se utiliza también la radiación para prolongar el tiempo de comercialización de "frutas finas" como frutos rojos, por reducción de la contaminación microbiana total.

CAPÍTULO 8

Equilibrio Químico

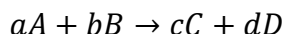
A esta altura del libro ya nos hemos enfrentado con algunos ejemplos de equilibrios físicos de los que nos vamos a valer para poder imaginarnos lo que ocurre cuando se establece un equilibrio dinámico en las reacciones químicas. En el capítulo 2 analizamos el concepto de presión de vapor:

“Si colocamos un líquido en un recipiente en el que hemos realizado vacío, veremos que el líquido comienza a evaporarse y comienzan a aparecer moléculas de la sustancia en el vapor. Estas moléculas ejercerán cierta presión que irá aumentando a medida que aparezcan más moléculas en el vapor. A partir del momento en que haya moléculas de vapor, éstas comenzarán a condensar y pasar al líquido; llegará un momento en que la velocidad de evaporación será igual a la velocidad de condensación, podremos decir que en ese punto el líquido se encuentra en equilibrio con su vapor. A partir de ese instante la cantidad de moléculas que haya en el vapor no cambiará y por lo tanto tampoco lo hará la presión que ejerzan, a esa presión la llamaremos presión de vapor del líquido, a la temperatura de trabajo”

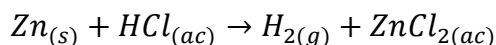
En este capítulo estudiaremos otro equilibrio dinámico, el que se establece entre las concentraciones de reactivos y productos en una reacción química reversible.

Reacciones reversibles e irreversibles

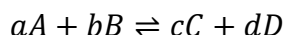
Cuando se verifica una reacción:



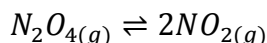
Las sustancias reaccionantes (reactivos, A y B) se consumen y se forman otras sustancias nuevas (productos, C y D). A medida que la reacción progresa, va disminuyendo la cantidad (en el caso de tener una solución disminuye la concentración) de los reactivos. Hasta ahora hemos considerado que las reacciones químicas ocurren hasta que uno de los reactivos se agota (reactivo en defecto o limitante de la reacción). En este caso, los productos formados no muestran tendencia a reaccionar para generar nuevamente los reactivos. Estas reacciones se denominan **irreversibles** y se las representa con la flecha en un sólo sentido. En general este tipo de reacciones tiene lugar cuando alguno de los productos que se forman se encuentra en otra fase por ejemplo formación de un gas o de un precipitado durante la reacción:



Sin embargo, en la mayoría de las reacciones químicas se observa que los productos de la reacción se recombinan originando nuevamente a las sustancias originales. Estas reacciones se denominan **reversibles** y se representan con una doble flecha:



Podemos analizar como ejemplo la descomposición del tetróxido de dinitrógeno:



Una pregunta que surge en este momento es ¿hasta cuándo ocurren este tipo de reacciones? ¿Cuándo se detienen?

Para poder responder a estas preguntas debemos hacer algunas suposiciones que nos permitirán imaginar lo que está ocurriendo en estos sistemas. Llamamos v_d a la velocidad con la que ocurre la reacción directa (hacia la derecha) y v_i a la velocidad de la reacción inversa (hacia la izquierda). Según lo que vimos acerca de la velocidad instantánea de una reacción en el capítulo 6 y suponiendo que esta reacción ocurre en una sola etapa podemos escribir:

$$v_d = k_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad \text{y} \quad v_i = k_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad \text{Ec. 8.1}$$

Si comenzamos la reacción solo con los reactivos v_d tendrá cierto valor mientras que v_i será cero (ya que la concentración de productos en el instante inicial será igual a cero). A medida que la reacción progresa, las concentraciones de los reactivos irán disminuyendo y por ende también lo hará v_d . Paralelamente las concentraciones de los productos irán aumentando y comenzará a crecer v_i . Luego de transcurrido un cierto tiempo las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualarán y a partir de ese momento no observaremos cambios en las mismas (Figura 8.1 a). Hemos alcanzado un estado de **equilibrio químico** que se caracteriza por no observarse variaciones en las concentraciones de todas las especies presentes en la reacción.

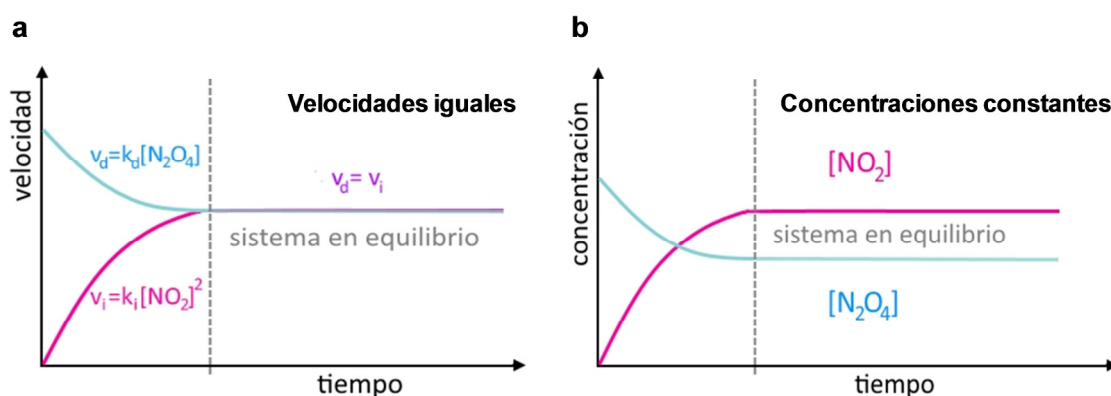


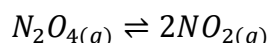
Figura 8.1. Representación esquemática de: **a)** velocidad de la reacción $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ en función del tiempo, **b)** Concentraciones de las especies $N_2O_{4(g)}$ y $NO_{2(g)}$ en función del tiempo. Ambos gráficos pertenecen a la misma reacción química.

Este es un equilibrio dinámico ya que las reacciones directa e inversa siguen ocurriendo aunque no se observen cambios en la velocidad ni en la concentración de las especies. A partir de ese instante de tiempo las concentraciones de reactivos y productos ya no se modifican (permanecen constantes), es decir se forman a la misma velocidad con la que se consumen (Figura 8.1 b).

Constante de equilibrio

En 1864 los científicos Cato Guldberg (matemático) y Peter Waage (químico) ambos de origen noruego encontraron una relación matemática constante entre las concentraciones de reactivos y productos para un sistema que había alcanzado el equilibrio. Si bien la deducción de esta relación implica tener conocimientos de termodinámica que exceden a nuestro curso, podemos hacer una deducción simplificada considerando la cinética de una reacción que ocurre en una sola etapa.

Analicemos nuevamente la reacción de descomposición del tetróxido de dinitrógeno:



De acuerdo a lo discutido anteriormente las velocidades de la reacción directa e inversa serán iguales ($v_d = v_i$) al alcanzar el equilibrio. Como la reacción ocurre en una sola etapa podemos escribir a v_d y a v_i como:

$$v_d = k_d \cdot [N_2O_4]^1 \quad \text{Ec. 8.2}$$

$$v_i = k_i \cdot [NO_2]^2 \quad \text{Ec. 8.3}$$

Igualando ambas velocidades obtenemos:

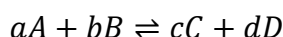
$$k_d \cdot [N_2O_4]^1 = k_i \cdot [NO_2]^2 \quad \text{Ec. 8.4}$$

Y reordenando la ecuación obtenemos la expresión:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]^1} \quad \text{Ec. 8.5}$$

El cociente de las constantes específicas de velocidad (que sólo dependen de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, como se vio en el capítulo 6 de cinética química), será otra constante que denominaremos **constante de equilibrio (K_{eq})** (Ec. 8.5) y que sólo dependerá de la temperatura.

Independientemente de la cinética de la reacción que estemos estudiando se verifica que la constante de equilibrio de una reacción será igual al cociente del producto de las **concentraciones de equilibrio** de los productos sobre el producto de las **concentraciones de equilibrio** de los reactivos, elevadas cada una a los coeficientes estequiométricos respectivos. Generalizando, la expresión de la constante de equilibrio será la correspondiente a la Ec. 8.6 para una reacción química del tipo:

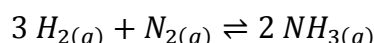


$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b} = \frac{\overbrace{[C]^c \cdot [D]^d}^{\text{productos}}}{\underbrace{[A]^a \cdot [B]^b}_{\text{reactivos}}} \quad \text{Ec. 8.6}$$

El subíndice “eq” que acompaña a las concentraciones indica que solamente las concentraciones alcanzadas en el equilibrio para productos y reactivos son las que satisfacen la constante de equilibrio. De aquí en más no usaremos los subíndices, aunque deberá recordarse que las concentraciones corresponden a la situación de equilibrio.

El equilibrio puede alcanzarse desde cualquier dirección

Analicemos algunos datos experimentales encontrados en bibliografía para la reacción de formación de amoníaco, llevada a cabo a una temperatura de 573 K:



Esta reacción es de particular interés para las ciencias agrarias ya que el amoníaco se utiliza como precursor en la síntesis de muchos de los fertilizantes nitrogenados.

Podemos observar en la Tabla 8.1 que independientemente de la concentración de partida que usemos para el $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ y $NH_{3(g)}$ se alcanza un valor constante, a una dada temperatura, para la relación:

$$K_{eq} = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]}$$

Las ligeras diferencias observadas en el valor de K_{eq} se deben a la variabilidad de los datos experimentales.

Tabla 8.1. Datos experimentales obtenidos para la reacción de obtención de amoníaco a T=573K. Todas las concentraciones están medidas en unidades de molaridad (M).

Experimento	$[H_{2(g)}]_0$	$[N_{2(g)}]_0$	$[NH_{3(g)}]_0$	$[H_{2(g)}]_{eq}$	$[N_{2(g)}]_{eq}$	$[NH_{3(g)}]_{eq}$	K_{eq}
1	1	1	0	0,307	0,769	0,462	9,59
2	1	2	0	0,247	1,75	0,502	9,55
3	2	1	0	0,566	0,522	0,956	9,65
4	0	0	1	0,585	0,195	0,61	9,53

Subíndice “0”: concentraciones molares iniciales, subíndice “eq”: concentraciones molares en equilibrio.

Este mismo comportamiento se representa en la Figura 8.2, independientemente de las concentraciones iniciales de las especies que participan de la reacción química, se alcanza una situación de equilibrio en la que la relación de concentraciones es constante para una temperatura determinada.

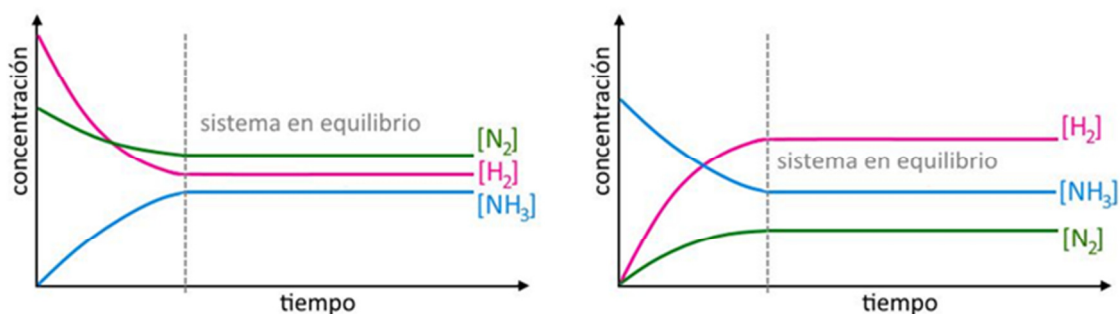


Figura 8.2. Representación gráfica del cambio de concentración de reactivos y productos desde el inicio hasta alcanzar el valor del equilibrio, para los experimentos 1 (izquierda) y 4 (derecha) de la Tabla 8.2.

Para las sustancias cuyo estado de agregación es gaseoso la concentración molar se calcula conociendo el número de moles y el volumen en el cual están contenidos. Si se varía el volumen o si varía el número de moles (por ejemplo, al formarse o al combinarse en una reacción química), la concentración molar de la especie cambiará. Algo semejante ocurre con una especie disuelta en solución, si se forma o se consume durante una reacción o si se cambia el volumen de solución, su concentración molar variará.

¿Qué unidades tiene la constante de equilibrio?

Como hemos mencionado anteriormente, la constante de equilibrio tiene una base termodinámica que escapa a los conocimientos necesarios para este curso. Teniendo en cuenta este concepto, desde el punto de vista termodinámico la constante de equilibrio queda definida en términos de actividades en lugar de concentraciones molares como hemos planteado aquí. La actividad de una sustancia química se define como el cociente entre la concentración de una sustancia en una mezcla con respecto a una concentración que se toma como referencia. En base a esta definición, la actividad es un número adimensional, es decir, no tiene unidades, y por lo tanto tampoco tendrá unidades la constante de equilibrio. Es por ello que la constante de equilibrio es un número adimensional, sin unidades. Los valores que se emplean para la expresión de la constante son numéricamente iguales a las concentraciones molares, pero adimensionales.

Significado de la constante de equilibrio

¿Qué significa el valor de K asociado a una reacción? Si el valor de la constante de equilibrio asociada a una reacción química es muy grande o es muy pequeño ¿tiene consecuencias sobre la composición del sistema una vez alcanzado el equilibrio?

Analicemos en primer lugar qué indica la magnitud de la constante de equilibrio. En la Figura 8.3 se representa a la cantidad de productos y reactivos presentes en el equilibrio suponiendo que la constante tiene valores diferentes en cada caso. Si el valor de K es mucho mayor que

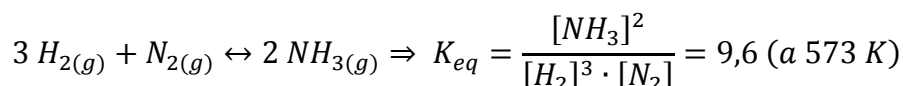
1 se favorece la formación de producto (en el equilibrio predominan los productos de la reacción); mientras que si K es mucho menor que 1 se favorece la formación de reactivos (en el equilibrio predominan los reactivos de la reacción).



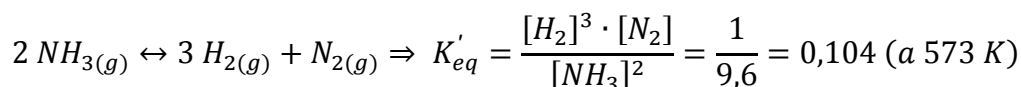
Figura 8.3. Representación esquemática de la concentración de reactivos y productos para una reacción cuya constante de equilibrio es mucho mayor que 1 y mucho menor que 1.

¿Existe alguna relación entre la constante de equilibrio asociada a una reacción química y la constante de equilibrio asociada a la reacción inversa?

Analicemos el siguiente ejemplo. La reacción de obtención de amoníaco a través del proceso de Haber-Bosch tiene una constante de equilibrio igual a 9,6 cuando la temperatura de trabajo es 573 K.



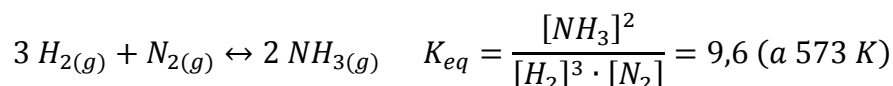
Si planteamos la ecuación química que representa a la reacción inversa:



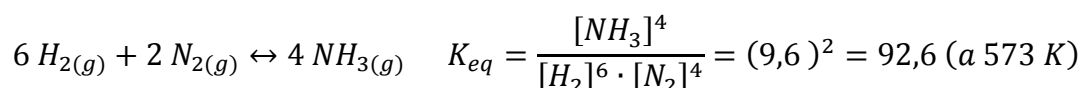
Como podemos observar la constante de equilibrio de la reacción inversa tiene un valor recíproco al de la reacción directa. En cualquier caso se verifica un desplazamiento de la reacción hacia la formación de amoníaco.

¿Influye el coeficiente estequiométrico que hemos utilizado para el balance de una ecuación química en el valor que toma la constante de equilibrio?

Del mismo modo podemos analizar qué sucederá con el valor de la constante de equilibrio de una reacción química cuando ésta es multiplicada por algún factor. Por ejemplo:



Si multiplicamos por un factor por ejemplo 2 a la ecuación anterior obtenemos:



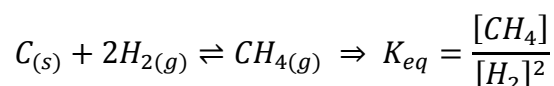
La constante de equilibrio de una reacción, que ha sido balanceada multiplicando por un factor, será igual a la constante de equilibrio original elevada al factor por el que multiplicó dicha ecuación.

Como conclusión podemos decir que es muy importante tener en claro cuál es la ecuación química a la que vamos a asociar una constante de equilibrio para poder definirla correctamente.

Equilibrio heterogéneo

El equilibrio heterogéneo es aquél que involucra a reacciones químicas que tienen algún reactivo o producto con un estado de agregación diferente al del resto de las sustancias. Es decir, ocurren en más de una fase.

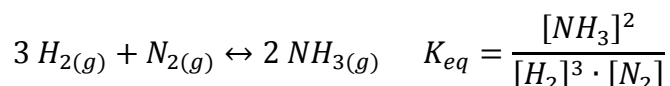
Como vimos anteriormente la actividad para los sólidos y líquidos puros es igual a 1 con lo cual no serán tenidos en cuenta a la hora de escribir la constante de equilibrio para una reacción en donde participen especies con estos estado de agregación. Podemos ver un ejemplo con la siguiente reacción química:



Es importante destacar que el hecho de que no se incluya en la expresión de la constante de equilibrio el $C_{(s)}$ porque es un sólido, esta especie debe estar presente para que ocurra la reacción y se alcance el equilibrio.

Cálculo de la constante de equilibrio a partir de las concentraciones de equilibrio

Ejemplo de cálculo. El proceso de Haber-Bosch desarrollado en 1912 por Fritz Haber (1868-1934) para la síntesis de amoníaco requiere el uso de altas presiones y temperaturas (500 °C y entre 200-600 atm) para alcanzar un rendimiento adecuado de la reacción.



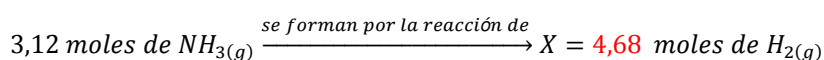
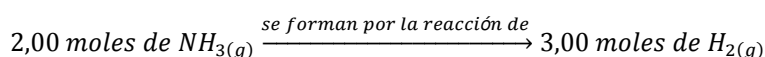
Se analiza un sistema que contiene inicialmente una concentración 6M de H_2 y 2M de N_2 (T=573K). El análisis de la mezcla gaseosa una vez alcanzado el equilibrio muestra que la concentración de NH_3 es 3,12M. Calcular la constante de equilibrio para la reacción anterior a la temperatura de trabajo.

En primer lugar analicemos qué datos nos proporciona el problema:

	$[N_2]$	$[H_2]$	$[NH_3]$
Concentraciones iniciales (M)	2	6	0
Cambio (moles/l)			
Concentraciones en el equilibrio (M)	¿?	¿?	3,12

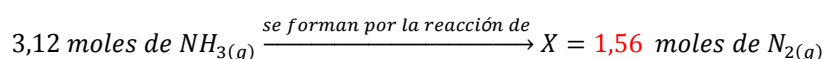
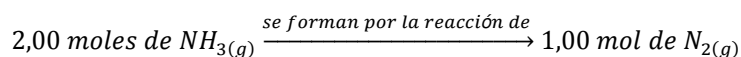
Si prestamos atención observaremos que la concentración del NH_3 aumentó (cambió) de 0 a 3,12M. Es decir, se formó el producto por la reacción de parte del H_2 y N_2 iniciales.

De acuerdo a la estequiometría de la reacción podemos calcular cuánto H_2 y N_2 debió reaccionar para que se forme esa cantidad de NH_3 .



Es decir, de la concentración inicial de H_2 (6M) se consumió una cantidad igual a 4,68M.

Haciendo un cálculo similar al anterior para la concentración de N_2 que reaccionó encontramos:



Es decir, de la concentración inicial de N_2 (2M) se consumió una cantidad igual a 1,56M.

Reemplazando estos nuevos datos en la tabla anterior, podemos obtener las concentraciones en el equilibrio para todas las especies.

	$[N_2]$	$[H_2]$	$[NH_3]$
Concentraciones iniciales (M)	2	6	0
Cambio (M)	-1,56	-4,68	+3,12
Concentraciones en el equilibrio (M)	$(2 - 1,56)=0,44$	$(6 - 4,68)=1,32$	3,12

Reemplazando las concentraciones en el equilibrio para todas las especies en la constante de equilibrio podremos calcular su valor:

$$K_{eq} = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} = \frac{(3,12)^2}{(1,32)^3 \cdot (0,44)} = 9,61$$

Cociente de reacción

Como hemos discutido hasta el momento el valor de la constante de equilibrio sólo se obtiene cuando se relacionan las concentraciones de equilibrio de las sustancias que intervienen. Sin embargo, es posible plantear en cualquier instante de tiempo lo que denominaremos **cociente de reacción** que se representa con la letra "Q".

Por definición, Q, es el cociente entre el producto de las concentraciones molares de las sustancias que están al derecha y el producto de las concentraciones molares de las sustancias que se encuentran a la izquierda de la doble flecha, elevadas cada una a los coeficientes estequiométricos respectivos. Para una reacción general $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ podemos calcular Q (Ec. 8.7):

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{Ec. 8.7}$$

Comparando el valor de Q con el de K (Figura 8.4) se puede predecir si en el instante analizado el sistema ha alcanzado el equilibrio, ya que en dicho instante Q será igual a K. En el caso de que no se haya alcanzado el equilibrio el valor de Q difiere del de K:

- si Q es menor que K ; entonces hay una concentración de reactivos mayor y una concentración de productos menor a la que debería haber en el equilibrio. La reacción evolucionará hacia la derecha, formando más productos, para alcanzar el equilibrio.
- si Q es mayor que K ; entonces hay una concentración de reactivos menor y una concentración de productos mayor a la que debería haber en el equilibrio. La reacción evolucionará hacia la izquierda, formando más reactivos, para alcanzar el equilibrio.

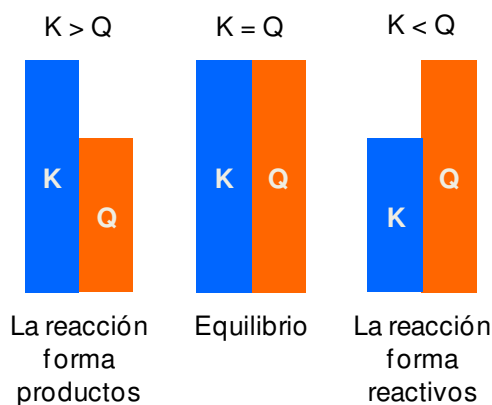


Figura 8.4. Esquema que representa la dirección en la que evoluciona el sistema comparando Q y K a una cierta temperatura.

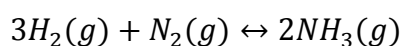
Principio de Le-Châtelier

Este principio explica cómo evoluciona un sistema en equilibrio cuando sufre alguna perturbación externa:

“Si a un sistema en equilibrio se le provoca una perturbación (un cambio en la temperatura, presión, o en la concentración de alguno de los componentes) el sistema responderá de forma de disminuir el efecto de dicha perturbación”

Este principio permite predecir la formación en mayor o menor medida de una sustancia en un sistema en equilibrio, según las condiciones de la reacción.

Analicemos cada una de las posibles perturbaciones que puede sufrir un sistema en equilibrio con un ejemplo, la síntesis de Haber (reacción de obtención del amoníaco, $NH_3(g)$). Como mencionamos anteriormente la síntesis de Haber es un proceso químico importante para la agricultura ya que el $NH_3(g)$ se utiliza en algunos países como fertilizante per se (amoníaco anhidro) o también como precursor en la obtención de muchos fertilizantes nitrogenados. Recordemos la ecuación química y analicemos qué ocurre frente a diferentes perturbaciones:



Cambio en la concentración de los componentes

Si en un sistema en equilibrio se aumenta la concentración de alguno de los reactivos, el sistema reaccionará frente a esta perturbación tratando de consumir parcialmente la sustancia agregada para disminuir dicha concentración, es decir se generará mayor cantidad de productos. Por lo tanto, todas las concentraciones se modifican hasta que Q iguale a K nuevamente.

Supongamos que una vez que se ha alcanzado el equilibrio se agrega N_2 (uno de los reactivos) en el ejemplo que estamos analizando. Observaremos un comportamiento como el que se representa en la Figura 8.5.

En el instante en que se agrega N_2 la concentración de esta especie sufre un aumento, representado en la Figura 8.5 como una línea vertical hacia arriba y paralela al eje de la ordenada (concentración). En ese momento el sistema ha dejado de estar en equilibrio, la relación de concentraciones ya no guarda un valor constante. Si calculamos el cociente de reacción, el valor de Q será menor que el valor de K a la temperatura de trabajo. Para restablecer el equilibrio parte del N_2 agregado reacciona con H_2 (ambos se consumen durante la reacción) para formar más NH_3 (la concentración de esta especie aumenta) hasta volver a alcanzar el equilibrio (Figuras 8.5 y 8.6). El nuevo equilibrio presenta una mayor concentración de N_2 porque fue agregado al sistema, pero la concentración final del mismo no llega a ser igual a la suma del nitrógeno inicial y el agregado, debido a que la compensación del sistema no llega a anular la perturbación provocada (Figura 8.6). Asimismo la concentración de amoníaco aumenta (porque se forma) y la de H_2 disminuye (porque se consume).

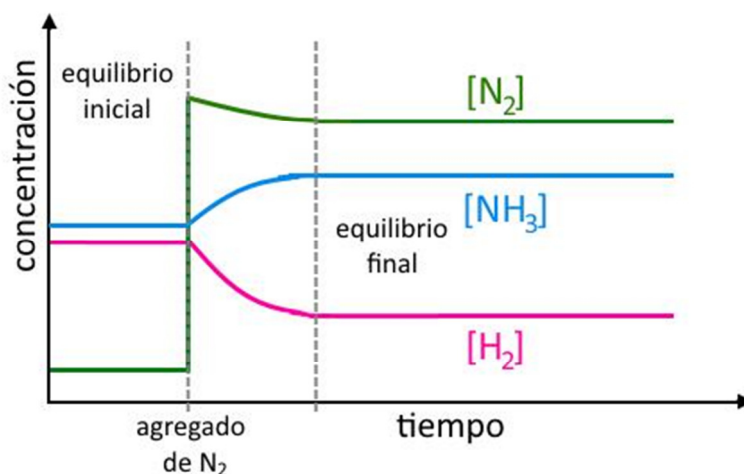


Figura 8.5. Cambio de concentración de reactivos y productos en función del tiempo, luego de perturbarlo agregando N_2 .

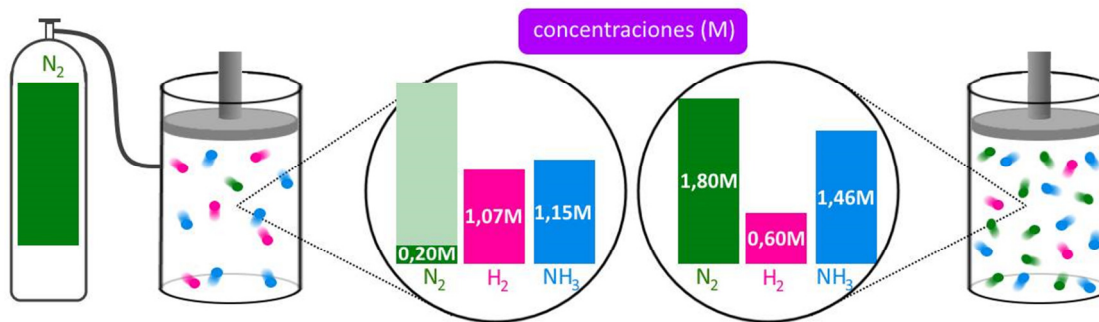


Figura 8.6. Esquema del agregado de N_2 a un sistema en equilibrio con las respectivas concentraciones en ambos equilibrios: antes y después de la perturbación.

Análogamente, si en un sistema en equilibrio se aumenta la concentración de un producto (en nuestro caso NH_3), el sistema disminuirá el efecto de esta perturbación tratando de consumir parcialmente la sustancia agregada para disminuir dicha concentración, es decir se generará mayor cantidad de reactivos (H_2 y N_2).

El mismo razonamiento puede aplicarse en caso de disminuir la concentración de alguno de los reactivos o productos.

Este análisis *no es válido* cuando uno de los reactivos (o productos) es un sólido o un líquido puro dado que, como se ha discutido previamente, su actividad vale 1 y no se incluyen en la expresión de la constante de equilibrio.

Cambio en la presión del sistema

Un cambio en la presión afecta en mayor medida a sustancias en estado gaseoso. Si el cambio de presión está asociado a un cambio de volumen del reactor, se observará que al aumentar el volumen del reactor disminuye la presión y viceversa.

Si se aumenta la presión (por disminución de volumen del reactor) de un sistema que está en equilibrio, éste reaccionará de modo de disminuirla (Figura 8.7). Un sistema puede reducir su presión disminuyendo la cantidad de moléculas en estado gaseoso que contiene.

Si tenemos en cuenta la ecuación de los gases ideales (Ec. 8.6):

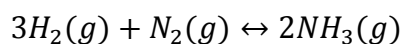
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Ec. 8.6}$$

Donde P es la presión del gas, V el volumen que ocupa, n el número de moles de gas, R la constante de los gases ($0,082 \text{ l.atm/K.mol}$) y T la temperatura absoluta (medida en kelvin).

Analizando la ecuación 8.5, para un determinado número de moles n , con R y T constantes, $P \cdot V$ es una constante, por lo que si P aumenta, V disminuye y viceversa.

Las variables R y T son constantes, por lo que si se define un determinado volumen V , si n disminuye también lo hace P . Por lo tanto todas las concentraciones se modificarán hasta que Q iguale a K . Dicho de otra manera, la *reacción avanzará en el sentido de producir el menor número de moles gaseosos*, para alcanzar nuevamente un nuevo estado de equilibrio. Es lo que comúnmente decimos cuando explicamos este fenómeno "el equilibrio se desplaza hacia la formación de menor número de moles gaseosos".

Vamos a interpretar el efecto de la compresión sobre el siguiente equilibrio:



Si expresamos la K_{eq}

$$K_{eq} = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} \quad \text{Ec. 8.7}$$

Considerando que la concentración es el número de moles por unidad de volumen:

$$[NH_3] = \frac{n_{NH_3}}{V} \quad [H_2] = \frac{n_{H_2}}{V} \quad [N_2] = \frac{n_{N_2}}{V} \quad \text{Ec. 8.8}$$

Reemplazando las ecuaciones 8.8 en la Ec. 8.7:

$$K_{eq} = \frac{(n_{NH_3}/V)^2}{(n_{H_2}/V)^3 \times (n_{N_2}/V)} = \frac{(n_{NH_3})^2}{(n_{H_2})^3 \times (n_{N_2})} \times (V)^2 \quad \text{Ec. 8.9}$$

Si la presión aumenta, el volumen disminuye y por lo tanto para mantener constante K_{eq} la relación de moles $\frac{(n_{NH_3})^2}{(n_{H_2})^3 \times (n_{N_2})}$ debe aumentar esto se logra desplazando el equilibrio hacia la derecha (formación de NH_3). Es decir la reacción se desplazará hacia el lado que le permita formar menor cantidad de moles de gaseosos:

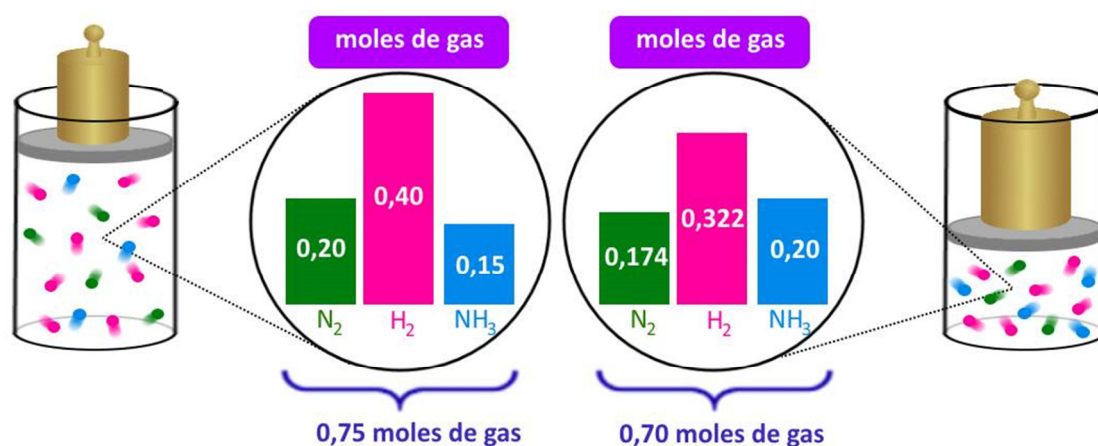
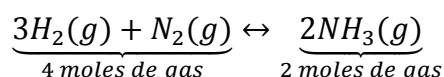


Figura 8.7. Aumento de presión (disminución de volumen) y disminución del número de moles gaseosos totales por efecto de la perturbación.

Se puede hacer un análisis equivalente al anterior en caso de disminuir la presión. Si se disminuye la presión (por aumento de volumen) el sistema se desplazará en el sentido de producir el mayor número de moles gaseosos.

También es posible aumentar la presión total de un sistema en equilibrio agregando un **gas inerte**. Sin embargo, esto no provoca ningún efecto sobre la composición de equilibrio del sistema. Al agregar un gas inerte (gas que no reacciona con ninguna especie, por ejemplo argón,

Ar) al sistema, se verá aumentada la presión total. Sin embargo, los gases reaccionantes estarán ocupando el mismo volumen y por consiguiente sus concentraciones molares individuales y presiones parciales no cambian a pesar de la presencia del gas inerte. Esto hace que la composición de equilibrio no se vea afectada por este aumento de la presión total.

Cambio en la temperatura del sistema

La constante de equilibrio depende de la temperatura. Para una reacción exotérmica, en la que se libera calor, se encuentra experimentalmente que la formación de productos se favorece mediante la disminución de la temperatura. Por el contrario, para una reacción endotérmica, la formación de productos se favorece cuando se aumenta la temperatura. En general, se puede establecer que *el aumento de temperatura de una mezcla de reacción en equilibrio desplazará la reacción en la dirección endotérmica.*

Como ya hemos mencionado anteriormente la constante de equilibrio se deduce teniendo en cuenta una serie de conceptos termodinámicos que escapan a nuestro curso. El cambio de temperatura tiene un efecto sobre el valor de la constante que se explica también desde la termodinámica. La ecuación de van't Hoff es la que describe cómo cambia una constante de equilibrio cuando se modifica la temperatura del sistema (Ec.8.10):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Ec. 8.10}$$

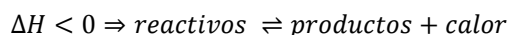
Si tenemos en cuenta dos temperaturas T_1 y T_2 , donde $T_2 > T_1$, tendremos K_1 y K_2 y la resolución de la ecuación diferencial 8.6 conduce a la siguiente relación (Ec 8.10):

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Ec. 8.11}$$

Se puede deducir de la ecuación 8.11 que para una reacción endotérmica ($\Delta H > 0$), si se aumenta la temperatura y $T_2 > T_1$, entonces $1/T_2 < 1/T_1$ y el término entre paréntesis es positivo, por lo que el $\ln (K_1/K_2)$ es positivo, lo que indica que $K_2/K_1 > 1$ y por ende $K_2 > K_1$. Es decir, un aumento de la temperatura provoca un aumento de K para una reacción endotérmica. El efecto opuesto se obtiene para una reacción exotérmica.

Sin embargo, para los fines prácticos se suele hacer un análisis simplificado que no resulta del todo correcto, pero que ayuda a los alumnos a entender el fenómeno del desplazamiento de la reacción frente a un cambio en la temperatura del sistema. Podemos pensar al calor absorbido o liberado por la reacción como un reactivo o un producto de la reacción, dependiendo de si la reacción que estamos analizando es una reacción exotérmica o endotérmica. Esta consideración no es adecuada, ya que el calor no es una sustancia y por ende no se debería incluir en la ecuación química, sólo se hace para ayudar al alumno con la interpretación.

Para reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) el calor liberado puede considerarse como otro producto de la reacción.

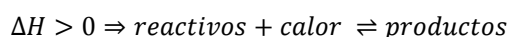


Si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste tratará de disminuirla absorbiendo calor. La reacción evolucionará en el sentido en el que se consuma calor. Para ello reaccionará formando más reactivos consumiendo parte de los productos.

Experimentalmente se comprobó que el valor de K disminuye cuando se aumenta la temperatura en una reacción exotérmica.

Una disminución en la temperatura del sistema en equilibrio, produce un desplazamiento del mismo hacia la formación de productos y el valor de K aumenta.

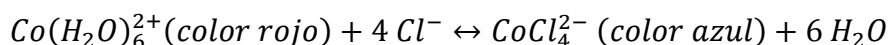
Para reacciones endotérmicas ($\Delta H > 0$) el calor consumido puede considerarse como otro reactivo.



Si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste tratará de disminuirla absorbiendo calor. En este caso, reaccionará formando más productos a partir de los reactivos. El valor de K aumenta cuando se aumenta la temperatura en una reacción endotérmica.

Una disminución en la temperatura del sistema en equilibrio, produce un desplazamiento del mismo hacia la formación de reactivos y el valor de K disminuye.

La **temperatura** es el único factor que cambia el valor de la constante de equilibrio. La Figura 8.8 muestra el efecto del calentamiento y enfriamiento en una reacción química endotérmica:



A temperatura ambiente predomina la sustancia de color rojo. Cuando se aumenta la temperatura (calentamiento con el mechero), la reacción se desplaza hacia la derecha aumentando la concentración de la sustancia de color azul. Cuando se vuelve a alcanzar la temperatura ambiente, la reacción avanza nuevamente hacia la formación del compuesto inicial color rojo.



Figura 8.8. Efecto de la temperatura en la reacción de equilibrio químico de una solución acuosa de Co^{2+} en presencia de cloruro.

Agregado de un catalizador

Si se agrega un catalizador a un sistema en equilibrio, no se produce desplazamiento del mismo ni variación en el valor de K. Sólo se modifica el tiempo en el que el sistema alcanza el equilibrio. Es

decir, el sistema alcanzará el equilibrio en un tiempo menor si se agrega un catalizador. El efecto del catalizador en la descomposición del N_2O_4 en NO_2 se muestra en la Figura 8.9.

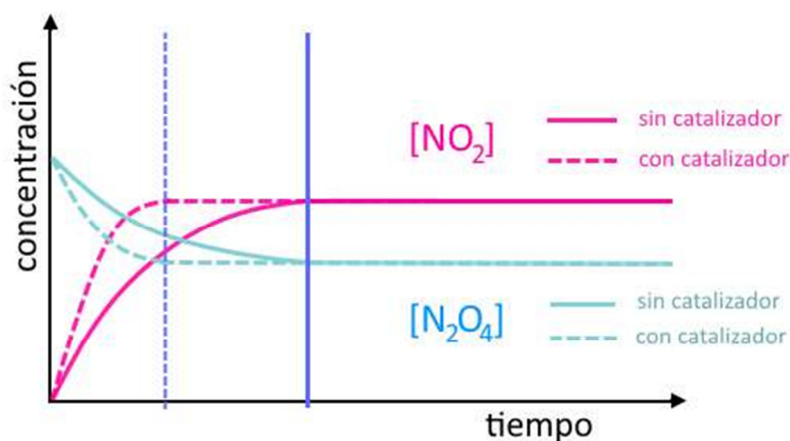


Figura 8.9. Efecto del agregado de un catalizador en el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en la descomposición del N_2O_4 .

Aplicaciones en Agronomía

Las plantas necesitan una forma reactiva de nitrógeno como NH_3 , NH_4^+ o NO_3^- . Estos compuestos son biológica y químicamente activos y los necesita la planta para su crecimiento. Debido a que las bacterias en el suelo no pueden aportar NH_3 , NH_4^+ o NO_3^- en las cantidades necesarias para el crecimiento, los productores utilizan fertilizantes. Hacia fines del siglo XIX, los fertilizantes se obtenían de las minas de sal, como el nitrato de amonio de los desiertos de Chile, o por ejemplo en Perú por recolección de guano de pájaros o murciélagos. De todos modos, ninguna fuente de N fue suficiente para suplir el aumento de demanda. Además, una pérdida adicional en la provisión de nitratos fue que los mismos eran utilizados en pólvora y explosivos como el TNT (trinitrotolueno). Por esta razón, a principios del siglo XX, se hizo hincapié en la búsqueda de una fuente sintética de compuestos reactivos de nitrógeno.

La gran cantidad de fertilizantes nitrogenados necesarios para la agricultura del presente se obtiene por síntesis química del NH_3 a partir de H_2 y N_2 gaseosos, proceso denominado de Haber-Bosch, que mencionamos anteriormente. Este proceso permite la producción económica de amoníaco que favorece una producción de fertilizantes a gran escala. El NH_3 también se utiliza como fertilizante per se, y se inyecta directamente en el terreno.

Realicemos un análisis del proceso de Haber-Bosch desde el punto de vista cinético y de equilibrio químico. Como hay 4 moles gaseosos del lado de los reactivos y 2 moles gaseosos de amoníaco como producto, la producción de NH_3 en equilibrio está favorecida a altas presiones. Como la reacción directa es exotérmica, el rendimiento de NH_3 en equilibrio es mayor a temperaturas bajas. Por lo tanto, las condiciones óptimas para la producción de NH_3 son *altas presiones y bajas temperaturas* (Figura 8.10 cilindro anaranjado). Sin embargo, estas condiciones "óptimas" no tienen en cuenta la velocidad de la reacción. Aunque la producción

de NH_3 en equilibrio se favorece a bajas temperaturas, el equilibrio se alcanza tan lentamente que la síntesis a esas temperaturas no es factible. Para acelerar la reacción se sube la temperatura, aunque esto baje el rendimiento; también se puede utilizar un catalizador. Las condiciones usuales de operación industrial son temperatura de 550°C , presiones entre 150 y 350 atm (en forma aproximada Figura 8.10 cilindro verde) y catalizador de Fe en presencia de Al_2O_3 , MgO , CaO y K_2O .

Otro aspecto importante de esta síntesis es que el NH_3 se va extrayendo y licuando a medida que se produce. De esta forma no es necesario que la mezcla alcance el equilibrio y por ende se logra un rendimiento del 100%.

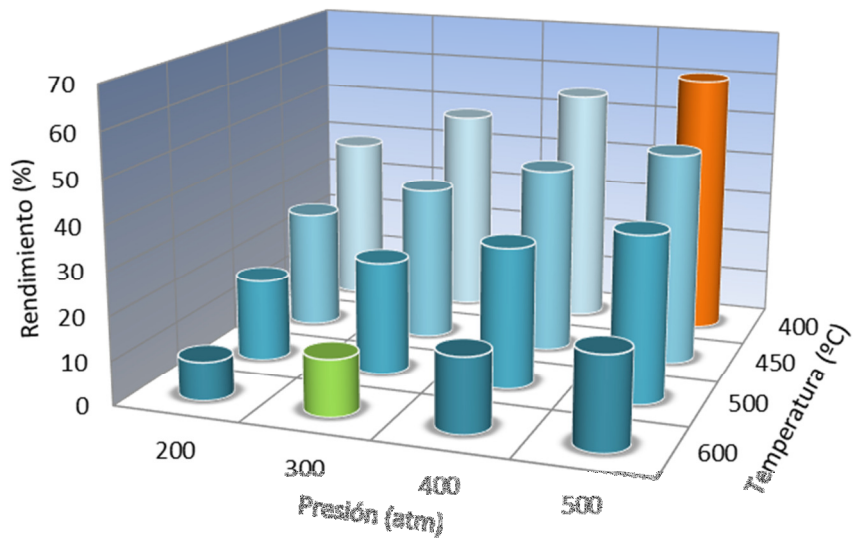


Figura 8.10. Rendimiento de NH_3 en el proceso de Haber-Bosch con las condiciones óptimas teóricas (barra anaranjada) y reales (barra verde).

CAPÍTULO 9

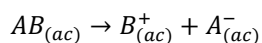
Equilibrio ácido-base

Los ácidos y las bases son muy importantes en numerosos procesos químicos y bioquímicos que tienen incidencia directa en las actividades agrícolas y forestales. Podemos pensar en un ejemplo sencillo que así lo demuestra, la aplicación de fertilizantes en cultivos incide directamente en el pH que tendrá el suelo. Por otra parte sin necesidad de alejarnos demasiado de nuestras actividades cotidianas encontraremos numerosos ejemplos que involucran a sustancias ácidas y básicas. Por ejemplo, los cítricos como las naranjas y limones tienen un compuesto denominado ácido cítrico que le confiere el sabor ácido característico a estas frutas.

Electrolitos fuertes y débiles. Ácidos y Bases

En este capítulo estudiaremos los equilibrios ácido-base en los que participan estas sustancias. Para ello necesitamos recordar algunos conceptos que ya hemos trabajado en capítulos anteriores de este libro. Cuando estudiamos las propiedades coligativas (capítulo 5) de una solución clasificamos a las sustancias en electrolitos y no-electrolitos. Recordando las definiciones vistas en ese capítulo denominamos electrolitos a aquellos solutos que cuando se disuelven en agua se separan en iones, por este motivo sus soluciones serán conductoras de la corriente eléctrica. Por ejemplo sales solubles (KCl , Na_2SO_4 , entre otros), ácidos (HCl , HF , HNO_3) e hidróxidos ($NaOH$, KOH). Los no-electrolitos son aquellas sustancias solubles que no se separan en iones, sus átomos están unidos fundamentalmente por uniones covalentes (urea, glucosa, sacarosa, entre otros). Sus soluciones no conducen la corriente eléctrica.

Podemos clasificar a su vez a los electrolitos en electrolitos fuertes y débiles. Los **electrolitos fuertes** son aquellas sustancias que en solución se encuentran totalmente disociados en iones. Entre los tipos de compuestos que se pueden clasificar como electrolitos fuertes encontramos a las sales solubles ($NaCl$, K_2CO_3 , etc.), algunos ácidos (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 y $HClO_4$) y algunos hidróxidos ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$). Su disociación es un proceso irreversible, de modo que prácticamente no existen moléculas sin disociar. La disociación de un electrolito fuerte se representa por una sola flecha, para significar que el proceso ocurre en un solo sentido (Figura 9.1):



Se denomina **electrolito débil** a las sustancias que se disocian parcialmente en solución, quedando una parte de sus moléculas como tal, es decir, no disociadas. Este es un proceso reversible, estableciéndose un equilibrio entre las moléculas no disociadas y sus iones, lo que se representa por una flecha doble (Figura 9.1):

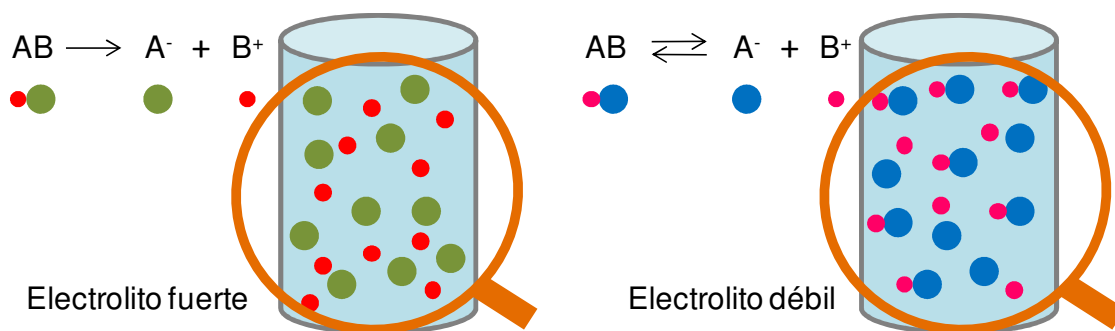
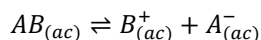
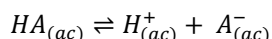


Figura 9.1. Disociación de un electrolito fuerte y un electrolito débil.

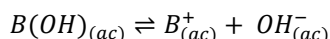
Volviendo a los ácidos y bases que vamos a estudiar en este capítulo, encontramos varias definiciones de lo que se considera un ácido o una base a lo largo de la historia de la química.

Teoría ácido-base de Arrhenius

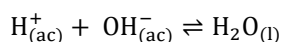
La primer teoría ácido-base fue desarrollada por Svante August Arrhenius (1859–1927, químico Suizo; Premio Nobel de Química 1903). En esta teoría se clasifican como ácidos a los compuestos que al disolverse en agua ceden iones H^+ (protones) a la solución:



Y como bases a todas las sustancias que ceden iones oxidrilos OH^- a la solución:

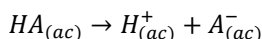


Cuando reaccionan un ácido y una base tiene lugar la formación de agua, proceso que se denomina neutralización:

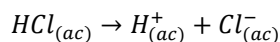


Al inicio del capítulo clasificamos a los electrolitos en fuertes y débiles. Dentro de los electrolitos fuertes mencionamos algunos ácidos (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 y $HClO_4$) y algunas bases ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$).

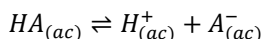
Para la disociación de un ácido fuerte podemos escribir la siguiente ecuación general:



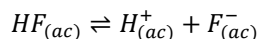
Y como ejemplo:



Análogamente, para la disociación de un ácido débil podemos escribir la siguiente ecuación:



Y como ejemplo:



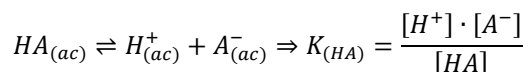
Evaluación de la fuerza de un ácido o una base

Constante de disociación

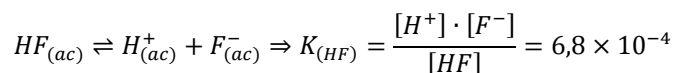
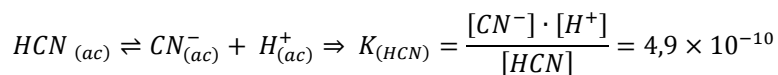
Como vimos anteriormente para los electrolitos débiles se establece un equilibrio entre la forma asociada y sus iones. Recordando lo que vimos en el capítulo 8 (Equilibrio químico) podemos escribir una constante de equilibrio para este equilibrio de disociación que se denomina “**constante de disociación**” (K_d). Igual que para todas las constantes de equilibrio, su valor dependerá solo de la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso.

Cuanto mayor sea el valor de la constante de disociación de un electrolito débil, mayor será la concentración de los iones (concentración de los productos) en solución, más disociado estará el electrolito y menor será la concentración de la forma no disociada (concentración de los reactivos).

En particular para un ácido débil ($HA_{(ac)}$) podemos decir que cuanto mayor sea el valor de su constante de disociación, mayor será la concentración de los productos de disociación ($H_{(ac)}^+$ y $A_{(ac)}^-$) mayor será la fuerza del ácido:

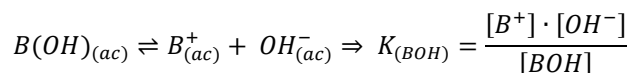


Ejemplos de constante de disociación de algunos ácidos débiles son:



En este caso el ácido fluorhídrico es un ácido más fuerte que el ácido cianhídrico ya que $K_{(HF)} \gg K_{(HCN)}$. Si partimos de la misma concentración molar, la solución de $HF_{(ac)}$ tendrá una concentración de $H_{(ac)}^+$ en equilibrio mayor que la solución de $HCN_{(ac)}$.

Por otra parte para una base débil ($B(OH)_{(ac)}$) podemos decir que cuanto mayor sea el valor de su constante de disociación, mayor será la concentración de los productos de disociación ($B_{(ac)}^+$, $OH_{(ac)}^-$) y mayor será la fuerza de la base:



La constante de disociación tiene aplicación sólo en los electrolitos débiles ya que solamente en estos casos se establece un verdadero equilibrio entre la forma asociada y disociada del electrolito. No se expresan valores de la constante para los electrolitos fuertes como por ejemplo los ácidos: $HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4$ y $HClO_4$ ni para las bases fuertes: $NaOH, KOH, Ca(OH)_2$ debido a que no tiene sentido hablar de constante de disociación cuando la disociación es total.

Grado de disociación

Otro modo de comparar la fuerza de un ácido o una base es mediante el **grado de disociación (α)**, éste se define como la relación entre el número de moléculas disociadas y el número de moléculas totales del electrolito presentes en la solución:

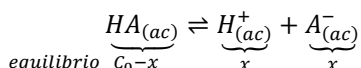
$$\alpha = \frac{N^{\circ} \text{ moléculas disociadas}}{N^{\circ} \text{ moléculas disociadas} + N^{\circ} \text{ de moléculas no disociadas}}$$

El grado de disociación puede tomar valores entre 0 (para los no electrolitos) y 1 (para los electrolitos fuertes, completamente disociados). Para una determinada solución, α depende de la constante de disociación y de la concentración del electrolito.

También encontrarán como una medida de la fuerza de un ácido el porcentaje de disociación ($\alpha\%$) definido como: $\alpha\% = 100 \cdot \alpha$

Relación entre grado y constante de disociación

Consideremos para la deducción, un ácido débil HA de concentración molar inicial C_0 que se disocia según la siguiente ecuación:



$$K_{(HA)} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{Ec. 9.1}$$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción de disociación, por cada mol de moléculas de ácido ($HA_{(ac)}$) que se disocian se genera en la solución un mol de cada uno de los iones producto $H^+_{(ac)}$ y $A^-_{(ac)}$.

Teniendo en cuenta el grado de disociación y debido a que las moléculas se encuentran en un determinado volumen de solución, se calcula α en base a las concentraciones molares. Podemos relacionar el número de moléculas disociadas (x) con la concentración de los iones $H^+_{(ac)}$ y $A^-_{(ac)}$ producidos por la disociación, y la suma de moléculas disociadas (x) y no disociadas ($C_0 - x$) con la concentración inicial del ácido débil (C_0).

De este modo obtenemos:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_0} = \frac{[A^-]}{C_0} \quad \text{Ec. 9.2}$$

Reordenando la ecuación anterior podemos escribir la concentración de $H^+_{(ac)}$ y $A^-_{(ac)}$ en función del grado de disociación:

$$\alpha \cdot C_0 = [H^+] = [A^-] \quad \text{Ec. 9.3}$$

También podemos encontrar una relación entre la concentración de moléculas del ácido sin disociar y el grado de disociación:

$$[HA] = C_0 - \alpha \cdot C_0 = C_0 \cdot (1 - \alpha) \quad \text{Ec. 9.4}$$

Si reemplazamos en la expresión de la constante de disociación para el ácido débil obtenemos:

$$K_{(HA)} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0^2}{C_0 \cdot (1-\alpha)} \quad \text{Ec. 9.5}$$

Para los electrolitos muy débiles el grado de disociación toma valores muy pequeños de modo que $\alpha \ll 1$ y por lo tanto $(1 - \alpha) \cong 1$. La expresión anterior entonces se simplifica a:

$$K_{(HA)} = \alpha^2 \cdot C_0 \quad \text{Ec. 9.6}$$

De lo que se deduce que:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{(HA)}}{C_0}} \quad \text{Ec. 9.7}$$

Analizando la Ec. 9.7 queda claro que un aumento en la concentración inicial del electrolito débil (C_0) disminuye el valor de α , es decir, se disocia en menor proporción. Nuevamente podemos ver que al aumentar la constante de disociación del ácido también aumenta el grado de disociación.

En la Tabla 9.1 se ejemplifican los valores de K_a , α y $\alpha\%$ para soluciones 1M de algunos ácidos débiles.

Tabla 9.1. Comparación de K_a , α y $\alpha\%$ para soluciones de ácidos débiles de la misma concentración molar (1M).

Ácidos	K_a	α	$\alpha\%$
HCN	$4,9 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{-5}$	$2,21 \times 10^{-3}$
HAc	$1,8 \times 10^{-5}$	$4,24 \times 10^{-3}$	0,42
HF	$6,8 \times 10^{-4}$	0,026	2,6

En la Tabla 9.2 se observan ejemplos del efecto del aumento de la concentración inicial del ácido débil sobre el $\alpha\%$.

Tabla 9.2. Efecto del aumento de la concentración de un ácido débil sobre α y $\alpha\%$.

HF	α	$\alpha\%$
0,01M	0,26	26
0,1M	0,082	8,2
1M	0,026	2,6

Análogamente podemos deducir una relación equivalente para el grado de disociación de una base débil y su constante de disociación:

$$B(OH)_{(ac)} \rightleftharpoons B^+_{(ac)} + OH^-_{(ac)} \Rightarrow K_{(BOH)} = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

El grado de disociación para una base débil quedará definido como:

$$\alpha = \frac{[B^+]}{C_0} = \frac{[OH^-]}{C_0}$$

Haciendo consideraciones equivalentes a las del ácido débil llegaremos a:

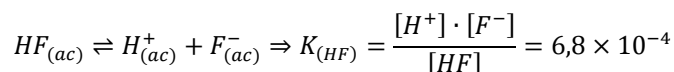
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{(BOH)}}{C_0}}$$

Cálculo de la concentración de protones en equilibrio para un ácido fuerte y para un ácido débil

Comencemos con el ejemplo más sencillo: Calcular la concentración de protones $[H^+]$ de una solución 0,1M de HCl .

La disociación del HCl será total ya que es un ácido fuerte $HCl_{(ac)} \rightarrow H^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$ por lo tanto en este caso la $[H^+]$ será igual a la concentración inicial del ácido fuerte $[H^+] = 0,1 M$.

Veremos cómo hacer este cálculo para un ácido débil: Calcular la concentración de protones $[H^+]$ de una solución 0,1M de HF , a 25°C la $K_{(HF)} = 6,8 \times 10^{-4}$.



Los valores de concentraciones iniciales, cantidad de reactivos consumidos y producto formado (cambio), y las concentraciones de equilibrio, se resumen en la Tabla 9.3:

Tabla 9.3. Concentraciones de especies en la disociación del HF.

	$[HF]$	$[H^+]$	$[F^-]$
Concentración inicial	0,1	0	0
Cambio	-x	+x	+x
Concentración en equilibrio	0,1-x	x	x

Las concentraciones se expresan en mol/l.

La concentración inicial del ácido débil es 0,1 M mientras que la concentración de cada uno de los iones producto de la disociación es 0. Para alcanzar el equilibrio, una parte del ácido se disociará (x) generando, por la estequiometría de la reacción, la misma cantidad de los iones H^+ y F^- . Lo simbolizamos con la letra x porque todavía no sabemos cuánto se va a disociar; justamente, debemos calcular primero x para poder calcular las concentraciones en el equilibrio.

Si reemplazamos las concentraciones de equilibrio para reactivos y productos en la expresión de la constante de disociación, obtenemos:

$$K_{(HF)} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} \Rightarrow \frac{x \cdot x}{(0,1 - x)} \Rightarrow \frac{x^2}{(0,1 - x)} = 6,8 \times 10^{-4}$$

De este modo nos queda para resolver una ecuación cuadrática en x . Sin embargo podemos aplicar la siguiente aproximación que simplifica los cálculos matemáticos.

Pensemos lo siguiente, tenemos un ácido débil por lo tanto esperamos que se encuentre disociado en una baja proporción con lo cual el valor de x debería ser despreciable si se lo compara con la concentración inicial del ácido débil $(0,1 - x) \cong 0,1$. Haciendo esta aproximación la ecuación se reduce a:

$$\frac{x^2}{0,1} \cong 6,8 \times 10^{-4} \Rightarrow x^2 \cong 6,8 \times 10^{-4} \times 0,1 \Rightarrow x \cong \sqrt{6,8 \times 10^{-4} \times 0,1} \Rightarrow x = 8,24 \times 10^{-3} M$$

Siempre que aproximamos la ecuación suponiendo que el valor de x debería ser despreciable frente a la concentración inicial $((C_0 - x) \cong C_0)$ estamos cometiendo un error. Para saber si

el error cometido es pequeño y por lo tanto nuestra estimación de x es aceptable y no nos traerá inconvenientes, debemos hacer el siguiente cálculo.

Con el valor de x obtenido haciendo la aproximación, calculamos el porcentaje de disociación. Se toma como regla general para aceptar la aproximación como válida, un valor de $\alpha\%$ menor a 5. En el ejemplo anterior:

$$\alpha\% = \frac{[H^+]}{C_0} \times 100 = \frac{x}{C_0} \times 100 = \frac{8,24 \times 10^{-3}}{0,1} \times 100 = 8,24\% \Rightarrow \text{la aproximación no es válida}$$

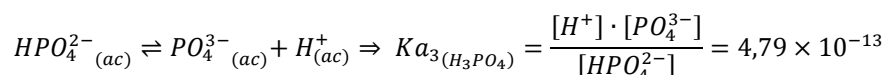
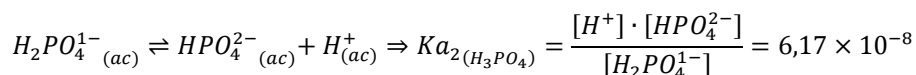
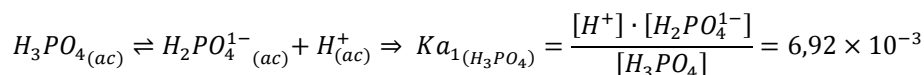
Este valor es mayor al 5%, la aproximación realizada no es válida, entonces tendremos que volver a calcular el valor de x usando la ecuación cuadrática completa.

Te animás a hacerlo resolviendo la ecuación cuadrática y de esta forma sacar el valor verdadero de x ?

Del mismo modo podemos calcular la concentración de oxidrilos en equilibrio para una base fuerte y una base débil. Calcular la concentración de oxidrilos $[OH^-]$ de una solución 0,1M de $Na(OH)$ y de NH_4OH . *Te dejamos a vos esta tarea.*

Ácidos polipróticos

Llamamos ácidos polipróticos a aquellos ácidos que poseen más de un hidrógeno ionizable. Estos ácidos ceden los protones en sucesivas etapas y a cada una le corresponde una constante de disociación. Por ejemplo:



$$Ka_{1(H_3PO_4)} \gg Ka_{2(H_3PO_4)} \gg Ka_{3(H_3PO_4)}$$

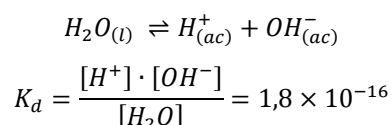
Puede observarse que siempre resulta más fácil ionizar el primer protón de un ácido poliprótico que el segundo y los sucesivos protones si los tuviera. Si la diferencia entre la primera constante de disociación (Ka_1) y las restantes es grande (al menos tres órdenes de magnitud) puede considerarse que la concentración de protones en equilibrio ($H_{(ac)}^+$) está dada por la primera disociación. En la Tabla 9.4 se indican algunos ejemplos de ácidos polipróticos.

Tabla 9.4. Constantes de disociación de diferentes ácidos polipróticos.

Ácido	Ka_1	Ka_2	Ka_3
H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-11}$	-
H_3PO_4	$6,92 \times 10^{-3}$	$6,17 \times 10^{-8}$	$4,79 \times 10^{-13}$
$H_3C_6H_5O_7$ (ácido cítrico)	$7,43 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$

Autoionización del agua

El agua es un electrolito muy débil, la constante de disociación asociada a este equilibrio es pequeña con lo cual los iones que se producen por la disociación de las moléculas de agua se encuentran en una concentración muy baja. A una temperatura de 25°C la relación entre las moléculas disociadas y sin disociar es de 1 a 55×10^7 , de modo que no conduce la corriente eléctrica. El agua se disocia de acuerdo a la siguiente ecuación:



La concentración molar del agua permanece prácticamente constante (muy pocas moléculas se disocian). Esta puede calcularse teniendo en cuenta lo siguiente: como la densidad del agua puede considerarse igual a 1 g/ml entonces 1 litro de agua tendrá una masa de 1kg (1000g). La masa de un mol de moléculas de agua es 18 g por lo tanto:

$$[H_2O] = \frac{1000g/l}{18g/mol} = 55 \text{ mol/l}$$

Reemplazando este valor en la expresión de K_d :

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55} = 1,8 \times 10^{-16} \Rightarrow 1,8 \times 10^{-16} \times 55 = [H^+] \cdot [OH^-]$$

$$\boxed{[H^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} = K_w(\text{producto iónico del agua})} \text{ Ec. 9.8}$$

El producto de las concentraciones de los iones del agua ($[H^+]$, $[OH^-]$) es una constante llamada **producto iónico del agua** que se simboliza como K_w .

Como las concentraciones de $[H^+]$ y $[OH^-]$ están relacionadas a través del producto iónico del agua. Un cambio en la concentración de $[H^+]$ en la solución provoca un cambio inverso sobre la concentración de $[OH^-]$ de manera que su producto siempre sea igual a K_w . Y además nos muestra que en cualquier solución acuosa siempre tendremos la presencia de ambos iones.

El agua pura representa el medio de reacción neutro, por lo tanto la neutralidad puede caracterizarse en términos de los valores de las concentraciones de $[H^+]$ y $[OH^-]$ presentes en el agua pura. Es indistinto elegir la concentración de uno u otro ion, ya que ambos están relacionados por la constante del producto iónico del agua. Las concentraciones de $[H^+]$ y $[OH^-]$ en el agua pura pueden calcularse sencillamente:

$$[H^+] = [OH^-] \Rightarrow K_w = [H^+]^2 = [OH^-]^2 = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = [OH^-] = \sqrt{1,0 \times 10^{-14}}$$
$$[H^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$$

Por lo tanto para el agua pura a 25°C $[H^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$ en este caso decimos que el medio de la solución es neutro. Una solución en que la $[H^+] = [OH^-]$ es **neutra**.

Si tenemos una solución en que la $[H^+] > [OH^-]$, por lo tanto $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7} M$ y la $[OH^-] < 1,0 \times 10^{-7} M$, la solución es **ácida**.

Si tenemos una solución en que la $[H^+] < [OH^-]$, por lo tanto $[H^+] < 1,0 \times 10^{-7} M$ y la $[OH^-] > 1,0 \times 10^{-7} M$, la solución es **básica o alcalina**.

En la Figura 9.2 se resume la relación entre las concentraciones de protones y oxidrilos y la acidez/basicidad del medio.

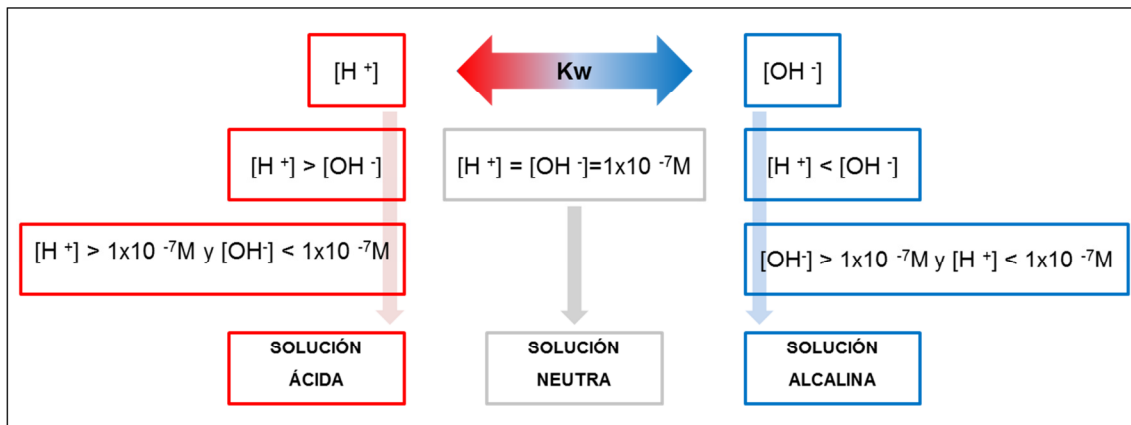


Figura 9.2. Relación entre $[H^+]$ y $[OH^-]$ y el medio de una solución.

Analicemos el siguiente ejemplo, consideremos una solución en la que se ha disuelto 0,1 mol/l de HCl . La disociación del HCl será total ya que es un ácido fuerte $HCl_{(ac)} \rightarrow H^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$ por lo tanto en este caso la $[H^+]$ será igual a la concentración inicial del ácido fuerte $[H^+] = 0,1 M$. Se trata de una solución ácida, ya que $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7} M$ mediante el producto iónico del agua puede calcularse la $[OH^-]$:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} = 0,1 \cdot [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,1} = 1,0 \times 10^{-13}$$

$$[OH^-] = 1,0 \times 10^{-13} M$$

Escala de pH

La concentración de $[H^+]$ y $[OH^-]$ en solución acuosa en general, varían en un rango de varios órdenes de magnitud (aproximadamente entre 10 y 10^{-14}) por lo que una forma práctica de expresar la acidez o basicidad de un medio, que evita el uso de números que requieren notación exponencial, es el concepto de pH .

El pH se define como el logaritmo negativo en base diez de la concentración de protones en equilibrio de la solución.

$$pH = -\lg[H^+] \Rightarrow [H^+] = 1 \times 10^{-pH}$$

Por ejemplo si una solución tiene una $[H^+] = 1 \times 10^{-6} M$ tendrá un $pH = -\lg[1 \times 10^{-6}] = 6$

Si conocemos el valor de pH se puede conocer la $[H^+]$. Supongamos que tenemos una solución de $pH = 4,7 \Rightarrow [H^+] = 1 \times 10^{-4,7} = 2,0 \times 10^{-5} M$.

La función “p” definida como el logaritmo negativo en base diez de una cantidad puede aplicarse a otras cantidades como por ejemplo la concentración de $[OH^-]$, definiendo de este modo el pOH o a la constante de disociación de un equilibrio, definiendo el pK .

$$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 1 \times 10^{-pOH}$$

$$pK = -\log K \Rightarrow K = 1 \times 10^{-pK}$$

Aplicando logaritmos a la expresión del producto iónico del agua (K_w), obtendremos la relación entre pH y pOH :

$$-\log K_w = pK_w = -\log(1 \times 10^{-14}) = -\log([H^+] \cdot [OH^-]) = (-\log[H^+]) + (-\log[OH^-])$$

$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad \text{Ec. 9.9}$$

En toda solución acuosa, la suma del pH y el pOH es igual a 14. En la Figura 9.3 se presenta de forma esquemática la relación entre pH , pOH , $[H^+]$, $[OH^-]$.

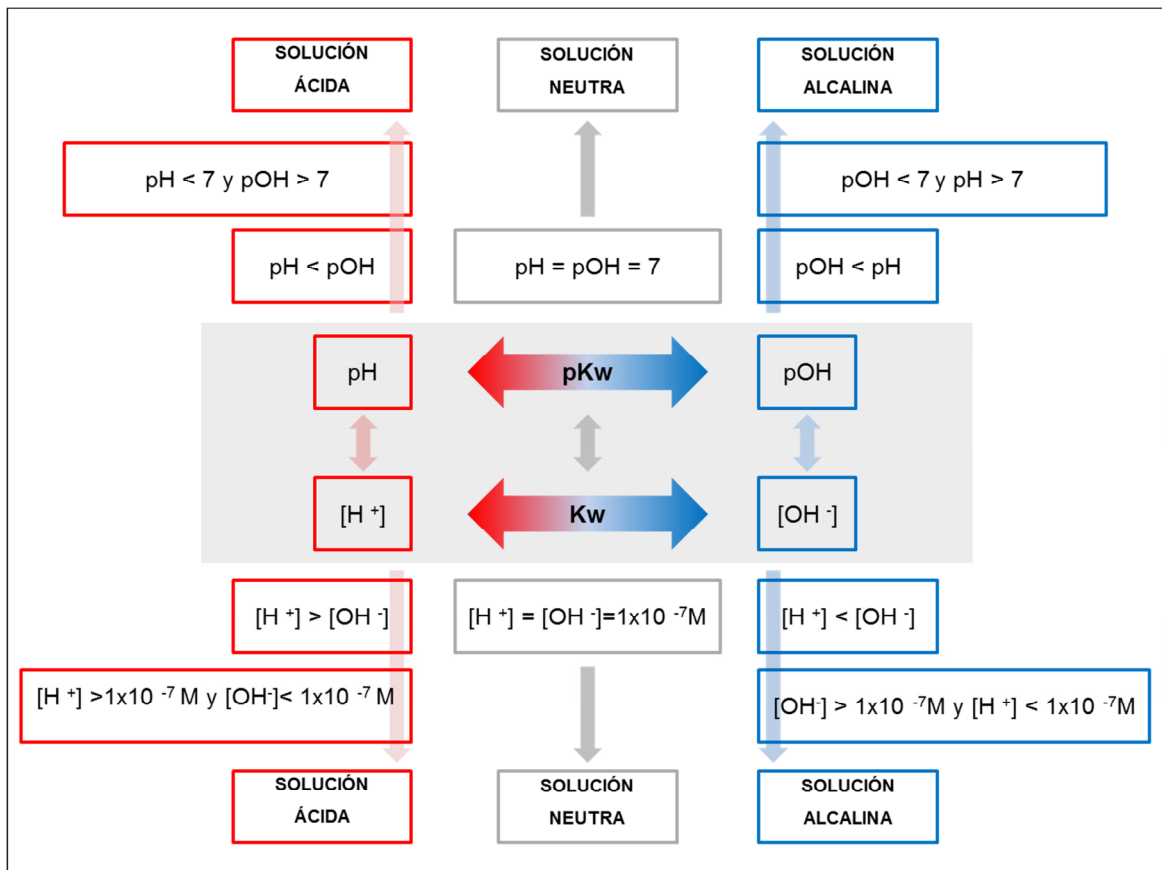
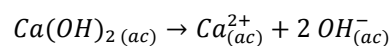


Figura 9.3. Relación entre pH , pOH , $[H^+]$, $[OH^-]$ y el medio de una solución.

Ejemplos de cálculo

- 1) Calcular el pH de una solución 0,004 M de $Ca(OH)_2(ac)$. Por tratarse de un hidróxido fuerte, se encuentra totalmente disociado según:

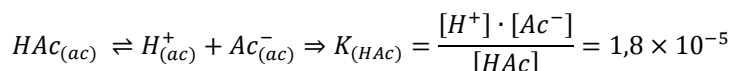


Es decir que por cada mol de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2(ac)$) que se disocia se obtienen dos moles de $OH^-_{(ac)}$ por lo tanto, la concentración de $OH^-_{(ac)}$ será:

$$OH^-_{(ac)} = 0,004 M \times 2 = 0,008 M \Rightarrow pOH = -\lg 0,008 = 2,1 \Rightarrow pH = 14 - 2,1 = 11,9$$

- 2) Calcular el pH de una solución 0,05 M de Ácido acético (ácido monoprótico débil, $HAc_{(ac)}$, $K_{(HAc)} = 1,8 \times 10^{-5}$)

En este caso no podemos hacer una relación directa entre la concentración del ácido acético y la concentración de $[H^+]$ que proporciona a la solución, pues se trata de un electrolito débil. Debemos plantear el siguiente equilibrio:



Ubicando los datos en una tabla:

	$[HAc]$	$[H^+]$	$[Ac^-]$
Concentración inicial	0,05	0	0
Cambio	-x	+x	+x
Concentración en equilibrio	0,05-x	x	x

Las concentraciones se expresan en mol/l.

Reemplazando en la expresión de la constante de disociación:

$$K_{(HAc)} = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0,05 - x)}$$

Considerando que $(0,05 - x) \cong 0,05$ entonces:

$$\frac{x^2}{0,05} \cong 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow x^2 \cong 1,8 \times 10^{-5} \times 0,05 \Rightarrow x \cong \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,05}$$

$$x = 9,5 \times 10^{-4} \Rightarrow pH = -\lg 9,5 \times 10^{-4} = 3,02$$

Se debe tener en cuenta que es posible que existan valores de pH inferiores a 0 y superiores a 14.

También puede presentarse el caso de tener una solución muy diluida de un ácido fuerte por ejemplo HCl 10^{-8} M, si calculamos el pH aplicando lo anterior a esta solución obtendremos un valor de pH = 8. Sin embargo, al ser un ácido el pH de la solución no puede ser mayor que 7. En un caso como este debe tenerse en cuenta que los protones del solvente (H_2O , $[H^+] = 1 \times 10^{-7} M$) no son despreciables y deben ser considerados a la hora del cálculo. Lo mismo sucede para una solución de NaOH 10^{-8} M, debe considerarse la $[OH^-]$ aportada por el agua.

La Figura 9.4 muestra el pH de diferentes sustancias naturales y sintéticas, así como también el pH de diversos procesos que tienen consecuencias negativas en la contaminación ambiental. Un ejemplo es la lluvia ácida (pH 4,2-4,4) que posee pH menor al de la lluvia limpia (pH 5,6), así como también un lago saludable posee pH 6,5 mientras que uno acidificado tiene pH de aproximadamente 4,5. También se puede observar la acidez altamente contaminante de los lixiviados de minería (pH < 1). En cuanto a las consecuencias ambientales, a pH 4,5 comienza la mortandad de peces, a pH 5,5 la de ranas, renacuajos y otros y a pH 6 la de las truchas.

[H ⁺]	pH		pOH	[OH ⁻]
10 ⁻¹⁴ M	14	destapacañerías	0	10 ⁰ M
10 ⁻¹³ M	13	lavandina	1	10 ⁻¹ M
10 ⁻¹² M	12	productos limpiadores	2	10 ⁻² M
10 ⁻¹¹ M	11	solución de amoníaco	3	10 ⁻³ M
10 ⁻¹⁰ M	10	leche de magnesia, dentífrico	4	10 ⁻⁴ M
10 ⁻⁹ M	9	sc. de bicarbonato de sodio	5	10 ⁻⁵ M
10 ⁻⁸ M	8	agua de mar	6	10 ⁻⁶ M
10 ⁻⁷ M	7	agua pura	7	10 ⁻⁷ M
10 ⁻⁶ M	6	leche, saliva	8	10 ⁻⁸ M
10 ⁻⁵ M	5	agua de lluvia, café, cerveza	9	10 ⁻⁹ M
10 ⁻⁴ M	4	vino, lluvia ácida	10	10 ⁻¹⁰ M
10 ⁻³ M	3	vinagre, bebidas cola	11	10 ⁻¹¹ M
10 ⁻² M	2	jugo de limón	12	10 ⁻¹² M
10 ⁻¹ M	1	jugo gástrico	13	10 ⁻¹³ M
10 ⁰ M	0	lixiviados de minería	14	10 ⁻¹⁴ M

Figura 9.4. Escala de pH y pOH de sustancias conocidas.

Aplicaciones de ácidos y bases en agronomía

La determinación del pH es uno de los procedimientos analíticos más importantes y más utilizados en bioquímica ya que el pH determina muchas características de la estructura y la actividad de las macromoléculas biológicas y por lo tanto de la conducta de las células y de los organismos. En la naturaleza, un pH adecuado es exigencia vital. Traspasar los límites impuestos en más o en menos, es siempre alterar gravemente las funciones que están regidas por un determinado pH.

Importancia del pH del suelo para el correcto desarrollo de los cultivos

El pH de los suelos puede variar en un rango de pH más o menos estrecho, valores normales de pH se consideran entre 5-7 para zonas húmedas y 7-8,5 para zonas áridas. El pH del suelo afecta el correcto desarrollo de una planta influyendo directamente sobre la biodisponibilidad de los nutrientes que necesita para crecer. Si el pH del suelo se encuentra en el rango óptimo del cultivo, la mayoría de los nutrientes mantiene un adecuado nivel de solubilidad. Por debajo de este rango, pueden presentarse deficiencias de nitrógeno, potasio, calcio y magnesio; mientras que por encima, puede disminuir la solubilidad del hierro, fósforo, manganeso, zinc y cobre. Por este motivo, los problemas nutritivos más

comunes ocurren en los cultivos cuando el pH se encuentra fuera del rango óptimo. La Tabla 9.5 muestra los rangos de pH para diferentes cultivos.

Tabla 9.5. Rangos de pH para diferentes cultivos.

Hortícolas	pH	Frutales	pH	Cultivos extensivos	pH
Acelga	6,0-7,5	Café	5,0-7,0	Alfalfa	6,5-7,8
Apio	6,1-7,4	Limonero	6,0-7,5	Algodón	5,0-6,2
Berenjena	5,4-6,0	Manzano	5,3-6,7	Alpiste	6,0-7,0
Brócoli	6,0-7,2	Membrillero	5,5-7,2	Arroz	5,0-6,5
Calabaza	5,6-6,8	Naranja	6,0-7,5	Avena	5,2-7,1
Cebolla	6,0-7,2	Olivo	6,0-7,8	Caña de azúcar	6,0-7,8
Coliflor	6,0-7,2	Peral	5,6-7,2	Cebada	6,4-7,8
Escarola	5,6-6,8			Centeno	5,3-6,8
Espárrago	6,3-7,5			Colza	5,8-7,1
Espinaca	6,3-7,1			Girasol	6,0-7,2
Tomate	5,8-7,2			Maíz	5,5-7,5
Zanahoria	5,7-7,0			Soja	6,1-7,2
				Sorgo	5,8-7,5
				Trigo	7,0-7,5

Importancia del pH en productos agroindustriales

El pH también tiene una importancia fundamental en la Agroindustria, los productos que derivan del campo deben cumplir con un requisito estricto de valor de pH para ser considerados óptimos para su procesamiento. Un ejemplo es en la industria lechera donde el pH es uno de los parámetros básicos para determinar la calidad de la leche y su estado de conservación. El pH de la leche debe estar entre 6,6 y 6,8; y la acidez, que representa el contenido de ácido láctico, debe estar entre 0,15-0,16%. Valores por debajo de esos rangos, indican que la leche está contaminada con bacterias, ya que estos microorganismos para su crecimiento producen ácidos que a su vez bajan el pH de la leche.

En los mostos y en los vinos el pH tiene un gran impacto sobre la calidad del vino. El pH varía con el grado de maduración de las uvas, de la concentración de ácidos orgánicos al momento de la cosecha, con el tipo de varietal, con las prácticas enológicas, con la presencia y metabolismo de microorganismos (i.e. bacterias malolácticas, bacterias lácticas), con la temperatura de fermentación y guarda, entre otros factores. Las prácticas enológicas pueden modificar sustancialmente el pH del vino. A pH bajo en vino tinto, por ejemplo, el dióxido de azufre (sulfitos) actúa como agente antimicrobiano, favoreciendo el crecimiento de bacterias malolácticas deseables por sobre otras bacterias nocivas que incrementan la producción de ésteres (moléculas que aportan aromas) frutales durante la fermentación, desplazando el equilibrio

pigmentario del vino hacia pigmentos más rojos y púrpuras, generando un gusto en boca más fresco y aumentando el potencial de guarda del vino.

Un vino con pH más bajo pero con la misma concentración de ácidos (acidez titulable) se percibe como más ácido, mientras que uno con un pH más elevado se percibe como más suave y más “redondo”. En general el pH de un vino blanco se encuentra en un rango de 3,0-3,3, mientras que el pH de un vino tinto varía entre 3,3 y 3,6. El pH óptimo para el crecimiento de bacterias en vino está entre 4,2 y 4,5, por lo que un pH de un vino mayor a 4,0 es indicativo de contaminación microbiana.

Medida del pH

El pH de una solución puede determinarse con exactitud mediante un “pHmetro” (Figura 9.5); este dispositivo mide el pH de las soluciones a través de la medida de pequeñas diferencias de potencial detectadas por el electrodo de pH que previamente ha sido calibrado con soluciones de pH conocido. Para comprender su funcionamiento es necesario conocer algunos conceptos que serán tratados más adelante en este libro en el capítulo 10. Existen también pHmetros adecuados para la medición de pH directamente en el suelo, que miden concentración de protones en estado sólido.

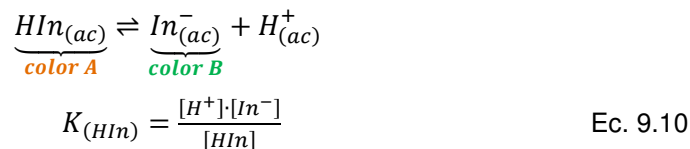


Figura 9.5. pHmetros de laboratorio.

Sin embargo, si las medidas de pH no requieren una gran precisión puede acotarse el pH de una solución utilizando indicadores de pH. Estas son sustancias capaces de cambiar de color por encima o por debajo de un intervalo de pH, denominado intervalo de viraje. Existe un gran número de sustancias que actúan como indicadores cada una con su propio intervalo de viraje de tal manera que pueden cubrirse todos los valores de pH. Algunas de ellas son naturales como las antocianinas del repollo colorado o las betalaínas de la remolacha y otras se obtienen

por síntesis química. Las soluciones indicadoras se preparan disolviendo estas sustancias en agua o en alcohol.

El comportamiento de los indicadores se interpreta en base a su condición de ácidos (o bases) orgánicos débiles, con la característica especial de que las formas disociadas y no disociadas presentan distinto color:



En soluciones ácidas, en las que la $[H^+]$ es alta, el equilibrio anterior se halla desplazado hacia la izquierda predominando la concentración de la forma no disociada mostrando el color A. En soluciones con $[H^+]$ bajas el indicador sufre disociación aumentando la concentración de la forma disociada, mostrando el color B. El intervalo de viraje del indicador depende de su constante de disociación.

Reordenando la expresión de la constante de disociación para el indicador obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{K_{(HIn)}}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Cuando $K_{(HIn)} = [H^+]$ ambas formas del indicador se encuentran en la misma concentración $[In^-] = [HIn]$ por lo tanto la solución tomará el color de la mezcla.

Se toma como convención que para observar el color de la especie HIn (**color A**) por sobre el color de la especie In^- (**color B**) la concentración de la especie HIn debe ser al menos diez veces mayor que la de la especie In^- ($[HIn] \geq 10 \times [In^-]$) y viceversa. Reemplazando en la ecuación anterior obtenemos:

$$\text{Si } [HIn] \geq 10 \times [In^-] \Rightarrow \frac{K_{(HIn)}}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{10 \times [HIn]} \xrightarrow{\text{reordenando}} [H^+] = 10 \times K_{(HIn)} \quad (\text{color A})$$

$$\text{Si } [In^-] \geq 10 \times [HIn] \Rightarrow \frac{K_{(HIn)}}{[H^+]} = \frac{10 \times [HIn]}{[In^-]} \xrightarrow{\text{reordenando}} [H^+] = \frac{K_{(HIn)}}{10} \quad (\text{color B})$$

Aplicando la función “p=log(cantidad)” miembro a miembro en lo anterior podemos obtener el rango de viraje del indicador:

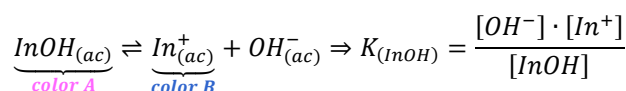
$$-\log[H^+] = -\log 10 + (-\log K_{(HIn)}) \Rightarrow pH = -1 + pK_{(HIn)}$$

$$-\log[H^+] = -\log K_{(HIn)} - (-\log 10) \Rightarrow pH = pK_{(HIn)} + 1$$

De este modo el rango de viraje del indicador suele ser cercano a dos unidades de pH:

$$pH = pK_{(HIn)} \pm 1 \quad \text{Ec. 9.11}$$

Un tratamiento semejante tendrán los indicadores de naturaleza alcalina:



En la Tabla 9.6 y la Figura 9.5 se muestran ejemplos de algunos indicadores ácido-base:

Tabla 9.6. Indicadores ácido base, colores y rangos de viraje.

Indicador	Naturaleza	Rango de viraje	Color
Azul de timol	ácida	1,2 – 2,8	rojo – amarillo
Heliantina	básica	3,1 – 4,4	rojo – amarillo
Azul de bromotimol	ácida	6,0 – 7,8	amarillo – azul
Fenolftaleína	ácida	8,2- 10,0	incolore – rojo

Si se cuenta con una selección de indicadores de intervalos de viraje conocido se puede acotar el pH de una solución. Por ejemplo, si a una solución de pH desconocido se le agrega rojo de metilo (Figura 9.6) y toma coloración roja, quiere decir que la solución será ácida y con un pH menor a 4,2. Si a otra alícuota de la misma solución se le agrega azul de timol y toma coloración amarilla, significa que el pH es mayor a 2,8. Por lo tanto el pH de la solución estará entre 2,8 y 4,2.

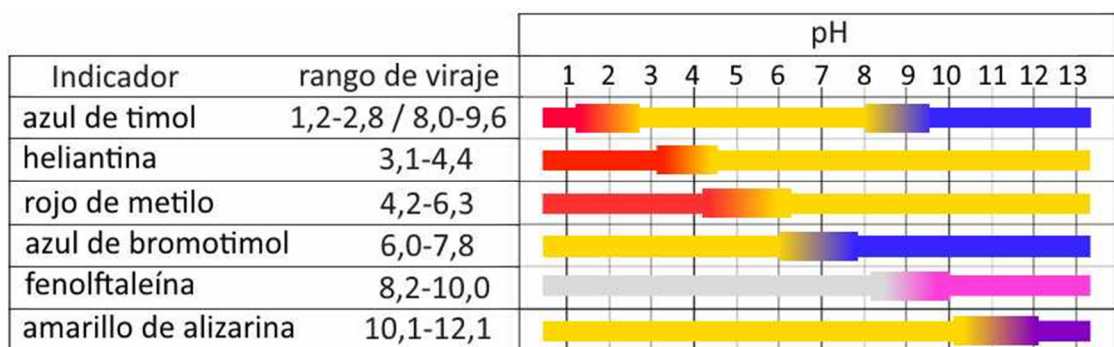


Figura 9.6. Indicadores ácido-base.

Se puede también aproximar el pH utilizando un solo indicador como en el caso de la antocianina del repollo colorado. Se arma una escala de coloración agregando esta sustancia a soluciones de diferentes pH conocidos. Agregando también el indicador a la solución incógnita, se puede aproximar el pH por comparación del color desarrollado en la misma con el color del indicador natural (Figura 9.7).

También se utilizan con frecuencia papeles indicadores que vienen acompañados en su envase por una escala de los colores que adquiere dicho indicador según el pH de la solución en la cual es embebido (Figura 9.8). El papel indicador se presenta, como muestra la Figura 9.7, en diferentes formatos; en tira de papel en rueda o en varillas individuales.

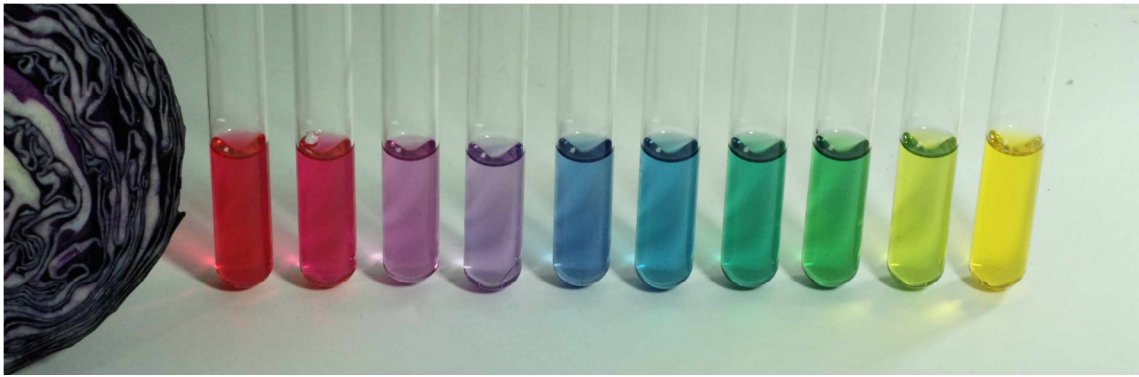


Figura 9.7. Escala de pH preparada con antocianina del repollo como sustancia indicadora.

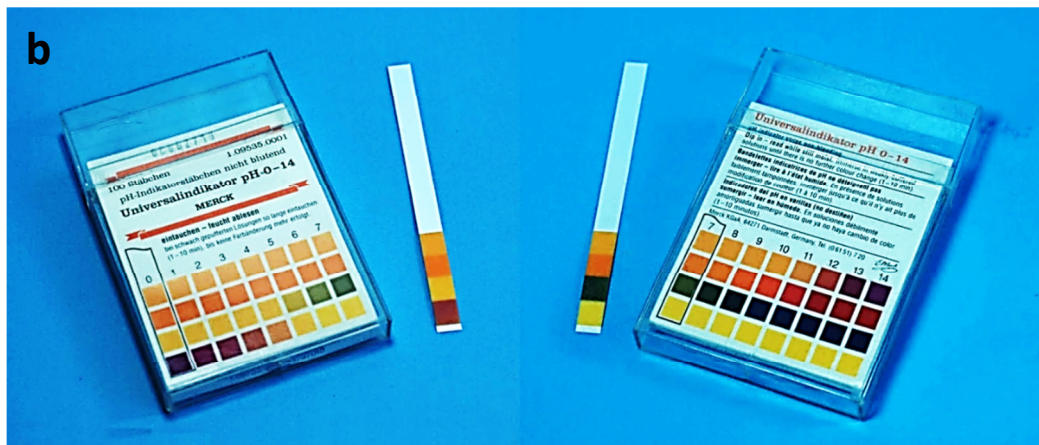


Figura 9.8. Tiras de papel indicador. a) Papel en rueda, b) varillas individuales: solución ácida (izquierda), solución alcalina (derecha).

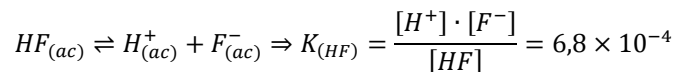
Una vez embebido el papel o la tira en la solución problema, se compara el color que adquiere con dicha escala y se acota el pH de la solución. El pH no va a ser exacto porque el color que adquieren los 4 cuadrados va a estar entre un pH y otro. En el caso de la Figura 9.8 de la izquierda la solución está entre pH 2 y 3, mientras que en la Figura 9.8 de la derecha el pH está entre 7 y 8.

Cálculo de la concentración inicial

Si hemos determinado el valor del pH de una solución de un ácido débil o una base débil es posible obtener el valor de la concentración inicial (C_0) de la solución del el electrolito débil a partir de esta determinación.

Sabiendo que el pH de una solución de HF a 25°C es 2,1. Calcule la concentración inicial de la solución del ácido.

Planteamos la ecuación de disociación y la respectiva constante de equilibrio:



Ahora contamos con el valor del pH por lo tanto de ahí podemos despejar la concentración de protones en equilibrio que tiene la solución que será igual a la concentración de ion fluoruro en equilibrio:

$$pH = 2,1 \Rightarrow [H_{(ac)}^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,1} = 7,94 \times 10^{-3} \Rightarrow x = [H_{(ac)}^+] = [F_{(ac)}^-] = 7,94 \times 10^{-3} M$$

	[HF]	[H ⁺]	[F ⁻]
Concentración inicial	C_0	0	0
Cambio	$-7,94 \times 10^{-3}$	$+7,94 \times 10^{-3}$	$+7,94 \times 10^{-3}$
Concentración en equilibrio	$C_0 - 7,94 \times 10^{-3}$	$7,94 \times 10^{-3}$	$7,94 \times 10^{-3}$

Las concentraciones se expresan en mol/l.

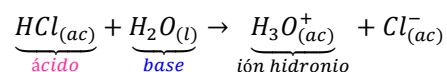
Reemplazando en la constante de equilibrio:

$$K_{(HF)} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = 6,8 \times 10^{-4} \Rightarrow 6,8 \times 10^{-4} = \frac{(7,94 \times 10^{-3})^2}{(C_0 - 7,94 \times 10^{-3})} \Rightarrow C_0$$

$$= \frac{(7,94 \times 10^{-3})^2}{6,8 \times 10^{-4}} + 7,94 \times 10^{-3} \Rightarrow \boxed{C_0 = 0,101M}$$

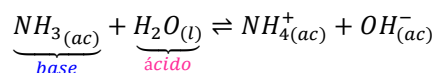
Teoría ácido-base de Brønsted y Lowry

Hasta ahora hemos trabajado con ácidos y base que responden a la definición ácido-base dada por Arrhenius. Sin embargo, la teoría propuesta por Arrhenius tiene varias limitaciones que no nos permiten continuar sin antes ampliar algunos conceptos. En 1923 los químicos Johannes Nicolaus Brønsted (Físicoquímico Danés, 1879-1947) y Thomas Martin Lowry (Químico Inglés, 1874-1936) desarrollaron una teoría ácido-base más amplia. En esta teoría se define un ácido como toda sustancia (molécula o ion) capaz de transferir un protón y base como toda sustancia (molécula o ion) capaz de aceptar un protón. De este modo una reacción ácido-base implica una transferencia de un ion H^+ desde un ácido a una base. Si analizamos nuevamente la ionización de un ácido fuerte como el HCl en agua tendremos la siguiente reacción de transferencia de protones:



El HCl actúa como un ácido según la definición de Brønsted-Lowry ya que dona un protón a una base que es el H_2O . El H_2O en este caso actúa como una base de Brønsted-Lowry aceptando el protón formando el ion hidronio (H_3O^+). El ion hidronio representa en forma más fehaciente cómo se encuentra el protón en solución acuosa.

Consideremos ahora qué sucede si tenemos una base disuelta en agua:



El amoníaco actúa como una base de Brønsted-Lowry ya que acepta un protón del agua que en este caso actúa como un ácido de Brønsted-Lowry.

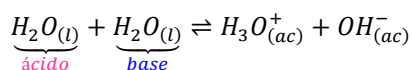
Podemos ver que siempre un ácido y una base actúan de forma conjunta, es decir, no puede existir una sustancia que actúe como ácido cediendo un protón sin que al mismo tiempo no exista una sustancia que actúe como base aceptando un protón.

Podemos ampliar la definición de un ácido y una base de Brønsted-Lowry diciendo que para que una sustancia sea considerada un ácido de Brønsted-Lowry debe tener al menos un protón ionizable. Mientras que para que una sustancia sea considerada como una base de Brønsted-Lowry debe tener al menos un par de electrones libres que puedan interactuar con el ion H^+ .

Aquellas sustancias que tienen ambas cosas (al menos un protón removible y un par de electrones libres) pueden actuar como ácidos o bases y se denominan anfóteras. Este tipo de sustancias se comportan como ácidos de Brønsted-Lowry cuando se encuentran con sustancias menos ácidas que ellas y se comportan como bases si se enfrentan a sustancias más ácidas que ellas.

Como vimos el agua es una sustancia anfótera, frente al NH_3 actúa como ácido y frente al HCl actúa como base. Otros ejemplos de sustancias anfóteras serían: HCO_3^- , HSO_4^- , etc.

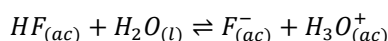
Luego de analizados estos conceptos podemos volver a pensar la autoionización del agua como una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry entre dos moléculas de agua, una actuará como ácido y la otra como base:



$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} = K_w (\text{producto iónico del agua})$$

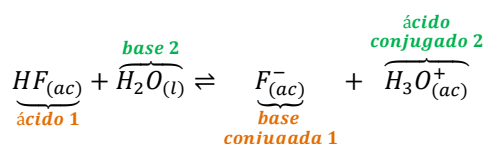
Ácidos y bases conjugados

Si analizamos atentamente cualquiera de las reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry que hemos escrito hasta ahora, podremos observar que en cualquiera de los dos sentidos en los que se mire la reacción (reacción directa o reacción inversa) encontraremos una transferencia de protones. Por ejemplo consideremos la reacción del HF con agua:

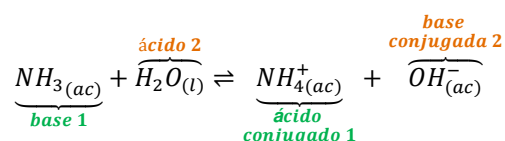


En la reacción el HF le dona un protón al H_2O por lo tanto el HF es el ácido de Brønsted-Lowry, mientras que el H_2O es la base de Brønsted-Lowry. Si analizamos ahora la reacción inversa, el F^- actúa como base de Brønsted-Lowry aceptando un protón donado por el hidronio (H_3O^+) que se comporta como ácido de Brønsted-Lowry.

Cuando el HF dona un protón forma el anión F^- que puede actuar como base. Del mismo modo el H_2O al aceptar un protón actuando como base forma el ion H_3O^+ que puede actuar como ácido. El ácido HF y la base F^- se conocen como **pares ácido-base conjugados**. Del mismo modo H_2O y H_3O^+ son pares ácido-base conjugados. Todos los ácidos de Brønsted-Lowry tienen una base conjugada y viceversa. En una reacción ácido-base podemos identificar siempre dos pares de pares ácido-base conjugados. En el ejemplo anterior:



Si analizamos ahora la reacción del amoníaco con agua:



En la reacción el $NH_3_{(ac)}$ (base) acepta un protón del H_2O (ácido). La base $NH_3_{(ac)}$ y el ácido $NH_4^+_{(ac)}$ son pares ácido-base conjugados. Del mismo modo H_2O y OH^- son pares ácido-base conjugados.

Fuerza de ácidos y bases

En el comienzo del capítulo vimos que había algunos ácidos y bases que clasificamos como fuertes que se encuentran completamente disociadas en solución acuosa y otros que clasifica-

mos como débiles que se encuentran sólo parcialmente disociadas. Si revisamos estos conceptos en términos de Brønsted-Lowry podemos decir que hay algunos ácidos que son mejores dadores de protones y algunas bases que son mejores aceptores de protones que otras. Cuanto más fácilmente un ácido cede un protón (es un ácido más fuerte) su base conjugada aceptará un protón con menor facilidad (es una base más débil). Del mismo modo, cuanto más fácilmente una base acepta un protón (es una base fuerte) su ácido conjugado cederá un protón con menor facilidad (es un ácido más débil). En resumen, mientras más fuerte sea un ácido, más débil será su base conjugada y viceversa. El mismo análisis vale para las bases, mientras más fuerte sea una base más débil será su ácido conjugado y viceversa.

Si comparamos el comportamiento de ácidos y bases frente al agua encontramos que:

- Un ácido fuerte cede completamente sus protones al agua, no quedan moléculas de ácido sin disociar, es decir, su base conjugada es muy débil y por lo tanto su tendencia a aceptar un protón es prácticamente despreciable.
- Un ácido débil se disocia sólo parcialmente en solución acuosa, queda una cantidad de moléculas de ácido sin disociar y por lo tanto existen en equilibrio el ácido débil y su base conjugada. La base conjugada de un ácido débil tiende a aceptar un protón del agua para volver a formar el ácido conjugado.

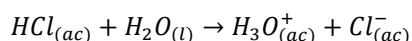
Los iones H_3O^+ y OH^- son los ácidos y bases más fuertes que pueden existir en agua, si tenemos un ácido más fuerte que el agua éste cederá su protón al agua para dar H_3O^+ y la base conjugada del ácido. Si tenemos una base más fuerte que el agua entonces ésta aceptará un protón del agua para dar OH^- y el ácido conjugado de la base.

Esta situación cambia si cambiamos de solvente es por ello que algunos ácidos se comportaran como ácidos débiles en solución acuosa y como ácidos fuertes al cambiar de solvente. Igualmente en este capítulo consideraremos siempre como solvente al agua.

Consideramos antes que en las reacciones acido-base de Brønsted-Lowry existe una transferencia de protones (H^+) tanto en la reacción directa como en la reacción inversa.

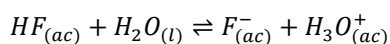
Veremos ahora hacia donde está desplazado el equilibrio. En toda reacción ácido-base se favorece la reacción que traslada el H^+ hacia la base más fuerte. Es decir, la reacción siempre se encuentra desplazada hacia las especies más débiles.

Analicemos el caso de un ácido fuerte:



En este caso el $H_2O_{(l)}$ es una base más fuerte que el $Cl^-_{(ac)}$ por lo tanto tomará el protón del ácido para formar el ion hidronio $H_3O^+_{(ac)}$. El $Cl^-_{(ac)}$ es una base muy débil por lo tanto su tendencia a aceptar un protón es prácticamente despreciable. Por lo tanto el ácido fuerte se encuentra completamente disociado y el equilibrio está desplazado hacia la formación de productos.

Analicemos el caso de un ácido débil:



En este caso como el $HF_{(ac)}$ es un ácido débil, su base conjugada $F^-_{(ac)}$ será una base más fuerte que el $H_2O_{(l)}$, por lo tanto tomará el protón del ion hidronio para formar el ácido

débil sin disociar. El equilibrio está desplazado hacia la formación de las especies más débiles, $HF_{(ac)}$ y $H_2O_{(l)}$.

A partir de los ejemplos analizados, podemos concluir entonces que:

En las reacciones ácido-base la transferencia del protón se realiza desde el ácido más fuerte a la base más fuerte para formar las especies débiles.

Teoría ácido-base de Lewis

Como vimos antes para que una sustancia sea considerada como una base de Brønsted-Lowry debe tener al menos un par de electrones libres que puedan interactuar con el ion H^+ que cede un ácido.

Lewis propuso una teoría ácido base que define un ácido y una base teniendo en cuenta el par electrónico compartido por ambas sustancias.

Un ácido se define como molécula aceptora de un par de electrones y una base como una molécula que dona un par de electrones libres (Figura 9.9). Todas las bases de Brønsted-Lowry cumplen con la definición de base de Lewis. Sin embargo, con esta teoría se engloban a muchas sustancias en la definición de ácido que no están incluidas en la definición de ácido de Brønsted-Lowry, es decir, incluye a las sustancias ácidas que no contienen iones hidrógeno. Esta teoría no involucra a los iones H^+ ni al solvente.

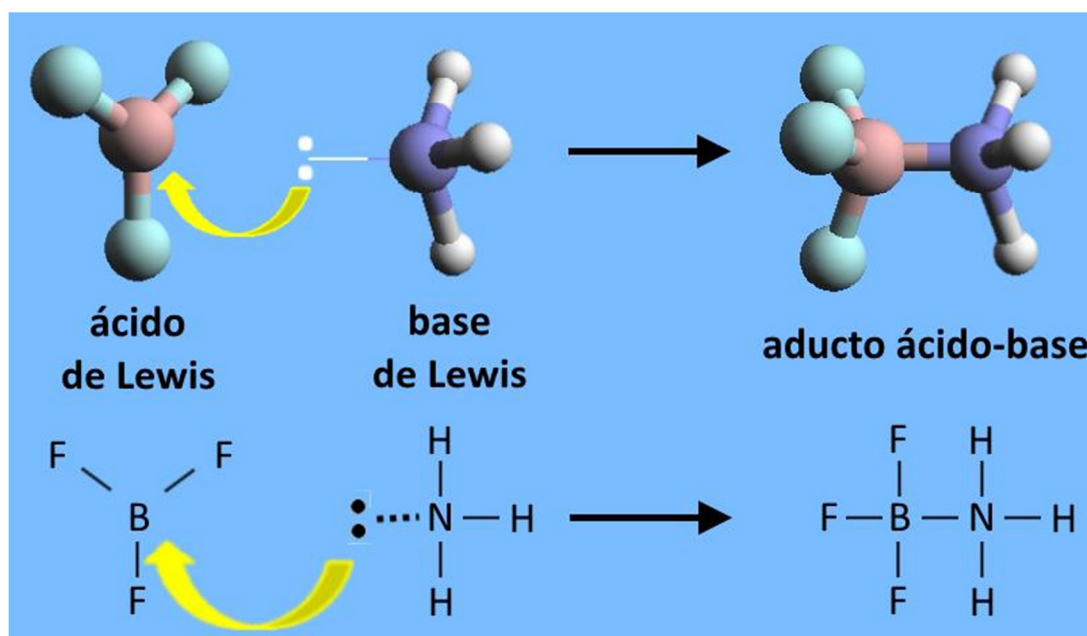


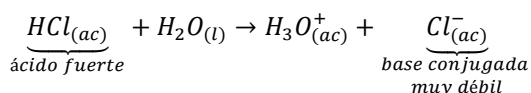
Figura 9.9. Formación de un compuesto a partir de un ácido y una base de Lewis.

Propiedades acido-base de las soluciones salinas

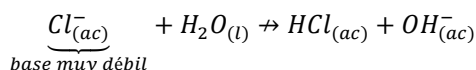
Las soluciones acuosas de sustancias como las sales nos enfrentan a una situación distinta a la estudiada con las soluciones de ácidos y bases. Dado que las sales al disociarse no generan protones ni oxhidrilos (exceptuando por ahora a las sales hidrogenadas y a las básicas) podría esperarse que las soluciones acuosas de las mismas fueran neutras. Sin embargo, las soluciones de cianuros (CN^-) son básicas mientras que las sales férricas (Fe^{3+}) son ácidas. Por lo tanto, en las soluciones acuosas de estas sales ocurre algún proceso que es el responsable del pH final del sistema.

El término **hidrólisis** se utiliza para describir el fenómeno en el que una sustancia reacciona con el agua provocando la ruptura de ésta en H^+ y OH^- , e incorporando uno de estos iones a la especie que provoca la hidrólisis. El otro ión permanece libre, con lo cual el medio (originalmente neutro) se modifica pasando a ser ácido si quedan libres H^+ o alcalino si quedan libres OH^- .

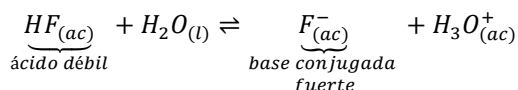
Analicemos nuevamente la disociación de un ácido fuerte y un ácido débil en términos de la teoría de Brønsted-Lowry:



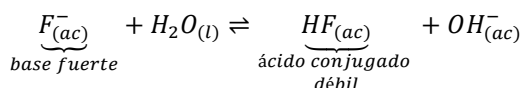
En este caso el $\text{HCl}_{(ac)}$ es un ácido fuerte, su base conjugada $\text{Cl}_{(ac)}^-$ es una base muy débil por lo tanto su tendencia a aceptar un protón es prácticamente despreciable. Por lo tanto si disolvemos una sal que contenga al ion $\text{Cl}_{(ac)}^-$ como anión no se produce la reacción con el agua, es decir, la reacción de hidrólisis:



Si analizamos al ácido débil $\text{HF}_{(ac)}$:



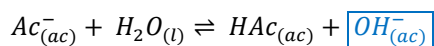
En este caso el HF es un ácido débil, su base conjugada el ión $\text{F}_{(ac)}^-$ es una base más fuerte que el $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Por lo tanto si disolvemos una sal que contenga al ion $\text{F}_{(ac)}^-$ como anión éste reaccionará con el agua para formar el ácido débil HF dejando libre OH^- lo que provocará un aumento en el pH de la solución.



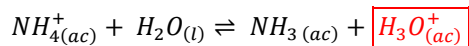
Las reacciones de hidrólisis son reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry y por lo tanto se desplazan en el sentido de la formación de las sustancias más débiles.

En resumen:

Si el ión que se hidroliza es el anión de la sal, éste actuará como base, se unirá al H^+ del agua para dar el ácido no disociado débil ($\text{HAc}_{(ac)}$) y dejará libres $\text{OH}_{(ac)}^-$. De este modo se producirá un aumento del pH de la solución:



Si el ión que se hidroliza es el catión de la sal (NH_4^+), éste interaccionará con el agua generando su base conjugada débil (NH_3) e iones hidronio (H_3O^+) en la solución. De este modo se producirá una disminución del pH de la solución.



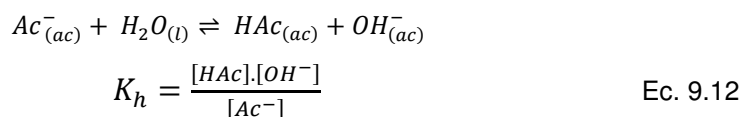
De este modo, los cationes Na^+ , K^+ y Ca^{2+} no reaccionan con el agua pues son ácidos débiles, es decir sus bases conjugadas son bases fuertes. Asimismo aniones tales como Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- tampoco reaccionan con el agua ya que son bases muy débiles, es decir sus ácidos conjugados son ácidos fuertes.

Constante de hidrólisis

Analicemos lo que le sucede a la sal acetato de sodio ($NaAc$) cuando se disuelve en agua. Como es un electrolito fuerte se disociará completamente en la solución:



El ion Na^+ viene de la base fuerte $NaOH$ por lo tanto es un ácido muy débil que no reacciona con el agua. El ión acetato (Ac^-) es la base conjugada de un ácido débil (HAc), entonces es una base más fuerte que el $H_2O_{(l)}$. De este modo el $H_2O_{(l)}$ se comporta como ácido cediendo un protón y el Ac^- se comporta como una base aceptando ese protón. Como se establece un equilibrio entre las especies es posible escribir para la reacción de hidrólisis una constante de equilibrio:

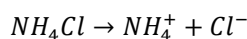


K_h , se denomina constante de hidrólisis y su valor se puede obtener relacionando otras dos constantes. Si multiplicamos y dividimos la expresión obtenida para K_h por la concentración de protones H^+ entonces:

$$K_h = \frac{[HAc].[OH^-]}{[Ac^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{[HAc]}{\underbrace{[Ac^-].[H^+]}}_{1/K_{HAc}} \times \overbrace{[OH^-].[H^+]^{K_w}} = \frac{K_w}{K_{HAc}} \quad \text{Ec. 9.13}$$

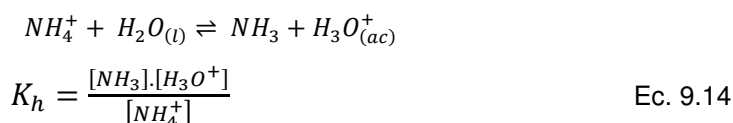
Como vimos antes, cuanto mayor sea el valor de la constante de disociación del ácido (*mayor* K_a), más fuerte será el ácido, más débil será su base conjugada y por lo tanto su hidrólisis será menor (*menor* K_h).

Si analizamos ahora lo que sucede al disolver la sal cloruro de amonio (NH_4Cl) en agua, tenemos:



El ion Cl^- viene del ácido fuerte HCl por lo tanto es una base muy débil que no reacciona con el agua. El ión amonio (NH_4^+) es el ácido conjugado de la base débil (NH_3), entonces se

comportará como un ácido cediendo su protón al $H_2O_{(l)}$ para formar la base débil de la cual proviene (NH_3). Como se establece un equilibrio entre las especies, es posible escribir para la reacción de hidrólisis una constante de equilibrio:



Si multiplicamos y dividimos la expresión obtenida para K_h por la concentración de oxidrilos $[OH^-]$ entonces:

$$K_h = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} \times \overbrace{[OH^-] \cdot [H^+]}^{K_w} = \frac{K_w}{K_{NH_4OH}} \quad \text{Ec. 9.15}$$

Cuanto mayor sea el valor de la constante de disociación de la base débil (*mayor* K_b), más fuerte será la base, más débil será su ácido conjugada y por lo tanto su hidrólisis será menor (*menor* K_h).

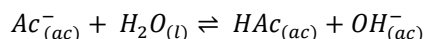
Aclaración!: Consideraremos equivalente a la base débil $NH_{3(ac)}$ escrita de esta forma o bien escrita como $NH_4OH_{(ac)}$, ambas representan a la misma sustancia y por lo tanto tienen asociada la misma constante de disociación K_b .

Grado de hidrólisis

Otra forma de cuantificar la hidrólisis es a través del grado de hidrólisis (α_h) o del porcentaje de hidrólisis ($\% \alpha_h$). El grado de hidrólisis es la fracción de la sal que se ha hidrolizado. Ambos parámetros se definen de un modo equivalente al que vimos para el grado de disociación y % de disociación de ácidos y bases débiles.

$$\left(\alpha_h = \frac{N^\circ \text{ moles de ión hidrolizado}}{N^\circ \text{ moles de ión hidrolizado} + N^\circ \text{ moles de ión no hidrolizado}} \right) \Rightarrow \% \alpha_h = 100 \times \alpha_h$$

Analicemos el ejemplo de la hidrólisis del ión acetato:



Podemos relacionar el número de moles de ión hidrolizado con la concentración de los productos de la hidrólisis $HAc_{(ac)}$ y $OH_{(ac)}^-$ y la suma de los moles de ion hidrolizado y no hidrolizado con la concentración inicial del ión $Ac_{(ac)}^-(C_0)$. De este modo obtenemos:

$$\alpha_h = \frac{[OH^-]}{C_0} = \frac{[HAc]}{C_0} \Rightarrow \% \alpha_h = 100 \times \frac{[HAc]}{C_0}$$

Ejemplo de cálculo

Calcule la concentración de todas las especies presentes y el pH de una solución de NaF 0,1M.

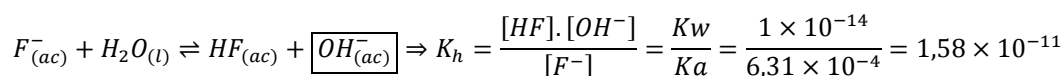
En primer lugar disociamos completamente la sal NaF por ser un electrolito fuerte:



De acuerdo a la estequiometria de la reacción la concentración de Na^+ y F^- es igual a la concentración inicial de la sal ($C_0=0,1M$).

El ion Na^+ es un ácido muy débil ya que viene de una base fuerte por lo tanto no reacciona con el agua.

El ion $F^-_{(ac)}$ es una base más fuerte que el $H_2O_{(l)}$, reaccionará con el agua para formar el ácido débil HF dejando libre OH^- lo que provocará un aumento en el pH de la solución:



Poniendo los datos en una tabla:

	$[F^-]$	$[HF]$	$[OH^-]$
Concentración inicial	0,1	0	0
Cambio	-x	+x	+x
Concentración en equilibrio	0,1-x	x	x

Las concentraciones se expresan en mol/l.

Reemplazando en la constante de equilibrio, que es la de hidrólisis:

$$K_h = \frac{[HF] \cdot [OH^-]}{[F^-]} = 1,58 \times 10^{-11} \Rightarrow 1,58 \times 10^{-11} = \frac{(x)^2}{(0,1 - x)}$$

De este modo nos queda para resolver una ecuación cuadrática en x . El ión $F^-_{(ac)}$ es una base más fuerte que el agua, sin embargo, no deja de ser una base débil por lo tanto podemos aplicar la aproximación $(C_0 - x) \cong C_0$ en este caso $(0,1 - x) \cong 0,1$, que simplifica los cálculos matemáticos.

$$1,58 \times 10^{-11} = \frac{(x)^2}{(0,1 - x)} \Rightarrow 1,58 \times 10^{-11} \cong \frac{(x)^2}{(0,1)} \Rightarrow x = \sqrt{1,58 \times 10^{-11} \times 0,1} = 1,26 \times 10^{-6}$$

De este modo, las concentraciones de todas las especies presentes en la solución son:

$$\begin{aligned}x &= [OH^-] = [F^-] = \mathbf{1,26 \times 10^{-6} M} \\[HF] &= 0,1 - 1,26 \times 10^{-6} \Rightarrow [HF] = \mathbf{0,099998 M} \\[Na^+] &= \mathbf{0,1 M}\end{aligned}$$

Con la concentración de $[OH^-]$ podemos calcular la concentración de protones en equilibrio a partir del producto iónico del agua:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+] \cdot [1,26 \times 10^{-6}] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = \mathbf{7,94 \times 10^{-9} M}$$

A partir de la concentración de $[H^+]$ podemos calcular el pH de la solución:

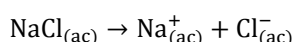
$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow \mathbf{pH = 8,1}$$

Relación entre el tipo de sal y el pH de la solución salina

De acuerdo con lo dicho, podemos clasificar a las sales en cuatro tipos, según el anión y catión que tengan.

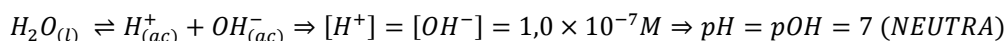
Sales donde no hidroliza catión ni anión

El $\text{NaCl}_{(ac)}$ por ejemplo, se disocia completamente en solución acuosa:



El ion Cl^- viene del ácido fuerte HCl por lo tanto es una base muy débil no reacciona con el agua. El ión Na^+ viene de la base fuerte NaOH por lo tanto es un ácido muy débil no reacciona con el agua.

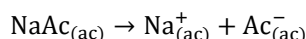
En consecuencia la concentración de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en la solución de NaCl está dada por la autoionización del agua:



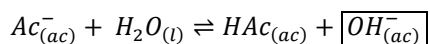
La solución es NEUTRA.

Sales donde hidroliza solamente el anión

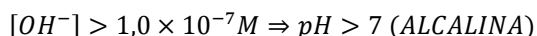
El $\text{NaAc}_{(ac)}$ por ejemplo, se disocia completamente en solución acuosa:



El ion Na^+ viene de la base fuerte NaOH por lo tanto es un ácido muy débil no reacciona con el agua. En cambio el $\text{Ac}_{(ac)}^-$ es una base más fuerte que el $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ por lo tanto se unirá al H^+ para formar el ácido débil $\text{HAc}_{(ac)}$ dejando libre OH^-



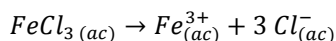
Se puede concluir que las soluciones donde solo hidroliza el anión son ALCALINAS.



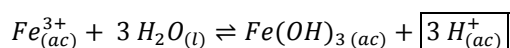
En realidad, a la concentración de protones y oxidrilos provenientes de la autoionización del agua se le incorpora los oxidrilos generados en esta reacción de hidrólisis, por lo que la concentración de OH^- es mayor que la de H^+ .

Sales donde hidroliza solamente el catión

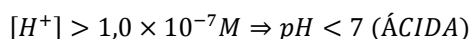
Por ejemplo, la disociación del $\text{FeCl}_3_{(ac)}$ puede representarse como:



El ion Cl^- viene del ácido fuerte HCl por lo tanto es una base muy débil no reacciona con el agua. Los iones Fe^{3+} lo hacen según la reacción:



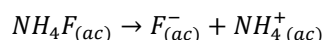
Se puede concluir que las soluciones donde solo hidroliza el catión son ÁCIDAS.



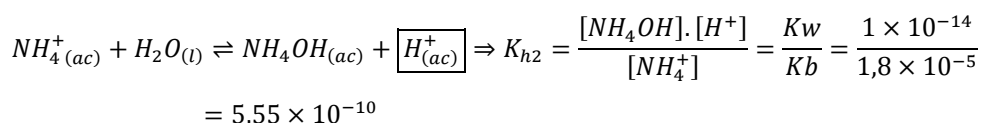
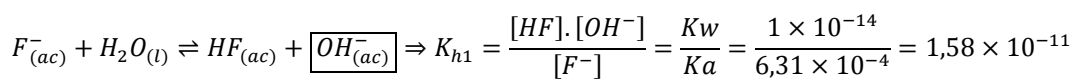
Sales donde hidroliza el catión y el anión

El pH de la solución que contenga este tipo de sales puede ser NEUTRO, ÁCIDO o BÁSICO. Dependerá en cada caso de la fuerza del ácido y de la base.

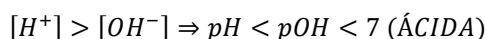
Por ejemplo el $NH_4F_{(ac)}$ se disocia completamente en solución acuosa:



El $F_{(ac)}^-$ es una base más fuerte que el $H_2O_{(l)}$ por lo tanto se unirá al H^+ para formar el ácido débil $HF_{(ac)}$ dejando libre OH^- . El $NH_4^+_{(ac)}$ es el ácido conjugado de la base débil (NH_3), entonces se comportará como un ácido fuerte cediendo su protón al $H_2O_{(l)}$ para formar la base débil de la cual proviene (NH_3).



En estos casos donde hidrolizan tanto el catión como el anión, el medio viene dado por el equilibrio de hidrólisis que se encuentre más desplazado hacia la formación de los productos de hidrólisis, es decir, el equilibrio que tenga la constante de hidrólisis más grande. En el ejemplo analizado vemos que $K_{h2} > K_{h1}$ por lo tanto la hidrólisis de $NH_4^+_{(ac)}$ ocurrirá en mayor medida que la hidrólisis de $F_{(ac)}^-$. Por lo tanto:



En el caso de que ambas constantes de hidrólisis sean iguales el medio sería neutro. Se forma la misma cantidad de H^+ en la hidrólisis del catión como de OH^- en la hidrólisis del anión.

Sales provenientes de ácidos polipróticos

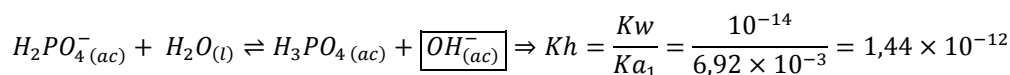
Las sales que están formadas por aniones provenientes de ácidos polipróticos resultan un ejemplo interesante para estudiar y lo realizaremos con un ejemplo de interés agronómico.

El fósforo que las plantas requieren para su desarrollo es absorbido desde el suelo bajo las formas denominadas "fosfato primario" ($H_2PO_4^-_{(ac)}$) y "fosfato secundario" ($HPO_4^{2-}_{(ac)}$). La disponibilidad de estos iones depende de varios factores y en particular del pH del suelo. Los mayores resultados en la nutrición fosfórica se logran para valores de pH entre 6-7.

Los fosfatos primarios en solución tienen reacción débilmente ácida (pH aproximado a 5), porque las propiedades ácidas del ion $H_2PO_4^-_{(ac)}$ predominan sobre las básicas, o sea que la disociación del ión prevalece sobre la hidrólisis. Los valores de las K_{eq} de los procesos que se producen nos explican este comportamiento.

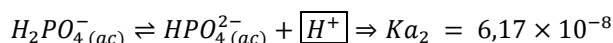
En solución acuosa el ion $H_2PO_4^-_{(ac)}$ reacciona según los siguientes equilibrios:

1) Hidrólisis del anión $H_2PO_4^-_{(ac)}$

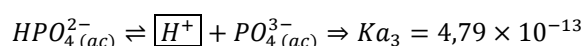


Notar que para el cálculo de K_h se divide por K_{a_1} debido a que corresponde a la reacción de disociación en que participan las mismas dos especies ($H_2PO_4^-$ y H_3PO_4) involucradas en la hidrólisis.

2) Disociación del anión $H_2PO_4^-$ que ocurre porque todavía tiene H^+ removibles, entonces puede disociarse según la siguiente ecuación:



3) Disociación del anión HPO_4^{2-} que ocurre para remover el único ion H^+ según la siguiente ecuación:

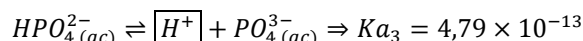


Como puede apreciarse $K_{a_2} > K_h$. Por lo tanto, la segunda reacción es la que está más desplazada hacia los productos determinando que el medio de la solución sea ácido.

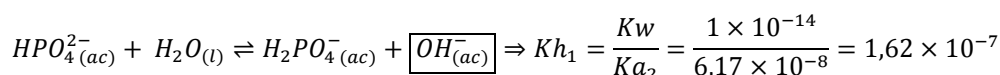
Muchas veces la tercera ecuación no suele escribirse porque si bien existe ese equilibrio, como podemos ver el valor de su constante es tan pequeño que podemos considerar que prácticamente no ocurre.

Por otra parte, los fosfatos secundarios solubles dan soluciones alcalinas (pH aproximado a 10) puesto que las propiedades básicas del ion HPO_4^{2-} son mucho más fuertes que las ácidas, por lo tanto la hidrólisis predomina sobre la disociación:

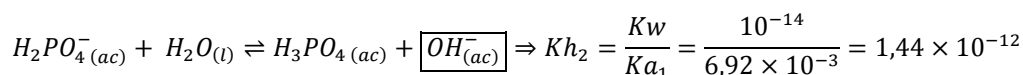
1) Disociación del anión HPO_4^{2-} ya que tiene un H^+ removible:



2) Hidrólisis del anión HPO_4^{2-}



3) Hidrólisis del anión $H_2PO_4^-$



Como puede apreciarse $K_{h_1} > K_{a_3}$. Por lo tanto, la segunda reacción es la que está más desplazada hacia los productos determinando que el medio de la solución sea alcalino.

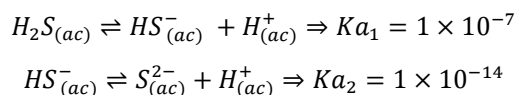
Al igual que en el caso anterior la tercer reacción tiene una constante tan baja que permite no tener en cuenta el correspondiente equilibrio.

El comportamiento que encontramos para los fosfatos primarios y secundarios es característico de las sales hidrogenadas. Por ejemplo: $NaHCO_3$, KHS , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 .

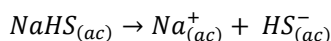
Resulta evidente que el pH de las soluciones de este tipo de sales depende directamente del equilibrio que predomine.

Ejemplo

Indicar el medio de reacción de una solución de $NaHS$, sabiendo que las constantes de disociación para el H_2S son:

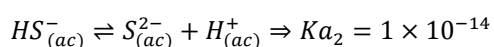


En primer lugar planteamos la disociación de la sal:

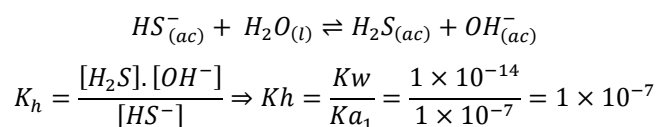


Hemos visto que el catión Na^+ , por provenir de una base fuerte no hidroliza. El anión $(HS)^-$, por otra parte, puede sufrir *dos tipos de procesos*:

1) Disociación



2) Hidrólisis



Comparando ambos procesos resulta que $Kh > Ka_2$. En consecuencia predomina el equilibrio de hidrólisis, la solución es alcalina ($pH > 7$).

Hidrólisis de cationes metálicos en solución

Un hecho comprobable es que soluciones de sales que poseen igual anión pero distinto catión tienen diferente pH. Por ejemplo, las soluciones de $NaNO_3$, $Zn(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$ tienen pH 7, 5,5 y 3,5 respectivamente. Si el anión es el mismo, entonces la diferencia está en el catión.

Los cationes con protones ácidos como el NH_4^+ , liberan H^+ , y por ende bajan el pH. Los cationes hidratados en solución, como el Al^{3+} , bajan aún más el pH de la solución. Actúan primero asociándose fuertemente con el agua y haciendo que ésta libere H^+ . La atracción entre los pares de electrones libres del oxígeno y el metal provoca un desplazamiento de la densidad electrónica del agua, esto hace que el enlace O-H se haga más polar y por ende el agua más ácida (Figura 9.10). A mayor carga y menor tamaño del catión, como en el caso del Al^{3+} , mayor es la acidez.

Resulta importante tener en cuenta este fenómeno, ya que la presencia de Al^{3+} en suelos contribuye a la acidez del mismo. Además, al estar soluble en medio ácido, en grandes cantidades podría llegar a constituir un elemento tóxico para las plantas.

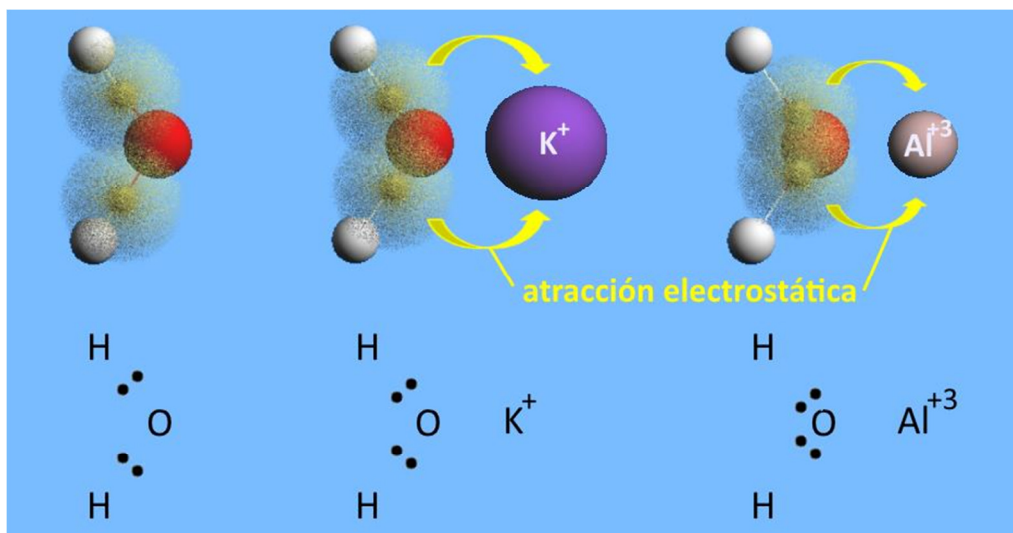


Figura 9.10. Mecanismo de hidrólisis del agua por parte de cationes metálicos.

Soluciones amortiguadoras (buffer o tampón)

Hasta ahora hemos analizado los equilibrios que tienen lugar en las soluciones que contienen un ácido débil (HA) o una base débil (BOH) y como calcular el pH de estas soluciones. Por otra parte hemos analizado también los equilibrios que tienen lugar en las soluciones que contienen la base conjugada del ácido débil (A^-) o el ácido conjugado de la base débil (B^+), es decir, en soluciones salinas.

Estudiaremos ahora qué es lo que ocurre con soluciones que contienen el par ácido-base conjugado en solución (HA/A^- ó BOH/B^+) donde cada especie es aportada por una sustancia diferente.

Este tipo de soluciones se denominan **soluciones reguladoras, tampones, amortiguadoras o buffer** ya que poseen la característica de resistir o amortiguar cambios drásticos de pH, que pudieran ser provocados por el agregado de un ácido o base fuertes. Como ya mencionamos están constituidas por un ácido débil y una sal que contienen el anión del ácido débil o por una base débil y una sal que contiene el catión de la base débil.

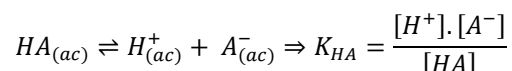
Las mezclas reguladoras desempeñan un importantísimo papel en los sistemas biológicos. Este tipo de soluciones están presentes en todos los sistemas vivos y son las que permiten mantener la viabilidad celular evitando los cambios en el pH que pudieran alterar el funcionamiento normal de los componentes celulares.

El suelo por otra parte contiene una mezcla compleja de especies que se encargan de regular los cambios en el pH. Debido a la capacidad reguladora que tiene el suelo, los ácidos que dejan en libertad las raíces de las plantas durante su nutrición no provocan una acidificación del mismo, lo que produciría consecuencias perjudiciales sobre los cultivos.

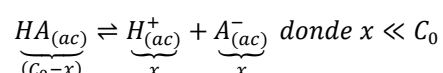
Esta resistencia al cambio de pH que tienen las soluciones reguladoras se denomina acción reguladora de la solución y a la intensidad de dicha acción “capacidad reguladora”.

¿Cómo funciona una solución reguladora?

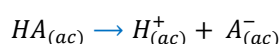
Para poder explicar su funcionamiento recordemos lo que ocurría en una solución que contiene disuelto un ácido débil (HA). Este ácido se disocia parcialmente estableciendo un equilibrio entre la forma disociada y no disociada:



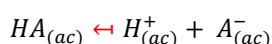
En el equilibrio las concentraciones de las especies serán:



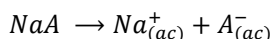
Si agregamos iones OH^- a esta solución el equilibrio puede desplazarse en el sentido de formar más H^+ de forma tal que se neutralicen los OH^- agregados. Este equilibrio cuenta con una cantidad de ácido: $[HA] = C_0 - x$



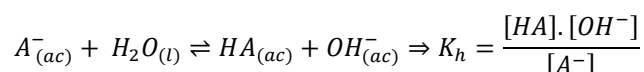
Si en cambio agregamos H^+ sobre la solución del ácido débil la capacidad de neutralizarlos se ve restringida ya que la concentración de base es muy baja: $[A^-] = x$



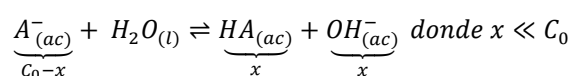
Pensemos ahora lo que ocurre cuando disolvemos una sal que contiene al anión del ácido débil anterior y un catión que no hidroliza: por ejemplo NaA . La sal se disocia completamente:



El anión sufrirá hidrólisis de manera que:



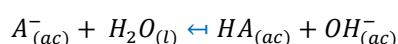
En el equilibrio las concentraciones de las especies serán:



Si agregamos iones H^+ a esta solución el equilibrio puede desplazarse en el sentido de formar más OH^- de forma tal que neutralicen los H^+ agregados. Este equilibrio cuenta con una cantidad de base: $[A^-] = C_0 - x$

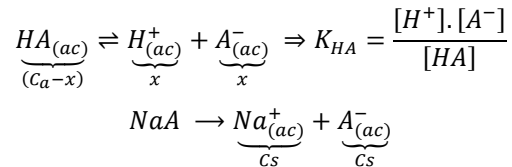


Si en cambio agregamos OH^- sobre la solución salina, la capacidad de neutralizarlos se ve restringida ya que la concentración de ácido es muy baja: $[HA] = x$



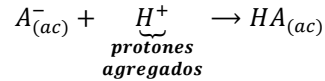
En una solución reguladora tenemos ambas especies en la misma solución de forma tal que esta solución podrá neutralizar tanto el agregado de H^+ como de OH^- .

En la solución buffer encontramos:



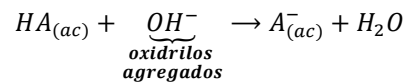
En el equilibrio tendremos las siguientes concentraciones: $[HA] \cong C_a - x$ y $[A^-] \cong C_s + x$.

Si agregamos H^+ a la solución buffer, la base presente en la solución (A^-) reaccionará con los H^+ agregados de manera de consumirlos evitando de este modo que el pH disminuya.



Esta reacción produce una disminución en la concentración de $[A^-]$ y un aumento en la concentración de la especie $[HA]$. Si este cambio es pequeño el cambio en el pH también lo será.

Si agregamos OH^- el componente ácido de la mezcla buffer (HA) reaccionará con los OH^- de manera de consumirlos evitando que el pH de la solución aumente.

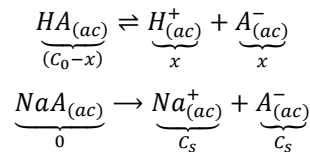


Esta reacción produce una disminución en la concentración de $[HA]$ y un aumento en la concentración de la especie $[A^-]$. Si este cambio es pequeño el cambio en el pH también lo será.

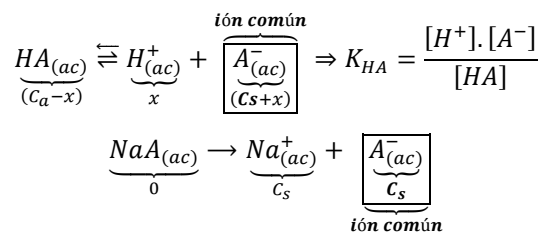
Es razonable pensar que el buffer funciona dentro de un rango de pH , es decir si agregamos una cantidad excesiva de H^+ u OH^- entonces el buffer perderá su capacidad reguladora.

Cálculo del pH de una solución reguladora

Analicemos nuevamente los equilibrios presentes en el buffer. En el equilibrio el ácido estará parcialmente disociado mientras que la sal estará completamente disociada:



La presencia de iones $A^-_{(ac)}$ que aparecen en la solución por disociación de la sal (NaA) reprime la disociación del ácido débil HA por el principio de Le Châtelier. Este efecto observado en la disociación del ácido débil se conoce como **efecto del ion común**:



Esto nos permite volver a analizar el equilibrio del ácido débil teniendo en cuenta que ahora la concentración inicial del ion $[A^-]$ es igual a la concentración de la sal (Cs). Si ubicamos los datos en una tabla:

	$[HA]$	$[H^+]$	$[A^-]$
Concentración inicial	Ca	0	Cs
Cambio	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en equilibrio	$Ca - x$	x	$Cs + x$

Las concentraciones se expresan en mol/l.

Reemplazando en la constante de equilibrio:

$$K_{HA} = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} = \frac{(x) \times (Cs + x)}{(Ca - x)}$$

Siempre podemos hacer las siguientes aproximaciones en las soluciones reguladoras:

1) Como $HA_{(ac)}$ es un ácido débil podemos suponer que la proporción de ácido disociado (x) será mucho menor que la concentración inicial (Ca) del ácido débil ($Ca \ll x \Rightarrow (Ca - x) \cong Ca$). Además la disociación del ácido débil se encuentra reprimida por el efecto del ión común, por lo tanto es aún más válido el hecho de despreciar x frente a Ca . Por lo tanto la concentración en equilibrio para HA es: $[HA] = Ca - x \Rightarrow [HA] \cong Ca$

2) Al despreciar la disociación del ácido débil ($HA_{(ac)}$) también estamos despreciando la formación de ion $A_{(ac)}^-$ entonces se cumple también que la cantidad de $A_{(ac)}^-$ que se genera por la disociación del ácido (x) es es mucho menor que la concentración inicial (Cs) del ion $A_{(ac)}^-$. ($Cs \ll x \Rightarrow (Cs - x) \cong Cs$). Por lo tanto la concentración en equilibrio para la especie $A_{(ac)}^-$ es: $[A^-] = Cs + x \Rightarrow [A^-] \cong Cs$

Reemplazando en la constante de equilibrio obtenemos una ecuación lineal en x:

$$K_{HA} = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \cong \frac{(x).(Cs)}{(Ca)}$$

3) Por otra parte, como $HA_{(ac)}$ y $A_{(ac)}^-$ están en el mismo volumen de solución final, ya que ambas especies forman parte de la misma solución, es equivalente utilizar las concentraciones molares o los moles de cada especie en equilibrio ya que el factor de volumen será equivalente para ambas especies y terminará por cancelarse:

$$K_{HA} = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \cong \frac{(x).(Cs)}{(Ca)} \cong \frac{(x).(moles\ s)/V_{sf}}{(moles\ a)/V_{sf}} = \frac{(x).(moles\ s)}{(moles\ a)}$$

Despejando la concentración de protones:

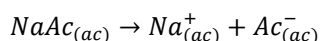
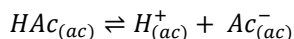
$$[H^+] = \frac{K_{HA} \cdot [HA]}{[A^-]} \cong \frac{K_{HA} \cdot (Ca)}{(Cs)} \cong \frac{K_{HA} \cdot (moles\ a)}{(moles\ s)}$$

Una vez obtenido el valor para la $[H^+]$ entonces podemos calcular el pH.

Analizando esta última ecuación podemos concluir que el pH de una solución buffer estará determinado por el valor la constante asociada al equilibrio que estemos analizando, en este caso (K_{HA}), y por la relación de las concentraciones de las especies que forman el par ácido-base conjugados, en este caso $[HA]/[A^-]$.

Ejemplo de cálculo

Calcular el pH de una solución formada por 250 ml de HAc 0,2M y 250 ml de $NaAc$ 0,3 M.



Calculando las concentraciones para ambas especies en la solución buffer obtenemos:

$$\text{moles de } Ac^- = \frac{250ml \times 0,3\text{moles}}{1000ml} = 0,075 \text{ moles} \Rightarrow Cs = \frac{0,075\text{moles} \times 1000ml_{buffer}}{500ml S_{buffer}} = 0,15M$$

$$\text{moles de } HAc = \frac{250ml \times 0,2\text{moles}}{1000ml} = 0,05 \text{ moles} \Rightarrow Ca = \frac{0,05 \text{ moles} \times 1000 ml S_{buffer}}{500 ml S_{buffer}} = 0,10M$$

	$[HAc]$	$[H^+]$	$[Ac^-]$
Concentración inicial	0,1		0,15
Cambio	-x	+x	+x
Concentración en equilibrio	0,1 - x	x	0,15 + x

Las concentraciones se expresan en mol/l.

Reemplazando en la constante de equilibrio del ácido:

$$K_{HAc} = \frac{[H^+]. [Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow 1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x). (0,15 + x)}{(0,10 - x)} \cong \frac{(x). (0,15)}{(0,10)}$$

$$x = \frac{1,8 \times 10^{-5}. (0,10)}{(0,15)} = 1,2 \times 10^{-5} \Rightarrow \boxed{[H^+] = 1,2 \times 10^{-5}M \Rightarrow pH = 4,921}$$

Si hacemos los cálculos utilizando los moles en lugar de las concentraciones molares de la solución buffer llegaremos al mismo resultado:

	<i>moles HAc</i>	<i>moles H⁺</i>	<i>moles Ac⁻</i>
moles iniciales	0,05		0,075
Cambio	-x	+x	+x
moles en equilibrio	0,05 - x	x	0,075 + x

Reemplazando en la constante de equilibrio del ácido:

$$K_{HAc} = \frac{[H^+] \times [Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow 1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x) \times (0,075 + x)}{(0,05 - x)} \cong \frac{(x) \times (0,075)}{(0,05)}$$

$$x = \frac{1,8 \times 10^{-5} \times (0,075)}{(0,05)} = 1,2 \times 10^{-5} \Rightarrow \boxed{[H^+] = 1,2 \times 10^{-5}M \Rightarrow pH = 4,921}$$

Capacidad buffer y rango de pH

La capacidad reguladora es la máxima cantidad de H^+ u OH^- que la solución buffer puede neutralizar antes de que comience a cambiar su pH apreciablemente. Esta capacidad está dada por la concentración del par ácido-base conjugado presente en la solución. Mientras mayor sea la concentración, mayor será la capacidad reguladora de la solución.

El rango de funcionamiento de un buffer, es el rango de pH alrededor del cual el buffer funciona en forma efectiva. Las soluciones buffers son más efectivas en la regulación del pH cuando las concentraciones del par ácido-base conjugado son iguales.

$$\text{Si } [HA] = [A^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_{HA} \cdot [HA]}{[A^-]} \Rightarrow [H^+] = K_{HA} \Rightarrow pH = pK_{HA}$$

En ese caso se verifica que $pH = pK$. Por lo tanto al preparar una solución reguladora se trata de elegir un par ácido/base conjugado cuyo pK esté en la zona de pH a regular.

Se toma por convención que para que una solución tenga capacidad reguladora la concentración del ácido y de la base del buffer no deben ser una diez veces mayor que la otra.

$$[H^+] = \frac{K_{HA} \cdot [HA]}{[A^-]}; \text{ (si } [HA] = 10 \cdot [A^-]) \Rightarrow [H^+] = 10 \times K_{HA}$$

$$[H^+] = \frac{K_{HA} \cdot [HA]}{[A^-]}; \text{ (si } [A^-] = 10 \cdot [HA]) \Rightarrow [H^+] = K_{HA}/10$$

El rango de amortiguación de pH de una solución buffer es:

$$pH = pK_a \pm 1$$

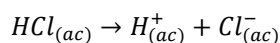
Ejemplo de cálculo

Calculemos cómo cambia el pH del agua al agregarle H^+ y OH^- , y como cambia el pH de un buffer frente al mismo agregado.

1) Variación del pH del agua por el agregado de una base/ácido fuerte.

A 500 ml de agua se le agregan 5 ml de HCl 0,1M. Calcular la variación de pH producida. Considerar el pH inicial del agua igual a 7.

El HCl es un ácido fuerte por lo tanto en solución acuosa estará completamente disociado:



Podemos considerar la concentración inicial de H^+ igual a la concentración inicial de HCl .

Si agregamos 5 ml de HCl 0,1M entonces los moles de H^+ agregados serán:

$$\text{moles de } H^+ = \frac{5 \text{ ml} \times 0,1 \text{ moles}}{1000 \text{ ml}} = 5 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Calculando la nueva concentración de protones en la solución diluida de HCl formada obtenemos:

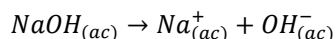
$$[H^+] = \frac{5 \times 10^{-4} \text{ moles} \times 1000 \text{ ml } S_{final}}{505 \text{ ml } S_{final}} = 9,90 \times 10^{-4} \frac{\text{moles}}{l} \Rightarrow pH = 3,10$$

La variación del pH es el módulo del valor obtenido para la diferencia entre pH_f y pH_i :

$$\Delta pH = |pH_f - pH_i| = |3,10 - 7,00| = 3,90$$

A 500 ml de agua se le agregan 5 ml de $NaOH$ 0,1M calcular la variación de pH producida.

El $NaOH$ es una base fuerte por lo tanto en solución acuosa estará completamente dissociado:



Podemos considerar la concentración inicial de OH^- igual a la concentración inicial de $NaOH$.

Si agregamos 5 ml de $NaOH$ 0,1M entonces los moles de OH^- agregados serán:

$$\text{moles de } OH^- = \frac{5 \text{ ml} \times 0,1 \text{ moles}}{1000 \text{ ml}} = 5 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Calculando la nueva concentración de oxidrilos en la solución diluida de $NaOH$ formada obtenemos:

$$[OH^-] = \frac{5 \times 10^{-4} \text{ moles} \times 1000 \text{ ml } S_{final}}{505 \text{ ml } S_{final}} = 9,90 \times 10^{-4} \frac{\text{moles}}{l} \Rightarrow pOH = 3,10 \Rightarrow pH = 10,9$$

La variación del pH es:

$$\Delta pH = |pH_f - pH_i| = |10,90 - 7,00| = 3,90$$

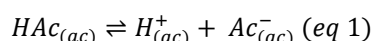
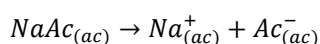
Como podemos observar, la variación de pH es muy grande, tanto en uno como en otro caso.

2) Variación del pH de la mezcla buffer por el agregado de una base/ácido fuerte

A 500 ml de la mezcla buffer anterior (una solución formada por 250 ml de HAc 0,2M y 250 ml de $NaAc$ 0,3 M), se le agregan 5 ml de HCl 0,1M. Calcular la variación de pH producida.

El pH inicial de la solución reguladora es 4,921.

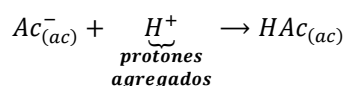
La solución está formada por:



Si agregamos 5 ml de HCl 0,1M entonces los moles de H^+ agregados serán:

$$\text{moles de } H^+ = \frac{5 \text{ ml} \times 0,1 \text{ moles}}{1000 \text{ ml}} = 5 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Estos moles de protones son consumidos por la base presente en la solución buffer ($Ac_{(ac)}^-$):



Es decir, el eq 1 se desplaza hacia la formación de HAc . De manera que la nueva cantidad de ácido del buffer luego del agregado de protones, es ahora igual a la cantidad inicial de HAc (0,05 moles) más los moles que se formaron por la reacción de Ac^- con H^+ (5×10^{-4} moles). La nueva cantidad de base del buffer es ahora igual a la cantidad inicial de Ac^- (0,075 moles) menos los moles que se consumieron por la reacción de Ac^- con H^+ (5×10^{-4} moles). Las nuevas cantidades iniciales se muestran en la tabla:

	moles HAc	moles H^+	moles Ac^-
Nuevos moles iniciales	$0,05 + 5 \times 10^{-4}$		$0,075 - 5 \times 10^{-4}$
Nuevos moles iniciales	0,0505		0,0745
Cambio	$-x$	$+x$	$+x$
Nuevos moles en equilibrio	$0,0505 - x$	x	$0,0745 + x$

Reemplazando estas nuevas cantidades de equilibrio en la constante de equilibrio del ácido aplicando las aproximaciones que se vieron anteriormente:

$$K_{HAc} = \frac{[H^+].[Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow 1,8 \times 10^{-5} \cong \frac{(x).(0,0745)}{(0,0505)} \Rightarrow x = \frac{1,8 \times 10^{-5} \cdot (0,0505)}{(0,0745)}$$

$$x = 1,220 \times 10^{-5} \Rightarrow \boxed{[H^+] = 1,2013 \times 10^{-5} M \Rightarrow pH = 4,913}$$

La variación del pH es:

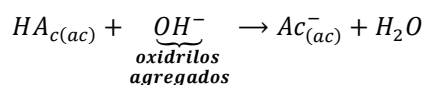
$$\Delta pH = |pH_f - pH_i| = |4,921 - 4,913| = 8 \times 10^{-3}$$

A 500 ml de la mezcla buffer se le agregan 5 ml de $NaOH$ 0,1M calcular la variación de pH producida.

Si agregamos 5 ml de $NaOH$ 0,1M entonces los moles de OH^- agregados serán:

$$\text{moles de } OH^- = \frac{5 \text{ ml} \times 0,1 \text{ moles}}{1000 \text{ ml}} = 5 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Estos moles de oxidrilos son consumidos por el ácido presente en la solución buffer (HAc):



Es decir, el eq 1 se desplaza hacia la formación de Ac^- . De manera que la nueva cantidad de ácido del buffer es ahora igual a la cantidad inicial de HAc (0,05 moles) menos los moles que se consumieron por la reacción de HAc con OH^- (5×10^{-4} moles). La nueva cantidad de base inicial es ahora igual a la cantidad inicial de Ac^- (0,075 moles) más los moles que se formaron por la reacción de HAc con OH^- (5×10^{-4} moles). Las nuevas cantidades iniciales se muestran en la tabla:

	<i>moles HAc</i>	<i>moles H⁺</i>	<i>moles Ac⁻</i>
Nuevos moles iniciales	$0,05 - 5 \times 10^{-4}$		$0,075 + 5 \times 10^{-4}$
Nuevos moles iniciales	0,0495		0,0755
Cambio	$-x$	$+x$	$+x$
Nuevos moles en equilibrio	$0,0495 - x$	x	$0,0755 + x$

Reemplazando estas nuevas cantidades de equilibrio en la constante de equilibrio del ácido aplicando las aproximaciones que se vieron anteriormente:

$$K_{HAc} = \frac{[H^+].[Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow 1,8 \times 10^{-5} \cong \frac{(x).(0,0755)}{(0,0495)} \Rightarrow x = \frac{1,8 \times 10^{-5} \cdot (0,0495)}{(0,0755)}$$

$$x = 1,180 \times 10^{-5} \Rightarrow \boxed{[H^+] = 1,180 \times 10^{-5} M \Rightarrow pH = 4,928}$$

La variación del pH es:

$$\Delta pH = |pH_f - pH_i| = |4,921 - 4,928| = 7 \times 10^{-3}$$

Aplicaciones de soluciones salinas y buffers en agronomía

Fertirriego

La fertirrigación es la aplicación de fertilizantes con el agua de riego. Tiene ventajas sobre otros métodos de fertilización ya que ahorra tiempo y mano de obra, la aplicación de fertilizantes es más precisa y uniforme, y la absorción de nutrientes por las raíces es mejor.

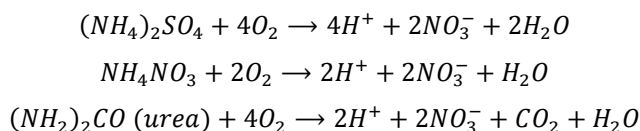
Los fertilizantes utilizados afectan el pH del agua de irrigación en la que se los disuelve. El valor óptimo de pH de la solución del suelo está entre 5,5 y 7,0. Como mencionamos previamente, si salimos de este rango de pH se producen efectos negativos sobre la biodisponibilidad de los nutrientes y se ve afectado el crecimiento normal del cultivo.

Al mezclar dos soluciones fertilizantes, pueden formarse precipitados. Esto se traduce en una menor biodisponibilidad de los nutrientes que forman el precipitado y en obstrucción de los aspersores. Para evitar este tipo de problemas se debe evitar la colocación de fertilizantes no compatibles en un mismo tanque de riego. Es por eso que en general hay más de un tanque de riego que contiene las soluciones nutritivas. Por ejemplo:

Tanque 1: fertilizantes sin calcio	Tanque 2: fertilizantes sin fosfatos/sulfatos
Sulfato de amonio	Nitrato de calcio/magnesio
Fosfato monoamónico	
Sulfato de potasio	

Fertilizantes nitrogenados y acidificación del suelo

Entre los fertilizantes nitrogenados de uso más frecuente se encuentran la urea, el nitrato de amonio y el sulfato de amonio. Durante el proceso de nitrificación del fertilizante ($NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$) se producen iones H^+ que acidifican el suelo. Los tres fertilizantes producen igual cantidad de N sin embargo, se producen más protones cuando se utiliza sulfato de amonio.



El sulfato y nitrato de amonio reaccionan con el oxígeno del aire participando de una reacción redox (las estudiaremos en el Capítulo 10) en la que el ion amonio se transforma en nitrato. Pero además las sales de amonio per se, se disocian totalmente generando iones NH_4^+ que hidrolizan liberando iones H^+ a la solución y acidificando el medio.

Biodisponibilidad del fósforo (P) con el pH del suelo

Al aplicar en el suelo un fertilizante que contiene fósforo, éste sufre una serie de reacciones complejas de adsorción y precipitación donde intervienen diversos factores como el tipo de fuente desde la cual se aplica el P, propiedades del suelo como el pH, entre otras; y condiciones ambientales que reducen la biodisponibilidad del P aplicado. Dependiendo del pH del suelo, las especies de fosfato que predominen serán diferentes, como se puede ver en la Figura 9.11. A medida que el pH disminuye van prevaleciendo las formas más protonadas.

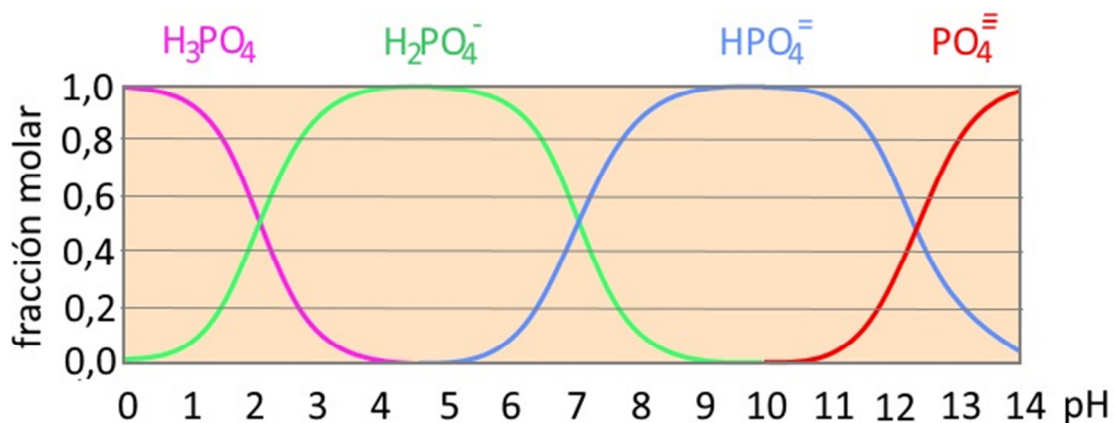


Figura 9.11. Forma biodisponible del fósforo en función del pH del suelo.

Dependiendo del tipo de fuente aplicada y del tipo de suelo (pH), el P soluble en forma de $Ca(H_2PO_4)_2$ o $Ca(HPO_4)$ reacciona con la fase sólida del suelo generando compuestos cada vez menos solubles. En suelos ácidos, forma compuestos insolubles con Al y Fe, mientras que en suelos neutros o alcalinos, se producen compuestos insolubles con Ca (Figura 9.12).

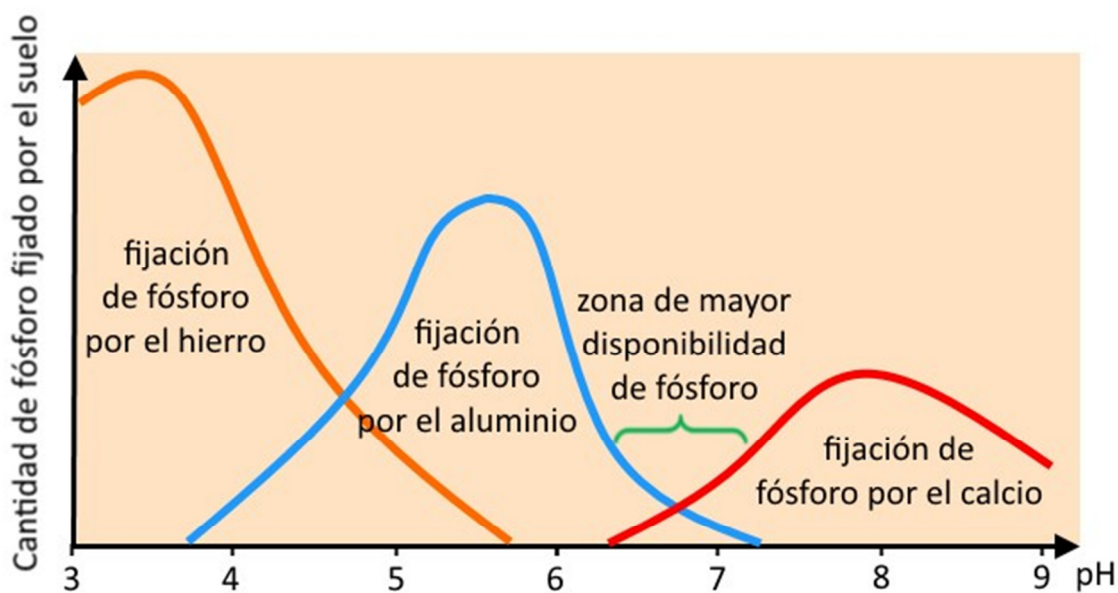


Figura 9.12. Fijación de fósforo en suelo según el pH.

En general se aplica junto con el fósforo un fertilizante que contenga nitrógeno en forma de amonio ya que esta forma química implica una ventaja agronómica, pues acidifica la rizosfera manteniendo el pH del suelo en la zona de máxima solubilidad de los fosfatos.

Como vimos anteriormente, la absorción del ion amonio implica la generación de iones H^+ . Esta acidificación de la rizósfera permite que el ion $H_2PO_4^-$, que es la forma con que la planta absorbe el P, permanezca disponible para la planta y no sea fijado por el suelo (Figura 9.11).

Hidroponía

Si bien la fertirrigación es un sistema de fertilización que se utiliza para la aplicación de fertilizantes en suelo, es el único método de fertilización utilizado en el cultivo sin suelo. El método utilizado para el cultivo de plantas sin utilizar suelo se denomina hidroponía. Los minerales que necesita la planta para su crecimiento y que normalmente extrae del suelo a través de las raíces son provistos a través de una solución nutritiva que contiene todos los elementos químicos esenciales para su desarrollo. Las soluciones que se emplean en hidroponía deben ser cuidadosamente adicionadas con soluciones reguladores de pH ya que al no usar suelo, no cuentan con el efecto amortiguador o buffer que brinda el mismo.

La solución nutritiva debe tener nutrientes que la planta utiliza en cantidades importantes (g/l), denominados macronutrientes, Nitrógeno (N), Fósforo (P), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg) y Azufre (S) y otros elementos denominados micronutrientes de los que se requieren pequeñas cantidades (mg/l) Hierro (Fe), Molibdeno (Mo), Boro (B), Zinc (Zn), Níquel (Ni) y Cobre (Cu).

En la solución nutritiva, el pH es uno de los parámetros importantes a controlar para mantener solubles a los nutrientes y que estos puedan ser tomados por las raíces. La mayoría de las especies cultivadas crecen en medios ligeramente ácidos, en un rango de pH de 5,8-6,5. Si el pH disminuye por debajo de 5,5, puede aumentar la concentración de los micronutrientes a valores que resultan tóxicos para la planta. Además pueden generarse problemas de disponibilidad del calcio y del magnesio. En cultivos hidropónicos, especialmente en sistemas cerrados, las raíces afectan el pH de la solución nutritiva.

CAPÍTULO 10

Reacciones Redox y Electroquímica

Reacciones Químicas de Óxido-Reducción o Redox

En un capítulo anterior hemos visto que en la naturaleza las sustancias químicas se combinan para transformarse en otras sustancias diferentes. Algunas reacciones como la oxidación de un clavo de hierro que está a la intemperie, la combustión del carbón cuando lo encendemos para cocinar a la parrilla, la producción de amoníaco que se utiliza como fertilizante, entre tantas otras muchas, constituyen reacciones químicas de óxido-reducción.

En este tipo de reacciones se produce una transferencia de electrones de un átomo de una de las sustancias que participan de la reacción a otro átomo de otra sustancia reaccionante, modificando ambos átomos su estado de oxidación. Un átomo gana electrones disminuyendo su estado de oxidación, mientras que el otro pierde electrones aumentando dicho estado. Por lo tanto, queda claro que para comprender las reacciones de óxido-reducción debemos primero entender o aprender a identificar los estados de oxidación de todos los elementos en todos los compuestos para asignarles un número de oxidación que los represente. A continuación se listan las diferentes definiciones y reglas para asignar dichos estados.

Estado de oxidación

El estado de oxidación representa el número de electrones “ganados o perdidos” respecto del átomo neutro, por un elemento cuando se combina con otros elementos para formar parte de un compuesto. Es un número (positivo, cero o negativo) que surge de la asignación teórica, a través de reglas convencionales, de los electrones que forman los enlaces.

Los electrones de un enlace se asignan al elemento más electronegativo; si los dos elementos tuvieran igual electronegatividad, se reparten por partes iguales. Los electrones no compartidos se asignan directamente al elemento. Así el estado de oxidación se obtiene a partir de:

$$N^{\circ} \text{ oxidación} = N^{\circ} e^{-} \text{ del elemento en estado libre} - N^{\circ} e^{-} \text{ asignados al elemento cuando está combinado}$$

El N° de electrones asignados al elemento cuando está combinado viene dado por: 1) el número de electrones originales del elemento más la cantidad de electrones asignados por otro elemento menos electronegativo ó 2) el número de electrones originales del elemento menos los electrones cedidos por a un elemento más electronegativo.

Si al átomo combinado le corresponden menos electrones que en estado libre, tendrá número de oxidación positivo; si le corresponden más electrones que en el estado libre tendrá número de oxidación negativo. Si coinciden ambos números (en estado libre y totales) el estado de oxidación es cero. Se ejemplifica con los átomos de S e H de la molécula de H₂S:



Los electrones se asignan al S por ser más electronegativo, por lo que ahora cuenta con 8 electrones, mientras que el H al ser más electropositivo queda sin electrones, como se especifica en la Tabla 10.1:

Tabla 10.1. Asignación de electrones en los átomos.

	S	H
N° de electrones en estado libre	6	1
N° de electrones totales	8	0
N° de oxidación	-2	+1

Como la molécula presenta uniones covalentes, no hay pérdida ni ganancia neta de electrones, los electrones se comparten, en consecuencia, la suma algebraica de los números de oxidación de los elementos del compuesto es CERO:

$$\text{H}_2\text{S}: -2 + 2 (+1) = 0$$

En base a la aplicación del método anterior, y para no tener que recurrir al mismo cada vez que se quiere determinar el estado de oxidación de un elemento, se establecieron una serie de reglas para asignar estados de oxidación a los elementos que forman parte de un compuesto.

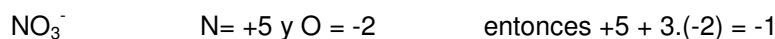
Reglas para determinar el estado de oxidación de un elemento

1. Los elementos al estado libre (sin combinarse) presentan estado de oxidación igual a cero. Ejemplos: Na, Cu, Fe, Zn, Ni, entre otros (metales), H₂, O₂, N₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂ (no-metales diatómicos) y otros no-metales como C, P₄, S₈.
2. Los metales combinados en general actúan con número de oxidación positivo ya que ceden los electrones de valencia de modo de completar el octeto. Por ejemplo, los metales alcalinos combinados actúan con número de oxidación +1 y los metales alcalino-térreos con +2.
3. El oxígeno cuando se combina con otros elementos tiene estado de oxidación -2. Existen dos excepciones:

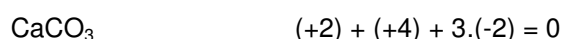
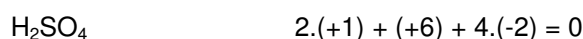
Compuestos denominados peróxidos que al poseer un enlace O-O le confieren al oxígeno el estado -1. Ejemplos: BaO₂, H₂O₂, Na₂O₂.

Compuestos con flúor (elemento más electronegativo) donde el oxígeno actúa con +2.

- El hidrógeno cuando está combinado con otros elementos posee estado de oxidación +1 como en el caso de H₂S, HCl, HF, entre otros; excepto al combinarse con metales (menos electronegativos) donde actúa con -1, es el caso de LiH, CsH, CaH₂, BaH₂.
- Los halógenos por ser del grupo VII, en general actúan con -1, cumplen con la regla del octeto al captar 1 e⁻, por lo que tienen tendencia a combinarse con metales o con elementos menos electronegativos. Ejemplos: NaCl, LiF, CaI₂, AlCl₃.
- En los iones monoatómicos (Cl⁻, Ca²⁺, entre otros) el estado de oxidación coincide con la carga del ión. Ejemplos: Cl⁻ = -1; Ca²⁺ = +2.
- En los iones poliatómicos (SO₄²⁻, NO₃⁻, entre otros) la suma algebraica de los estados de oxidación de todos los átomos coincide con la carga del ión. Ejemplo:



- En las moléculas neutras, dicha suma debe ser cero. Ejemplo:



Naturaleza de las reacciones químicas redox

Existen reacciones químicas en las que no se producen transferencia de electrones; en las mismas, los átomos de todas las sustancias que participan de la reacción conservan su estado de oxidación invariante durante la reacción, como se muestra en el siguiente ejemplo (Tabla 10.2):

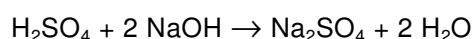


Tabla 10.2. Asignación de electrones en los átomos.

Elemento	Estado de oxidación	
	Reactivos	Productos
H	+1	+1
S	+6	+6
Na	+1	+1
O	-2	-2

En cambio, en las reacciones con transferencia de electrones, denominadas **reacciones de óxido-reducción** o simplemente **reacciones redox**, dos átomos de las sustancias participantes modifican sus estados de oxidación, como se muestra con la siguiente reacción (Tabla 10.3):

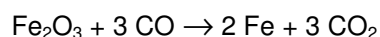


Tabla 10.3. Asignación de electrones en los átomos.

Elemento	Estado de oxidación	
	Reactivos	Productos
Fe	+3	0
O	-2	-2
C	+2	+4

En las reacciones redox el número de protones del núcleo se mantiene constante, por lo tanto un elemento adquiere carga negativa porque gana electrones, mientras que el que adquiere carga positiva, no es que gana protones, sino que pierde electrones y en consecuencia queda con exceso de carga positiva con respecto al átomo neutro. En este ejemplo, el oxígeno no cambia su estado de oxidación, el hierro disminuye su número de oxidación de +3 a 0 o sea gana 3 electrones, mientras que el carbono aumenta su número de oxidación de +2 a +4 por lo que pierde 2 electrones.

En estas reacciones, siempre un elemento gana electrones participando de una reacción de reducción (**hemirreacción de reducción**), mientras que otro elemento pierde electrones en una reacción de oxidación (**hemirreacción de oxidación**). Como ambos procesos deben ocurrir simultáneamente, a la reacción global se la denomina óxido-reducción o redox.

En una reacción redox se denomina **Agente Oxidante** al reactivo que contiene el elemento que se reduce y **Agente Reductor** al reactivo que posee el elemento que se oxida. En el ejemplo anterior el agente oxidante es el Fe_2O_3 y el agente reductor es el CO.

Método del ión-electrón

Las reacciones redox, debido a que resultan difíciles de balancear debido a la cantidad de reactivos y productos que participan de la misma, se equilibran siguiendo un método sistemático denominado **Método del Ión-Electrón**, o sea, éste es un método diseñado para balancear ecuaciones redox. Los pasos a seguir para equilibrar una ecuación redox por este método son:

- 1) Identificar los elementos que cambian su estado de oxidación, sólo deben encontrarse dos, uno que aumenta su número de oxidación y otro que lo disminuye.
- 2) Escribir las hemi-ecuaciones, que representan las hemi-reacciones en las que participan los compuestos que poseen esos elementos, usando las especies químicas que existen en solución acuosa (*Recordar que los ácidos, hidróxidos y sales están disociados en iones, y por ende en las hemi-ecuaciones se escriben sólo los iones que contienen el átomo en cuestión; mientras que las moléculas diatómicas y los óxidos no se disocian en solución acuosa y se escriben con fórmula completa*). Identificar la hemireacción de oxidación y la hemireacción de reducción.
- 3) En cada hemi-ecuación igualar de cada lado de la misma, el número de átomos del elemento que cambia su número de oxidación. (*Balance de masa*).

4) En cada hemi-ecuación escribir el número de electrones ganados, que se colocan a la izquierda antes de la flecha, o los electrones perdidos por los elementos que se escriben a la derecha o luego de la flecha.

5) Contar el número de cargas eléctricas (iones y electrones) del lado de los reactivos y del lado de los productos. Igualar el número de cargas agregando H^+ (en medio ácido) u OH^- (en medio alcalino) del lado que corresponda. (*Balance de carga*).

6) Igualar el número de oxígenos e hidrógenos sumando H_2O donde sea necesario: del otro lado de los electrones en medio ácido y del mismo lado de los electrones en medio alcalino.

7) Multiplicar cada hemi-ecuación con coeficientes que permitan igualar el número de electrones puestos en juego en cada una de ellas.

8) Sumar las hemi-ecuaciones de un lado y del otro de la flecha y obtener una ecuación iónica total. Cancelar los electrones como también cancelar el mismo número de moléculas de agua, H^+ u OH^- a ambos lados de esta ecuación total. Escribir la ecuación iónica resultante.

9) Con los coeficientes obtenidos en la ecuación iónica equilibrar la ecuación molecular. (Objetivo del método).

Reacción en medio ácido. Ejemplo 1



Siguiendo los pasos antes enunciados:

1) Mn: +7 a +2

N: +3 a +5

2) $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$

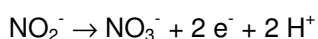
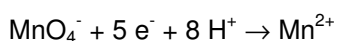
$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$

En este caso ya están igualados (1 Mn de cada lado y 1 N de cada lado)

3) $MnO_4^- + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}$

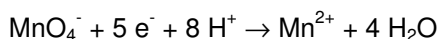
$NO_2^- \rightarrow NO_3^- + 2 e^-$

4) Para la primera hemi-ecuación hay 6 cargas negativas a la izquierda (1 del MnO_4^- y 5 e^-) y 2 cargas positivas a la derecha (Mn^{2+}). Para la segunda hemi-ecuación hay 1 carga negativa a la izquierda y 3 cargas negativas a la derecha. Para balancearlas, como estamos en medio ácido por la presencia del H_2SO_4 agregamos H^+ del mismo lado de los electrones en ambos casos, tantos como cargas negativas haya que compensar del mismo lado y positivas del lado opuesto:

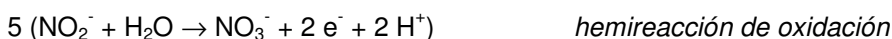
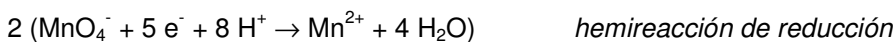


Así la suma de cargas para cada hemi-ecuación está igualada. En la primera ecuación quedan 2 cargas positivas y en la segunda una negativa, de cada lado.

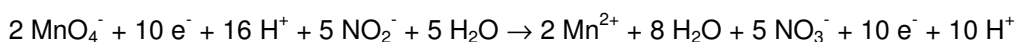
5) Para igualar el número de oxígenos y de hidrógenos a ambos lados, sumo 4 moléculas de H_2O a la derecha y 1 a la izquierda en la primera y segunda hemi-ecuación, respectivamente:



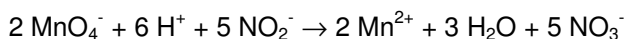
- 6) Multiplico cada hemi-ecuación por la cantidad de electrones puestos en juego en la otra, en la primera por 2 y en la segunda por 5:



- 7) La suma de un lado y del otro del otro de la flecha da:



- 8) Cancelando las especies que son exactamente iguales de un lado y del otro de la ecuación, queda la ecuación iónica:



- 9) Entonces, la ecuación molecular es:

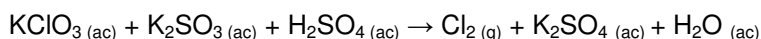


Observar que 6 H⁺ equivalen a 3 moléculas de H₂SO₄, ya que el compuesto tiene 2 H⁺ por molécula. Además, para compensar los iones K⁺ y SO₄²⁻ hay que balancear con 1 molécula de K₂SO₄ del lado de los productos.

El agente oxidante es la especie que se reduce, o sea el KMnO₄ y el agente reductor es la especie que se oxida, el KNO₂.

Ahora veremos un ejemplo en donde la cantidad de átomos de del elemento que cambia su número de oxidación, es diferente entre el reactivo y el producto.

Reacción en medio ácido. Ejemplo 2



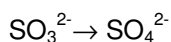
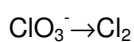
Siguiendo los pasos antes enunciados:

- 1) Los elementos que cambian sus estados de oxidación son:

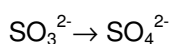
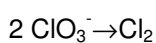
Cl: (+5) a (0)

S: (+4) a (+6)

- 2) Escribimos las hemi-ecuaciones considerando las especies que encontraríamos en solución acuosa:



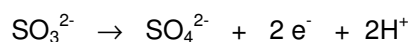
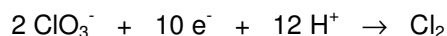
- 3) Para balancear la masa de los elementos que se oxidan y reducen, en este caso hay que agregar un 2 delante del ClO₃⁻ para igualar la masa de Cl, en el caso de la segunda hemireacción no es necesario agregar ningún coeficiente.



- 4) Según los cambios producidos en los estados de oxidación y la cantidad de átomos de cada elemento, en la primera ecuación hay que agregar 10 electrones a la izquierda (5 por cada cloro) y en la segunda 2 a la derecha.

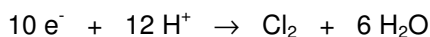


- 5) Para balancear las cargas como en la primera hemi-ecuación hay 12 cargas negativas a la izquierda (2 del ClO_3^- y 10 e^-) y ninguna carga a la derecha (Cl_2), hay una diferencia de 12 cargas entre los reactivos y productos de la hemi-ecuación. Para la segunda hemi-ecuación hay 2 cargas negativas a la izquierda y 4 cargas negativas a la derecha (2 del SO_4^{2-} y 2 por los electrones), por lo tanto hay una diferencia de 2 cargas entre reactivos y productos. Para balancearlas, como estamos en medio ácido, debido a la presencia del H_2SO_4 , agregamos H^+ (cargas positivas) del lado que haya menos carga positiva, para lograr que las cargas sean iguales en ambos lados (misma carga, mismo signo):

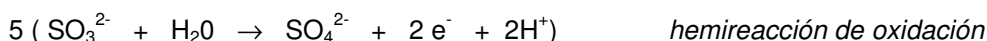
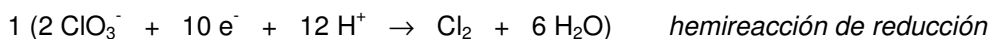


Así la suma de cargas para cada hemi-ecuación está igualada. En la primera ecuación quedan 0 cargas y en la segunda dos negativas, de cada lado.

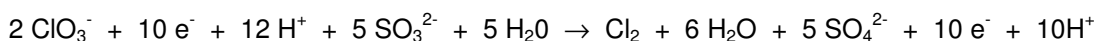
- 6) Para igualar el número de oxígenos y de hidrógenos a ambos lados, sumo 6 moléculas de H_2O a la derecha y 1 a la izquierda en la primera y segunda hemi-ecuación, respectivamente:



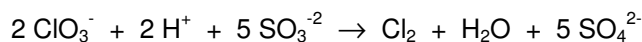
- 7) Multiplicamos cada hemi-ecuación para igualar la cantidad de electrones perdidos y ganados en ambas hemi-reacciones (en este caso la segunda por 5):



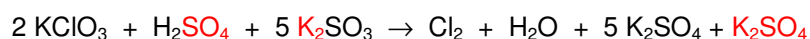
- 8) La suma de ambas hemi-ecuaciones da:



Cancelando las especies que son exactamente iguales de un lado y del otro de la ecuación, queda la ecuación iónica:

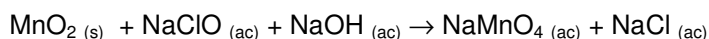


- 9) Para obtener la ecuación molecular, debemos reemplazar los iones por compuestos neutros:



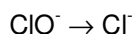
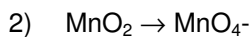
Observar que 2 H^+ equivalen a 1 molécula de H_2SO_4 , ya que el compuesto tiene 2 H^+ por molécula. Si comparamos los reactivos de la ecuación iónica y la molecular, en la última se agregaron dos K^+ y un SO_4^{2-} de más, por lo que debemos agregarlos del lado de los productos, para lo cual se suma una molécula de K_2SO_4 de ese lado.

Reacción en medio alcalino. Ejemplo

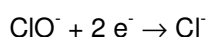
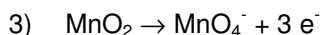


1) Mn: +4 a +7

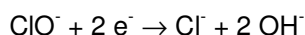
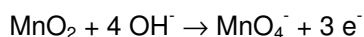
Cl: +1 a -1



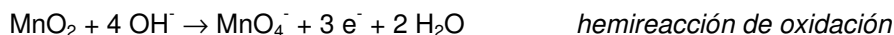
En este caso ya están igualados (1 Mn de cada lado y 1 Cl de cada lado)



- 4) Para igualar cargas, agrego OH⁻ del lado opuesto al de los e⁻. En la primera hemireacción hay 0 cargas a la izquierda y 4 cargas negativas a la derecha, por lo que tengo que colocar 4 OH⁻ que tienen carga negativa, a la izquierda. Para la hemireacción de reducción tengo 3 cargas negativas del lado del hipoclorito y 1 carga negativa del lado del cloruro, por lo que agrego 2 OH⁻ a la derecha

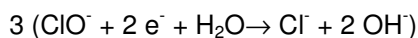


- 5) Ahora debo igualar masas agregando agua del otro lado de los OH⁻, o sea, del mismo lado que los electrones, tantas moléculas como oxígenos tenga que compensar. Y luego cuento los H para asegurar que tenga el mismo número de cada lado de la ecuación:

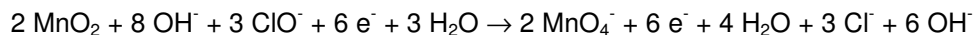


El agente oxidante es el NaClO ya que se reduce y el agente reductor es el MnO₂ porque es el compuesto que se oxida.

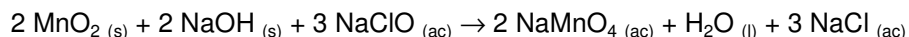
- 6) Se multiplica la primera ecuación por 2 y la segunda por 3 para que el número de electrones que libera el manganeso del MnO₂ sea igual al que se capta el cloro del NaClO:



- 7) Sumando de un lado y del otro de la flecha, se llega a la siguiente ecuación



- 8) El balance de la ecuación molecular, compensando los e⁻, los OH⁻ y las moléculas de agua, queda de la siguiente forma:



Estequiometría de las reacciones redox

Para poder calcular la cantidad de reactivo reaccionante y la cantidad de producto a obtenerse en una reacción redox, debemos interiorizarnos primero con el concepto de peso equivalente redox.

Peso equivalente redox

El peso equivalente de una sustancia que interviene en una reacción de óxido-reducción es la masa de la misma que puede captar o ceder un mol de electrones. Para calcularlo, se divide la masa molecular de la sustancia, comúnmente llamada peso molecular (PM), por el número de electrones puestos en juego por cada especie en cada hemireacción:

$$\text{Peso equivalente redox} = \text{PM} / \text{número de } e^- = \text{PEq.}$$

Análogamente el peso equivalente de un elemento monoatómico, como los metales, que intervenga en una oxidación o reducción será:

$$\text{Peso equivalente redox} = \text{PA} / \text{número de } e^- = \text{PEq.}$$

donde PA es la masa o peso de 1 mol de átomos.

Los **pesos equivalentes redox** para los ejemplos anteriores son:

Ejemplo 1:

PEq. $\text{KMnO}_4 = \text{PM KMnO}_4/5$ (1 mol de KMnO_4 pone en juego 5 moles de electrones)

PEq. $\text{KNO}_2 = \text{PM KNO}_2/2$ (1 mol de KNO_2 pone en juego 2 moles de electrones)

Ejemplo 2:

PEq. $\text{MnO}_2 = \text{PM MnO}_2/3$ (1 mol de MnO_2 pone en juego 3 moles de electrones)

PEq. $\text{NaClO} = \text{PM NaClO}/2$ (1 mol de NaClO pone en juego 2 moles de electrones)

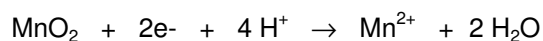
En ambas reacciones, si es necesario, también se pueden calcular los PEq de los productos.

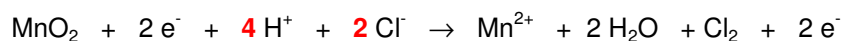
¡Advertencia!

En algunas reacciones, aquellas en las que se oxida o se reduce un ácido, el ácido además de dar el medio ácido para la reacción, actúa como agente oxidante. Veamos un ejemplo:



Aplicando el método del ión-electrón:





Al momento de transferir los coeficientes estequiométricos de la ecuación iónica a la molecular podemos tener la duda acerca de colocarle al HCl un 2 (por los Cl⁻) o un 4 (por los H⁺). En estos casos se debe optar por aquel coeficiente que satisfaga el mayor de los dos requerimientos (en este caso 4). Si se colocaran solamente 2 HCl, no se estarían agregando la cantidad de H⁺ necesarios para la reacción que nos indica la ecuación iónica, que son 4; por lo tanto se deben agregar el coeficiente 4 al HCl. Es importante visualizar que al agregar 4 HCl, estamos incorporando 2 Cl⁻ más respecto a los indicados por la ecuación iónica, por lo que debemos recordar agregarlos en los productos, son los Cl⁻ que acompañan al Mn²⁺ en la formación del MnCl₂.

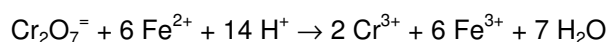
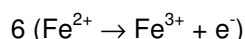
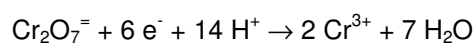


Por otro lado en estos casos hay que considerar que el ácido actúa de dos formas diferentes, por lo que habría que considerar que puede presentar dos pesos equivalentes distintos (como ácido y como redox).

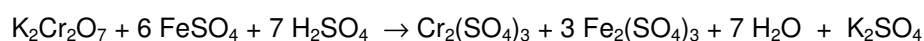
Por lo tanto, para resolver un problema de estequiometría redox en casos como estos se recomienda *no usar equivalentes* sino utilizar los coeficientes estequiométricos obtenidos de la ecuación molecular correctamente balanceada y realizar los cálculos correspondientes en moles o en masa.

Cálculo de pesos equivalentes para sustancias que intervienen en una reacción redox

Para la reacción en la cual el K₂Cr₂O₇ oxida al FeSO₄ en medio ácido, se obtienen las siguientes ecuaciones balanceando por el método del ión-electrón:



La ecuación molecular es:



El agente oxidante es el K₂Cr₂O₇ y como cada molécula tiene un ión Cr₂O₇⁼ que pone en juego 6 electrones, el Peq. K₂Cr₂O₇ = PM / 6.

El agente reductor es el FeSO_4 y como cada molécula tiene un ión Fe^{2+} que pone en juego 1 electrón, el $\text{Peq. FeSO}_4 = \text{PM}/1$.

También se pueden calcular los pesos equivalentes de los otros componentes, como por ejemplo de iones (PI: masa o peso del ión):

$\text{Peq. Cr}^{3+} = \text{PM}/3$ (para dos iones Cr^{3+} se ponen en juego $6 e^-$, por lo tanto serán $3 e^-$ para cada ión)

$\text{Peq. Fe}^{3+} = \text{PI}/1$

$\text{Peq. Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{PM}/6$ (porque en una molécula de esta sal hay 2 iones Cr^{3+} que ponen en juego $6 e^-$).

$\text{Peq. Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{PM}/2$ (porque en una molécula de esta sal hay 2 iones Fe^{3+} que ponen en juego $2 e^-$)

Ejercicio de aplicación

a) ¿Cuántos equivalentes redox hay en 75 g de dicromato de potasio?

$\text{PMR K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294$ $\text{PEq. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294 \text{ g}/6 = 49 \text{ g}$

49 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ----- 1 eq. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

75 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ----- x = 1,5306 eq. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Respuesta: en 75 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hay 1,5306 equivalentes redox

b) ¿Qué volumen de solución 1,5 N de sulfato ferroso reacciona con esa cantidad de dicromato de potasio?

$\text{PMR FeSO}_4 = 152$ $\text{PEq. FeSO}_4 = 152 \text{ g}/1 = 152 \text{ g}$

Como 1 mol de dicromato reacciona con 6 moles de sulfato ferroso:

294 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ----- 6 x 152 g FeSO_4

75 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ----- x = 232,65 g FeSO_4

152 g FeSO_4 ----- 1 eq. FeSO_4

232,65 g FeSO_4 ----- x = 1,531 eq. FeSO_4

1,5 eq. FeSO₄ ----- 1000 ml solución de FeSO₄

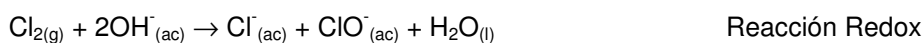
1,531 eq. FeSO₄ ----- x = 1020,67 ml solución de FeSO₄

Respuesta: 1020,67 ml solución de FeSO₄ reaccionan con 75 g de K₂Cr₂O₇

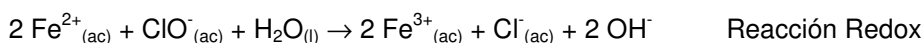
Reacciones redox en procesos tecnológicos

El Código Alimentario Argentino estipula un contenido límite de hierro para el agua potable de 0,3 mg por litro (0,3 ppm), y aguas de algunos pozos superan ese límite, con valores que rondan entre 0,5 y 50 ppm. Uno de los métodos para eliminar el exceso de hierro es la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ con hipoclorito en medio alcalino y la posterior precipitación del Fe³⁺ como Fe(OH)_{3(s)} de la disolución básica:

Generación de hipoclorito



Oxidación del hierro

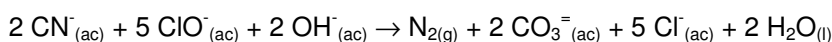


Precipitación del hierro

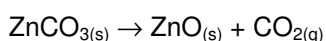


A su vez, el ión hipoclorito actúa como antiséptico eliminando microorganismos patógenos.

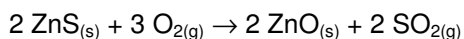
Otro ejemplo lo constituye el cianuro (CN⁻), que es un ión altamente contaminante. Los compuestos del CN⁻ se usan para limpiar metales, en electrólisis y en minería para extraer oro de los minerales que lo contienen. El CN⁻ de las aguas residuales debe destruirse, para lo cual se utiliza una reacción redox con hipoclorito como agente oxidante que lo descompone en nitrógeno molecular gaseoso y carbonato, ambos inocuos:



Otro ejemplo de reacciones redox lo constituye la metalurgia extractiva que consiste en la obtención de metales a partir de sus menas o minerales. Para el caso del zinc, éste se encuentra en la mena combinado en forma de carbonato (ZnCO₃ smithsonita) y sulfuro (ZnS blenda). Ambas sales deben convertirse, por calentamiento a altas temperaturas, previamente en óxido de zinc antes de obtener el metal:



En presencia de aire y altas temperaturas la blenda reacciona con el oxígeno:



El SO_2 para no ser liberado a la atmósfera y producir contaminación ambiental, se convierte en ácido sulfúrico. Esta última es una reacción redox, el S se oxida pasando de estado de oxidación -2 a +4, mientras que el oxígeno se reduce de 0 a -2.

El proceso continúa a través de la reducción del ZnO con carbón de coque o en polvo $\text{C}(s)$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura superior al punto de ebullición del zinc. El Zn se obtiene en forma de vapor y luego se condensa. La obtención de Zn metálico, también es una redox:



Aplicaciones de reacciones redox en agronomía

Entre las reacciones redox más importantes en Agronomía están aquellas que intervienen en el Ciclo del Nitrógeno. Los procesos de transformación química que intervienen en este ciclo son varios: fijación (reducción) de nitrógeno molecular a amoníaco, asimilación de amoníaco, nitrificación, reducción disimilativa de nitrato (denitrificación), reducción asimilativa de nitrato y amonificación. Estos procesos, tanto aeróbicos como anaeróbicos, se resumen en la Figura 10.1.

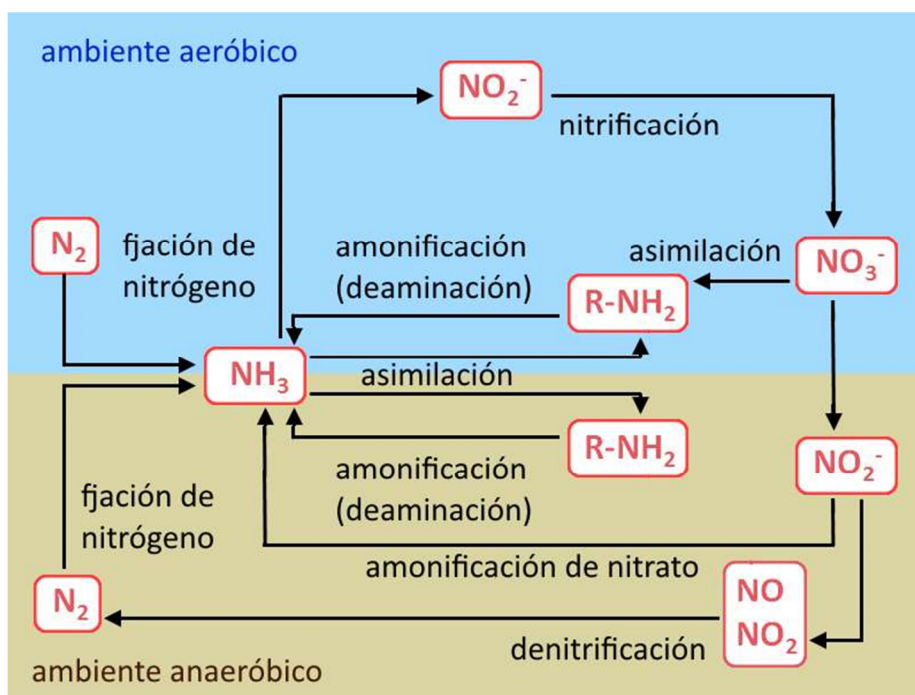
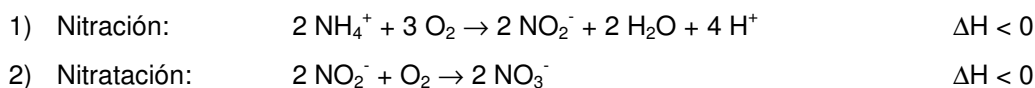


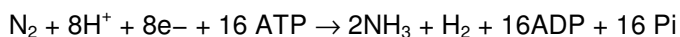
Figura 10.1. Ciclo redox del nitrógeno.

El ión nitrato (NO_3^-) absorbido del suelo no puede ser utilizado como tal por las plantas, por lo que este ión es transformado por el metabolismo de las plantas a nitrito (NO_2^-) por una flavo-molibdeno proteína denominada *nitrato reductasa*, lo que implica una reducción del N de +5 a +3. A su vez, el NO_2^- es reducido a NH_3 (N+3 a N-3) por la *nitrito reductasa* que es una hierro-proteína. Los glúcidos de la planta aportan la energía y los protones necesarios para el proceso. Las plantas transforman el NH_3 en proteínas, proceso que se denomina *asimilación*.

¿Cómo llega el ión NO_3^- a la planta? Una forma en suelos aireados, es a través de la materia nitrogenada depositada tras muerte vegetal, es decir, las proteínas se transforman en aminoácidos y éstos en aminas y amoníaco (*amonificación-deamidación*). El NH_3 en presencia de agua se transforma en ión amonio NH_4^+ que se transforma en el suelo en nitrato NO_3^- (*nitrificación*) mediante dos procesos:



Una forma natural es mediante la fijación de N_2 gaseoso de la atmósfera por bacterias del género *Rhizobium* que nodulan las raíces de las leguminosas como la soja o la alfalfa. Estas bacterias crecen en forma simbiótica con estas plantas. La reacción es una reacción redox en la que el N_2 se reduce a NH_3 :

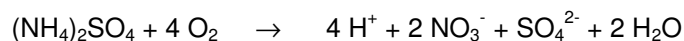


Donde Pi: fósforo inorgánico, ADP: adenosindifosfato, ATP: adenosintrifosfato.

En presencia de agua, se forma NH_4^+ a partir de NH_3 que experimenta reacciones de nitración y nitratación en el que se transforma en NO_3^- y es absorbido por las raíces de las plantas.

Las reacciones redox también se utilizan en el análisis químico para saber la concentración de algún componente importante de interés agronómico. Para ello se recurre al método de valoración redox que se basa en una reacción de óxido-reducción entre el analito o sustancia de interés y el agente o sustancia valorante. Se puede mencionar la determinación de materia orgánica en suelos o de etanol en vinos que se realiza con dicromatovolumetría, técnica que implica la reducción del valorante de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} en medio ácido. El Fe^{2+} o el Ca^{2+} en suelos se determina por permanganimetría en la que el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} en medio ácido. El contenido de arsénico en agua, sulfito en vinos o ácido ascórbico (vitamina C) en jugos se determina con una reacción que implica la reducción del I_3^- en I^- (yodivolumetría).

Los fertilizantes nitrogenados que contienen aniones ácidos, como el sulfato presentan reacción ácida y acidifican más el suelo que la urea (Zubillaga y Rimski-Korsavov, 2007). Por ejemplo el sulfato de amonio reacciona con el oxígeno del aire y del suelo a través de una reacción redox. El amonio se oxida a nitrato y el oxígeno se reduce a agua:



En esta reacción se liberan H^+ que acidifican el medio.

Electroquímica

La transferencia de electrones de una especie a otra, como vimos anteriormente es uno de los procesos importantes en diferentes aspectos de la vida como la fotosíntesis y la producción de metabolitos en plantas, como también en la obtención de metales para uso metalúrgico y la utilización de pilas y baterías para el funcionamiento de diversos dispositivos electrónicos. Comprender cómo se transfieren los electrones nos ayuda a diseñar formas de utilizar reacciones químicas para generar electricidad y como usar la electricidad para provocar reacciones químicas cuyo producto nos interesa como insumo para la industria. Todos estos procesos llevan implícitos transferencia de electrones y por ende, reacciones de óxido-reducción.

Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo en el cual a través de una reacción redox espontánea se genera corriente eléctrica o se utiliza corriente eléctrica externa para forzar a que se produzca una reacción química no espontánea. En ambos casos se produce un flujo de iones provenientes de electrolitos (ácidos, bases y sales) y de electrones que circulan a través de un circuito externo. El primer caso constituye una **celda galvánica o voltaica** comúnmente llamada **pila** en la cual una reacción de óxido reducción espontánea se utiliza para generar energía eléctrica para hacer un trabajo, como es el caso de una pila común. El segundo caso corresponde a una **celda electrolítica** en la cual al aplicar una fuente de energía externa (electricidad de la línea, una pila, una batería) a una solución electrolítica se fuerza una reacción en el sentido no espontáneo. Ambos procesos incluyen transformaciones químicas con reacciones de óxido-reducción.

Celdas galvánicas o Pilas

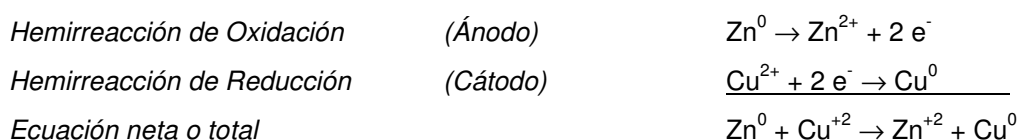
Una de las celdas galvánicas más conocidas es la **Pila de Daniell** que se muestra en la Figura 10.5. En esta pila se coloca en un compartimento una solución de CuSO_4 en la que se introduce una barra o lámina de Cu metálico y en otro compartimento una solución de ZnSO_4 y sumergida en ella una lámina de Zn . Las barras de metal constituyen los electrodos de la pila y se conectan exteriormente mediante un alambre metálico que permite la transferencia de electrones. También suele denominarse electrodo a todo el compartimen-

to, el recipiente junto con la solución y el elemento o barra conductora. Para completar el circuito eléctrico, las dos soluciones deben estar conectadas eléctricamente, sin embargo no es posible utilizar un cable para esta conexión porque el transporte de carga en el seno de las soluciones se lleva a cabo por migración de iones. Ambos compartimientos se conectan también por medio de un puente salino que es un tubo de vidrio acodado que contiene una solución saturada conductora de una sal, como puede ser KCl, NH₄Cl, KNO₃ o Na₂SO₄, entre otras. Esta solución a su vez está disuelta en un medio sólido, para evitar el flujo de la misma hacia los compartimientos, como gel de agar, un polisacárido que se extrae de algas marinas y tiene la propiedad de formar geles consistentes.

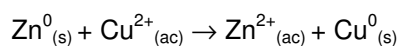
Si se intercala en el circuito un medidor de corriente eléctrica (amperímetro), se detectará y podrá cuantificar el pasaje de corriente.

Luego de cerrar el circuito podemos observar que el Zn metálico se ha oxidado, generando iones Zn²⁺ y electrones libres. Los iones Zn²⁺ se alejan de la barra de Zn y se incorporan a la solución de ZnSO₄ mientras que los electrones recorren el alambre exterior en el sentido indicado en la Figura 10.2. A su vez, una cantidad equivalente de iones Cu²⁺ de la solución de CuSO₄ se reducen a Cu metálico, porque captan los electrones que llegan desde el electrodo de Zn, y se depositan sobre la lámina de Cu. El electrodo de Zn constituye el *ánodo* de la pila, en tanto que el de Cu es el *cátodo*. Debe recordarse que el ánodo es siempre el electrodo en el que se produce la oxidación y el cátodo es el electrodo en el que se produce la reducción.

Debe notarse que en el interior de las soluciones hay un pasaje de corriente motivado por el movimiento de los iones (conducción electrolítica), mientras que por el alambre se verifica una conducción electrónica. El resultado es la generación de una corriente eléctrica aprovechable, producida por una reacción química redox:



La reacción neta que ha ocurrido puede representarse según la ecuación que surge de sumar ambas hemireacciones a ambos lados de la flecha:



La sal que contiene el Cu²⁺ es el agente oxidante porque oxida al Zn metálico y el Zn es el agente reductor porque reduce al Cu²⁺.

La **Pila** entonces es un dispositivo que permite realizar las hemireacciones separadamente, pero en forma simultánea. La pila aprovecha una reacción de óxido-reducción espontánea para generar energía eléctrica. Para que ello ocurra es condición fundamental mantener separadas las sustancias intervinientes en la reacción, es decir el agente oxidante separado del agente

reductor, a fin de que la transferencia de electrones característica de toda reacción redox ocurra forzosamente por un cable conductor situado por fuera de los compartimentos donde se encuentran los electrolitos (soluciones de CuSO_4 y ZnSO_4).

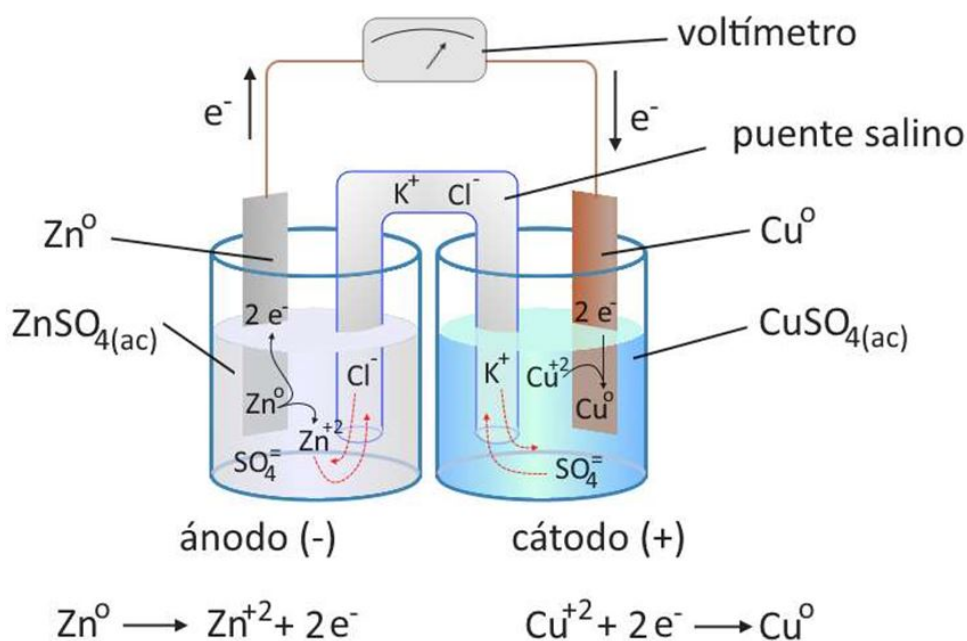


Figura 10.2. Pila de Daniell.

El puente salino es un dispositivo que impide que se produzca acumulación de cargas en ambos compartimentos. ¿Y por qué se produce acumulación de cargas? A medida que la pila funciona, se irán acumulando iones Zn^{2+} (carga positiva) en el compartimento de la derecha e irán desapareciendo iones Cu^{2+} en el compartimento de la izquierda lo que favorece la acumulación de carga negativa por exceso de iones SO_4^- . Una situación como ésta provocaría que instantáneamente la pila dejara de funcionar. La función del puente salino es la de evitar esta acumulación de cargas en los compartimentos, de este modo los aniones del puente salino (SO_4^-) migran hacia la solución anódica y los cationes (Na^+) hacia la solución catódica (

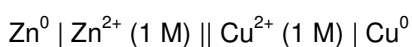
Figura 10.5). De este modo, si bien el puente salino no participa directamente en la reacción, es imprescindible para que la pila funcione.

Intuitivamente podríamos pensar que una pila funciona hasta que se termina alguno de los reactivos, pero la realidad es que el funcionamiento se detiene antes de que eso ocurra. Concretamente cuando la reacción alcanza el estado de equilibrio químico, la reacción química se detiene y también lo hace la pila.

Los dibujos de celdas electroquímicas, como los de la Figura 10.5, resultan útiles para comprender cómo está constituida una celda electroquímica, pero frecuentemente se utiliza una notación convencional más simple que representa sus componentes de un modo simbólico. La convención generalmente utilizada, tanto para una pila como para una celda electrolítica, sigue los siguientes puntos:

1. el ánodo, electrodo en donde tiene lugar la oxidación, se sitúa a la izquierda en el esquema
2. el cátodo, electrodo en el que tiene lugar la reducción, se sitúa a la derecha en el esquema
3. el límite entre dos fases (por ejemplo un electrodo y una disolución) se representa mediante una línea vertical (|)
4. las concentraciones y estado (líquido, gaseoso, acuoso) de las distintas especies que constituyen el cátodo y el ánodo de la celda se escriben entre paréntesis al lado de la fórmula del compuesto
5. la interfase entre los compartimientos de las hemiceldas, frecuentemente un puente salino, se representa mediante una doble línea vertical (||).

Para la pila de Daniell, la notación convencional queda:



La energía de la reacción química de la pila se transforma en energía eléctrica, que es el producto del potencial (FEM) por la carga neta:

$$\text{Energía (Joule)} = \text{potencial (voltios)} \times \text{carga (culombios)} \quad \text{Ec.10.1}$$

De modo que el potencial, que se mide en voltios, es la energía por unidad de carga (Joule/culombios)

El potencial de la pila surge como consecuencia de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo y se mide intercalando en el alambre conductor de electrones que conecta los dos electrodos (ánodo y cátodo) de la pila un aparato de medida de diferencia de potencial denominado voltímetro (comúnmente llamado Tester). Este equipo mide el pasaje de corriente o el potencial característico para cada pila. Este valor depende de la naturaleza de las sustancias que intervienen y de las concentraciones de los electrolitos.

Para la pila de Daniell, si las concentraciones de CuSO_4 y ZnSO_4 son 1M y la temperatura 25°C , el valor característico de potencial es 1,1 voltios. Este valor es independiente del tamaño de los electrodos y de la pila. La diferencia de potencial entre los electrodos de una pila constituye la fuerza electromotriz (FEM) y su valor se relaciona con la tendencia a ocurrir de la reacción química. Como en el cátodo se produce la reducción y en el ánodo la oxidación, la FEM se puede calcular como la diferencia de potencial de reducción del cátodo y del ánodo; así para la pila de Daniell (Figura 1) tenemos:

$$\text{FEM} = E_{\text{red cátodo}} - E_{\text{red ánodo}} = +0,34 \text{ v} - (-0,76 \text{ v}) = +1,1 \text{ v}$$

A esta diferencia de potencial, FEM, se la denomina ΔE .

Potenciales de electrodo estándar. Electrodo normal de hidrógeno (ENH)

La FEM puede medirse con el voltímetro sólo cuando el circuito de la pila está completo y cerrado, es decir cátodo y ánodo conectados para que se produzca la reacción redox espontánea entre los dos compartimentos. Por esta razón no es posible medir el potencial para un solo electrodo, si no se conecta a otro electrodo para completar la pila. Es decir, para que el circuito se complete se requiere la presencia de los dos electrodos.

Para poder asignar un potencial a un electrodo en particular, se lo conecta a otro electrodo, un electrodo de referencia denominado Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) (Figura 10.3). Por convención se le asigna a este electrodo patrón el valor 0 (cero) de potencial para condiciones estándar o normales: 25 °C, 1 atmósfera de presión de gas hidrógeno y concentración 1M de H⁺.

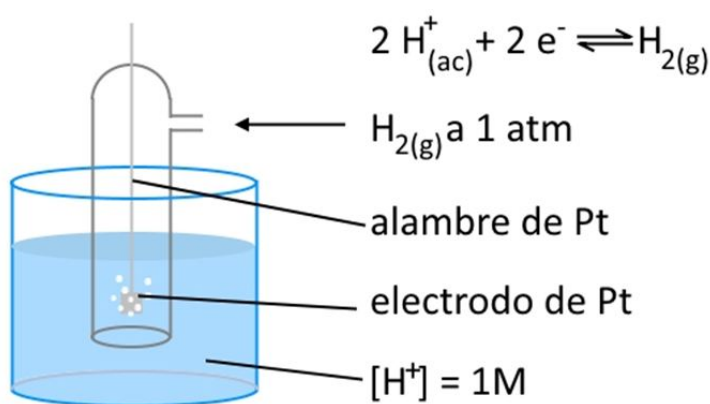
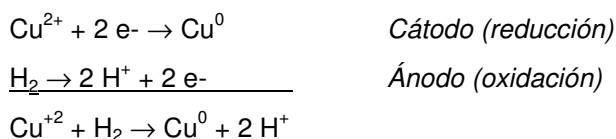


Figura 10.3. Electrodo Normal de Hidrógeno. ENH.

Si por ejemplo armamos una pila con un electrodo de Cu metálico sumergido en una solución 1M de CuSO₄ y el electrodo normal de hidrógeno, la FEM medida con el voltímetro arroja un valor de + 0,34 voltios. La reacción que ocurre es:



$FEM^0 (\Delta E^0) = \text{potencial estándar de reducción del cátodo} - \text{potencial estándar de reducción del ánodo}$

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} \quad \text{Ec. 10.2}$$

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Como el ánodo es el electrodo normal de hidrógeno y por convención su potencial vale cero:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} - 0 = 0,34 \text{ volt (valor medido con el voltímetro)}$$

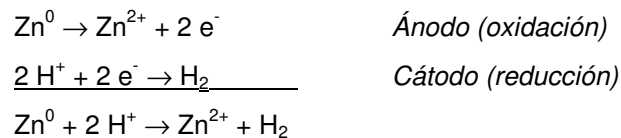
Por lo tanto, se puede despejar $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = + 0,34 \text{ volt}$$

¿Qué es el potencial normal de reducción del Cu^{2+} a Cu^0 ?

El potencial normal de reducción, E^0 , mide la tendencia que tiene un electrodo a experimentar un proceso de reducción. En todos los casos las especies en solución acuosa tienen una concentración 1M y los gases están a una presión de 1 atm. Para determinar el valor del potencial normal de reducción (E^0) de un electrodo, se contrasta dicho electrodo con el ENH.

Veamos otro ejemplo. Hacemos una experiencia similar usando un electrodo de Zn metálico sumergido en una solución de iones Zn^{2+} 1M (ZnSO_4), y armamos una pila con este electrodo y el ENH. En este caso ocurre el siguiente proceso:



$$\Delta E^0 = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}}$$

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\Delta E^0 = 0 - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,76 \text{ volt (valor medido con el voltímetro)}$$

De la ecuación se despeja el valor de $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ que corresponde a la reacción de reducción $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}^0$, vale - 0,76 voltios y corresponde al potencial normal de reducción del Zn^{2+} .

Si armamos una escala de reacciones y potenciales de reducción, tenemos:



Estos valores de E^0 corresponden a los potenciales normales de reducción para concentraciones 1M de todas las especies solubles presentes, o presión igual a 1 atm para las especies gaseosas.

Conociendo los valores de potenciales normales (concentraciones 1M para todas las especies en solución acuosa y 1 atm para las sustancias gaseosas) de los dos electrodos que com-

ponen la pila de Daniell (Figura 10.5), se puede calcular la diferencia de potencial que habrá de medir el voltímetro:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = + 0,34 \text{ volt} - (-0,76 \text{ volt}) = + 1,10 \text{ volt}$$

Si se contrasta todas las hemi-pilas con el ENH se puede armar una tabla de potenciales normales de reducción para varios sistemas y de esta forma predecir cuál será el voltaje que se obtendrá cuando arme una pila entre un ánodo y un cátodo determinados. Dicha tabla (Tabla 10.4) se muestra al final del capítulo.

Tendencia a reducirse u oxidarse

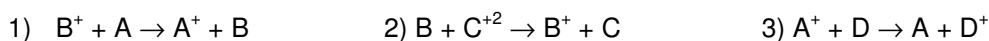
Todo electrodo en el que la hemireacción de reducción muestre una *mayor tendencia* a ocurrir que la reducción del H^+ (1M) a H_2 (1atm) tiene un potencial normal de reducción mayor a cero, E^0 con valor positivo. Todo electrodo en el que la hemireacción de reducción muestre una *menor tendencia* a ocurrir que la reducción del H^+ (1M) a H_2 (1atm) tiene un potencial normal de reducción negativo, E^0 con valor negativo (Tabla 10.4).

Dado que el potencial de reducción está relacionado con la tendencia a ocurrir de la reacción de reducción, cuanto mayor sea este valor mayor será la tendencia a que ocurra la reducción de la especie. En el ejemplo anterior, el ion Cu^{2+} tendrá mayor tendencia a reducirse que el ión H^+ , que a su vez tiene mayor tendencia a reducirse que el ion Zn^{2+} .

En el armado de una pila, para que esta funcione, el cátodo debe ser el electrodo que tenga el mayor valor de potencial normal de reducción, ya que va a tener más tendencia a reducirse (ocupa una posición más arriba en la tabla de potenciales) y el ánodo el electrodo que tenga el menor potencial de reducción ya que tendrá, frente al cátodo, más tendencia a oxidarse (posición más abajo en la tabla de potenciales).

Ejercicio.

Sabiendo que las siguientes reacciones químicas son espontáneas:



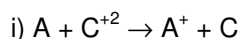
a) Ordenar en forma creciente de tendencia a reducirse. Justifique

Para resolver este ejercicio no es necesario usar los valores de los E^0 de la Tabla, es suficiente con interpretar cómo están ocurriendo las reacciones químicas, es decir, quién se está oxidando y quién se está reduciendo:

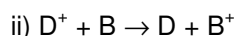
En la reacción 1) B^+ se reduce, por lo que tiene mayor tendencia a reducirse que A^+ ($\text{B}^+ > \text{A}^+$). En la reacción 2) se reduce C, por lo que tiene mayor tendencia a reducirse que B^+ ($\text{C}^{+2} > \text{B}^+$); y en la reacción 3) el de mayor tendencia a reducirse es A^+ ($\text{A}^+ > \text{D}^+$).

De esta forma, teniendo en cuenta el análisis anterior, ordenamos de menor a mayor tendencia a reducirse para que quede en forma creciente: $D^+ < A^+ < B^+ < C^{+2}$

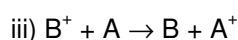
b) De acuerdo con el orden obtenido en el inciso anterior, predecir si ocurrirán espontáneamente las siguientes reacciones. Justifique adecuadamente.



Como C^{+2} tiene mayor tendencia a reducirse que A^+ , entonces ocurrirá.



Como B^+ tiene mayor tendencia a reducirse que D^+ y ya está reducido, entonces esta reacción no ocurrirá en forma espontánea.



Como B^+ tiene mayor tendencia a reducirse que A^+ y la reacción está planteada en ese sentido, entonces ocurrirá espontáneamente.

Potencial de la pila. Ecuación de Nernst

Como vimos anteriormente, en los casos donde la concentración de todas las especies que intervienen es 1M y los gases participantes de la reacción están a presión de 1 atm, la FEM de la pila es la FEM normal (ΔE^0) y se calcula conociendo los potenciales normales de cada electrodo (E^0) que se buscan en la Tabla de Potenciales Normales de Reducción (Tabla 10.4).

¿Qué ocurre si ahora armamos una pila donde las concentraciones son distintas de 1M?

La FEM de la pila se modificará y ya no será igual a ΔE^0 . La ecuación que permite calcular la ΔE de una pila en cualquier condición de concentraciones es la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Ec. 10.3}$$

Donde:

R: constante general de los gases, 8,314 (Joule/K.mol)

T: temperatura (K)

F: faraday (1 faraday = 96500 coulombios/mol electrones)

n: número de electrones involucrados en la ecuación iónica total

Q: cociente de reacción

Teniendo en cuenta una temperatura de 25°C (298 K), el valor de R, la cantidad de coulombios que representa un Faraday (carga eléctrica conteniendo un mol de electrones) y reemplazando logaritmo natural por decimal, la ecuación de Nernst queda de la siguiente forma:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{n} \ln Q \quad \text{Ec.10.4}$$

Para una reacción general del tipo: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

La ΔE está dada por:

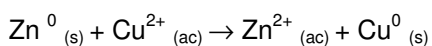
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Ec.10.5}$$

Donde [A], [B], [C], [D] son las concentraciones molares de reactivos y productos y las letras a, b, c, d son los coeficientes estequiométricos.

Ejercicio de aplicación 1

Calcular la FEM de una pila de Daniell en donde las concentraciones de Zn^{2+} y Cu^{2+} de las soluciones son 0,1 M y 2,0 M, respectivamente.

Antes del cálculo, debemos tener balanceada en forma correcta la ecuación neta de la pila, para lo cual hay que escribir las dos hemirreacciones de reducción y de oxidación y aplicar el método del ión-electrón descrito anteriormente; y determinar el número de electrones totales que circulan por el alambre externo, que en este caso son 2:



La FEM queda:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \text{Ec.10.6}$$

Dado que el Cu^0 y el Zn^0 son sólidos, su concentración es constante y por lo tanto no se incluyen en la ecuación de Nernst. Como el ΔE^0 de esta pila vale 1,10 voltios, la FEM se calcula de la siguiente forma:

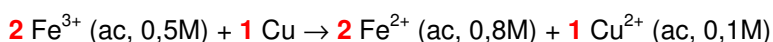
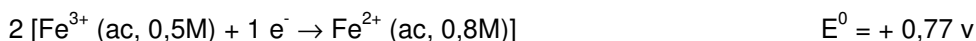
$$\Delta E = 1,1v - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[0,1]}{[2,0]}$$

$$\Delta E = 1,14 v$$

Ejercicio de aplicación 2

Calcular la FEM de la pila formada por un cátodo de Cu sumergido en una solución de $CuSO_4$ 0,1 M y un ánodo formado por una solución de $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5 M que tiene sumergido un electrodo de platino (Pt). Durante su funcionamiento se produce Fe^{2+} en concentración 0,8M.

Primero planteamos las hemirreacciones y la ecuación neta, y calculamos la FEM normal:



$$\Delta E^0 = + 0,77 \text{ v} - (+ 0,34 \text{ v}) = + 0,43 \text{ v}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2 [Cu^{2+}]^1}{[Fe^{3+}]^2}$$

$$\Delta E = 0,43 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[0,8]^2 [0,1]^1}{[0,5]^2}$$

$$\Delta E = + 0,538 \text{ v}$$

Pila de concentración

Para que exista una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos de una pila, no es necesario que los mismos sean distintos. Existen pilas que tienen los dos electrodos idénticos, sumergidos en soluciones que tienen disueltas el mismo electrolito pero en distintas concentraciones. Si por ejemplo, en uno de los compartimientos se halla sumergido un electrodo de Cu metálico en una solución de CuSO_4 concentrado y en el otro un electrodo similar sumergido en una solución de CuSO_4 diluido, al poner la pila en funcionamiento el electrodo en contacto con la solución diluida actuará como ánodo, produciendo la oxidación del Cu metálico a Cu^{2+} que pasarán a solución contribuyendo así a aumentar la concentración. Por otro lado, en el cátodo iones Cu^{2+} se reducirán a Cu metálico que se depositarán sobre la superficie del electrodo, permitiendo de esta forma disminuir la concentración de iones Cu^{2+} de la solución. Ambas reacciones continuarán hasta que las concentraciones de CuSO_4 en ambos compartimientos se igualen.

Resulta claro que la pila de concentración tendrá un ΔE^0 igual a cero ya que los potenciales normales de ambos electrodos son iguales, lo único diferente es la concentración de las soluciones.

Las hemireacciones de oxidación y reducción y la ecuación neta de la pila son las siguientes:



$$\Delta E = E^0 \text{cátodo} - E^0 \text{ánodo} = 0,34 \text{ v} - 0,34 \text{ v} = 0,00 \text{ v}$$

$$\Delta E = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Cu^{2+}] \text{diluida}}{[Cu^{2+}] \text{concentrada}}$$

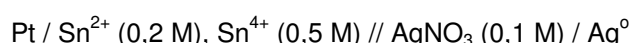
Para una pila formada por soluciones 0,5 y 1,5 M de CuSO_4 , se obtendrá un voltaje de 0,0141 voltios.

¿Pila o Celda Electrolítica?

Las pilas siempre dan valores de ΔE positivo, indicando una reacción espontánea, mientras que las celdas electrolíticas presentan un valor de ΔE negativo, sugiriendo que la reacción no se produce en forma espontánea y para que se produzca hay que entregar energía externa.

Ejercicio de aplicación

Indicar qué tipo de celda (electrolítica o galvánica) constituye la siguiente reacción y justificar adecuadamente con ecuaciones y cálculos. Los potenciales normales son: $E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,154 \text{ v}$, $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,80 \text{ v}$.



Respetando la convención de la notación de la celda, corresponde hacer el siguiente análisis. El Pt es un electrodo inerte y la reacción que ocurriría en solución es que el Sn^{2+} se oxida a Sn^{4+} en el ánodo, mientras que la Ag es un electrodo activo y la Ag^+ de la solución de AgNO_3 pasaría a Ag metálica en el cátodo. Aplicando el método del ión electrón, la ecuación neta de la celda es:



Aplicando la ecuación de Nernst, el potencial de esta celda resulta:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Ag}^+]^2}$$
$$\Delta E = (0,8 - 0,154) \text{ v} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(0,5)}{(0,2)(0,1)^2}$$
$$\Delta E = -0,0614 \text{ v}$$

El valor negativo del potencial indica que se trata de una *celda electrolítica*, cuyo principio y funcionamiento se describen a continuación.

Celdas electrolíticas

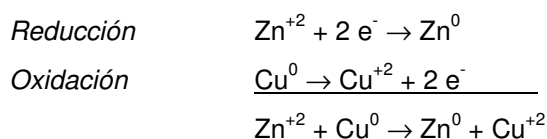
Como se mencionara al comienzo del capítulo, en las *celdas electrolíticas* se utiliza electricidad para que tenga lugar una reacción química no espontánea. El proceso se denomina *electrólisis* y se lo utiliza cuando se quiere obtener un compuesto o sustancia que no se puede obtener a través de una reacción química convencional.

En la

Figura 1, cuando la celda funciona espontáneamente, los electrones fluyen del ánodo de zinc al cátodo de cobre y la transformación química neta, a partir de la cual se obtiene energía, es:



Supongamos ahora que conectamos la misma celda a una fuente de electricidad externa de voltaje superior a 1,10 voltios, es decir, se hace la conexión de manera que se fuerza a los electrones a entrar al electrodo de zinc que ahora funciona como cátodo y salir del electrodo de cobre que funciona como ánodo. En este caso la reacción neta y el potencial son inversos a los de la pila:



$$\Delta E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = -0,76 \text{ volt} - 0,34 \text{ volt} = - 1,10 \text{ volt}$$

En este caso, la electrólisis se justificaría si por alguna razón se necesitara producir Zn a partir de una fuente apreciable de cobre.

Electrólisis de una sal fundida

La electrólisis de una sal fundida produce la reducción del catión (cátodo) y la oxidación del anión (ánodo), generando uno o más productos de importancia comercial. Un ejemplo es la electrólisis de la sal NaCl fundida, cuyo proceso se puede observar en la Figura 10.4:

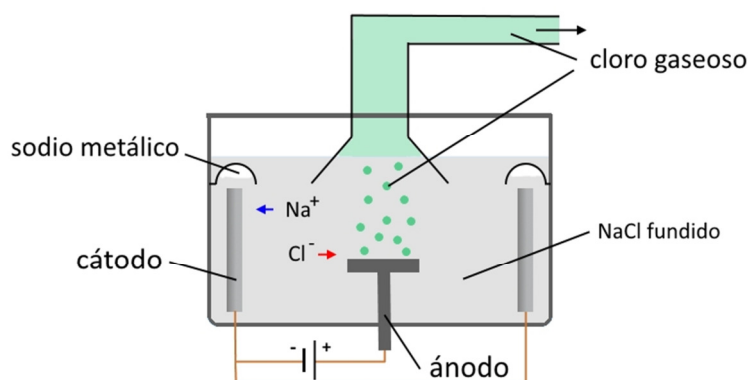
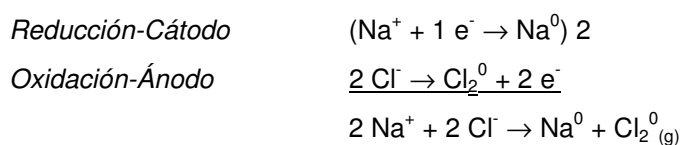


Figura 10.4. Electrólisis de NaCl fundido.

El potencial requerido para oxidar el anión Cl^- es 1,36 voltios y para reducir al catión Na^+ es -2,71 voltios. Esto significa que la fuente de corriente (batería) a utilizarse para esta electrólisis debe tener un potencial de al menos 4,07 voltios.

La electrólisis de sales fundidas se utiliza generalmente para extracción de metales de sus minas y poder obtenerlos en estado puro (no combinados); se utiliza este proceso para aquellos que no se pueden sintetizar por vía química.

Este proceso también constituye el principio que se utiliza en el fenómeno de cataforesis o electrodeposición (Figura 10.5) en tratamientos de protección anticorrosiva de carrocerías de automóviles. A través de un proceso de electrólisis se genera la deposición de un polímero de naturaleza generalmente epoxi cargado positivamente, sobre la superficie de la carrocería y se trata de la primera aplicación de pintura sobre la misma. Este proceso garantiza la anticorrosión, elimina defectos inherentes a la chapa y prepara la pieza para la deposición de las posteriores capas de pintura en el acabado.

Este proceso también se está utilizando mucho actualmente en la deposición de nanopartículas, en el campo de la nanotecnología, para la producción de nuevos materiales.

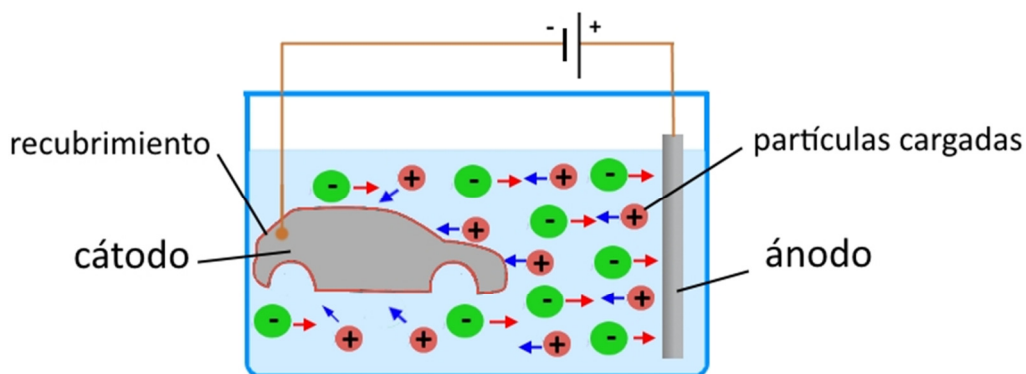


Figura 10.5. Proceso electroquímico de deposición. Cataforesis.

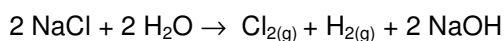
Electrólisis de una solución salina concentrada

En esta electrólisis, al tener la sal disuelta en agua, en el cátodo ya no es posible la reducción del metal porque se reduce más fácilmente el hidrógeno del agua a H_2 gaseoso, por tener un mayor potencial normal de reducción: $E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ v}$ y $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 \text{ v}$.

En el ánodo existe la posibilidad de que ocurran estas dos reacciones químicas:



Los potenciales no difieren significativamente por lo que ambos procesos tienen casi la misma tendencia a producirse. Sin embargo, en una solución concentrada de NaCl existe alta disponibilidad de iones Cl^- en las inmediaciones del electrodo, por lo que tiene más tendencia a producirse en este proceso. Y la reacción neta de esta electrólisis es:



Este proceso tiene la ventaja que a partir de sal de mesa se obtienen tres sustancias importantes: Cl_2 gaseoso que se utiliza como agente blanqueador en la elaboración de lavandina, H_2 gaseoso que se usa en el tratamiento de combustibles fósiles y en la producción de amoníaco que se usa como fertilizante e NaOH que se emplea en la fabricación de papel, tejidos y detergente.

Electrólisis del agua

En el caso de soluciones salinas o de electrolitos en general, muy diluidas, se produce la electrólisis del agua que implica la descomposición de la misma en sus elementos en estado natural, hidrógeno y oxígeno gaseosos (Figura 10.6). Para provocar esta reacción química, que no se produce espontáneamente, es necesario un gasto de energía. Las hemireacciones y la reacción neta son las siguientes:

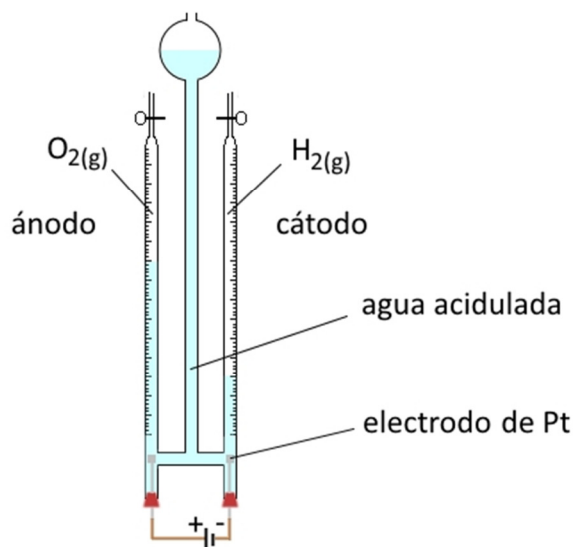
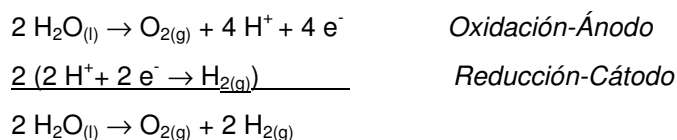


Figura 10.6. Electrólisis del agua en equipo de Hoffman.

Diferentes tipos de pilas y baterías comerciales

Entre los diferentes dispositivos que se utilizan para obtener energía podemos mencionar las baterías primarias o pilas que son descartables (Figura 10.7). La reacción química no es reversible, y cuando los reactivos se han transformado casi totalmente en productos, se ha agotado la pila y ya no entrega más energía.



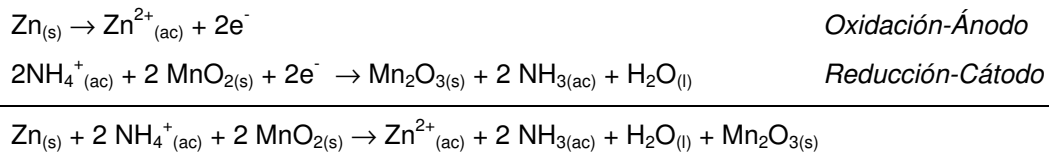
Figura 10.7. Diferentes tipos de pilas. Cilíndricas: 1,5 a 12 v. Rectangular: 9 v.

Las baterías secundarias se recargan (baterías recargables), la reacción de la celda se puede invertir haciendo pasar electricidad. Esto posibilita que la batería se pueda utilizar un gran número de ciclos de descarga seguidos de recarga. Por último, las celdas de combustible, en la que los reactivos, productos y electrolitos se hacen pasar a través de un dispositivo que convierte la energía química en energía eléctrica.

A continuación se describen algunas de las pilas y baterías comerciales.

Pila Seca o de Leclanché

La pila de Leclanché, inventada por el químico francés Georges Leclanché en la década de 1860, se conoce como pila seca porque no contiene ningún líquido libre (Figura 10.8). El voltaje máximo es 1,55 v. Las hemireacciones y la reacción neta de esta pila serían las siguientes:



En esta pila se acumula amoníaco (NH_3), disminuyendo el voltaje. Además, como el electrolito es ácido (el NH_4Cl genera iones H^+ en solución acuosa) que actúa sobre el Zn metálico disolviéndolo.

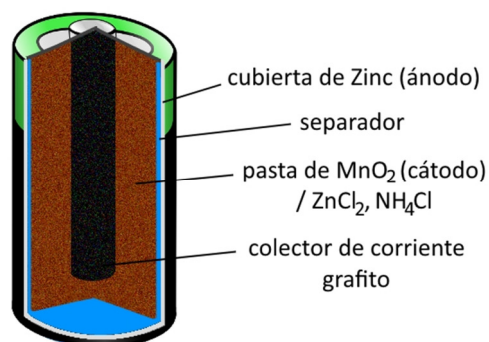


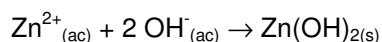
Figura 10.8. Pila seca.

Pila Alcalina

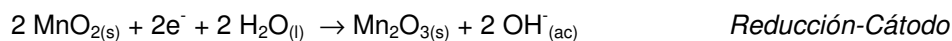
La pila alcalina (Figura 10.9) es una versión mejorada de la pila seca, porque en vez de usar medio ácido (NH_4Cl), usa un electrolito alcalino como NaOH o KOH .



El Zn^{2+} en medio alcalino genera hidróxido de zinc:



En el cátodo, al igual que en la pila seca, se produce la reducción del MnO_2 a Mn_2O_3 :



La ecuación neta es:

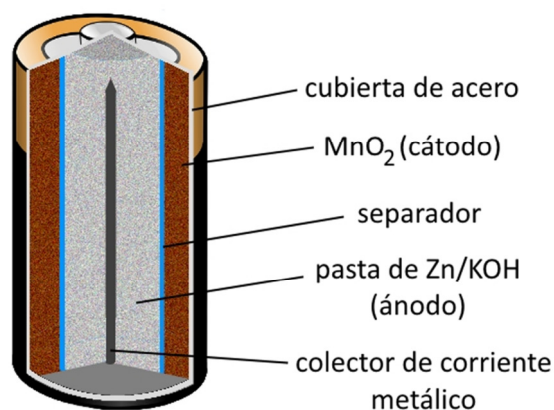
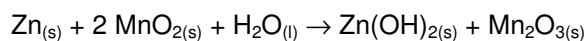
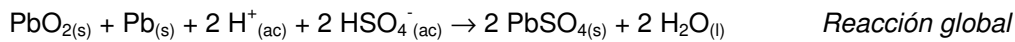
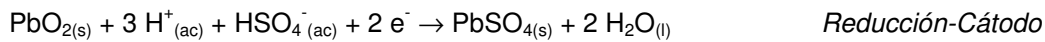


Figura 10.9. Pila alcalina.

Batería de Plomo

La batería o acumulador de plomo es la batería utilizada en los automóviles y se muestra en la Figura 10.10. Esta batería se puede utilizar repetidas veces porque utiliza reacciones químicas reversibles. Consta de 6 celdas conectadas en serie, que entregan 2 voltios cada una y un total de 12 voltios.

El ánodo consiste en plomo poroso sobre una rejilla de plomo y el cátodo, óxido de plomo (IV) de color marrón-rojizo también sobre una rejilla de plomo, y ácido sulfúrico diluido (aproximadamente 35%p/p). La disociación del H_2SO_4 no es completa, por lo que en el medio predomina el ión HSO_4^- . Las reacciones de la pila son:



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = + 1,74 \text{ v} - (- 0,28 \text{ v}) = 2,02 \text{ v}$$

Durante el arranque del motor del automóvil, la batería se descarga, pero una vez que está en movimiento, la batería se recarga constantemente por medio de un alternador movido por el motor. Durante la descarga las placas se recubren de $\text{PbSO}_{4(s)}$ y el ácido sulfúrico se diluye porque es consumido en la reacción redox. Por esta razón se puede conocer el estado de carga de la batería midiendo su densidad; esta disminuye con la dilución. En ese caso, es necesario recargarla, haciéndole pasar corriente externa. Este proceso hace que se produzca la reacción inversa que es no-espontánea.

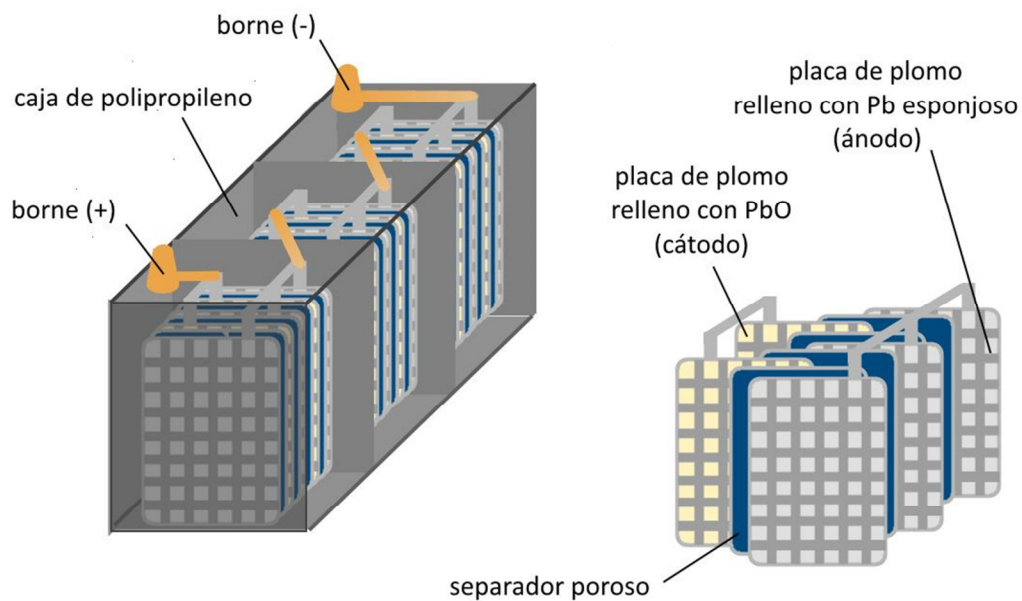


Figura 10.10. Batería de plomo.

Batería de Ni-hidruro metálico (Ni-MH)

La batería de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) vino a reemplazar a la de Ni-Cd (níquel-cadmio) que se usaba antes y que se dejó de fabricar porque el Cd es altamente contaminante, además la batería Ni-MH tiene mayor capacidad que la de Ni-Cd, por otra parte, entrega un potencial de 1,2 voltios. Las reacciones de la batería Ni-MH son:



M es un componente intermetálico del tipo AB_5 , donde A es una mezcla de elementos de las tierras raras como lantano, cerio, neodimio, praseodimio; y B es níquel, cobalto, manganeso o aluminio. Algunas celdas usan para los electrodos negativos, materiales de alta capacidad basados en compuestos AB_2 , donde A es titanio o vanadio y B es zirconio o níquel, modificado con cromo, cobalto, hierro o manganeso. Todos estos minerales cumplen el mismo rol, formar una mezcla de compuestos hidruros metálicos reversible.

Batería de Combustible

Un automóvil convencional con motor de combustión interna a nafta o gasoil es mucho menos eficiente y más contaminante que uno con motor eléctrico con celda de combustible. La **celda de combustible** es una celda galvánica que produce electricidad por conversión de la energía química de un combustible, directamente en electricidad sin que se quemara la sustancia combustible, es decir, sin generación de $CO_{2(g)}$ altamente contaminante. Esta celda se denomina batería de flujo porque tanto el combustible como el oxidante fluyen en forma continua para producir la reacción dentro de la celda.

El combustible de esta celda es hidrógeno gaseoso, $H_{2(g)}$ y el oxidante es el oxígeno gaseoso, $O_{2(g)}$ dando como producto de combustión agua líquida (Figura 10.11).

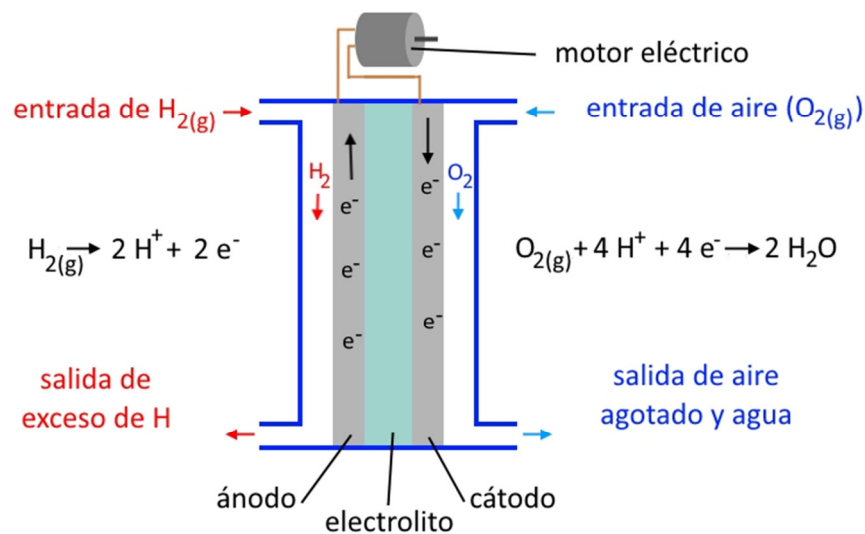


Figura 10.11. Celda de combustible.

Las reacciones químicas de esta celda son:



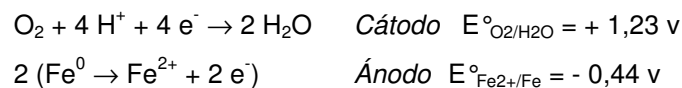
$$\Delta E^\circ = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{H_2O/H_2} = + 0,401 \text{ v} - (- 0,828 \text{ v}) = 1,229 \text{ v}$$

Mientras haya combustible y $O_{2(g)}$, la celda producirá electricidad, y como la alimentación es continua, no necesita ser recargada. No tiene la capacidad limitada de una batería primaria (pila descartable) pero tampoco la capacidad de almacenamiento de una batería secundaria (batería recargable). Las celdas de combustible como las de la Figura 10.14 han sido muy utilizadas como fuente de energía para vehículos espaciales, aprovechándose el agua como producto valioso.

Corrosión de metales

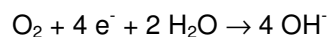
La **corrosión** es un proceso electroquímico no deseado, en el cual el metal es oxidado por el oxígeno atmosférico. Para la mayoría de los metales es un proceso espontáneo que puede provocar graves daños en los componentes metálicos de cualquier estructura, sin embargo en muchos metales la oxidación forma una capa superficial de óxido, aislante que protege al metal de la oxidación, en este caso se dice que el metal se **pasiva**. Este es el caso del aluminio, magnesio y zinc entre otros.

Si consideramos las siguientes reacciones:



Podemos observar que el potencial de reducción del oxígeno es claramente mayor que el de reducción del hierro, por lo que el hierro puede ser fácilmente oxidado por el oxígeno del aire.

La presencia de agua en este proceso es fundamental como electrolito como se muestra en la Figura 10.12. El hierro metálico actúa como ánodo oxidándose a Fe^{2+} , los electrones liberados son conducidos a través del metal hasta llegar al borde de la gota donde pueden reducir al O_2 del aire según la ecuación de reducción del O_2 mostrada anteriormente. También podría interpretarse por medio de la siguiente ecuación:



El hierro que se forma en el ánodo posteriormente es oxidado a Fe^{3+} y migra por la solución hasta la cercanía del cátodo donde precipita en forma de óxido de hierro (III) hidratado ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) que constituye lo que habitualmente denominamos **herrumbre**, que se puede observar en la Figura 10.13.

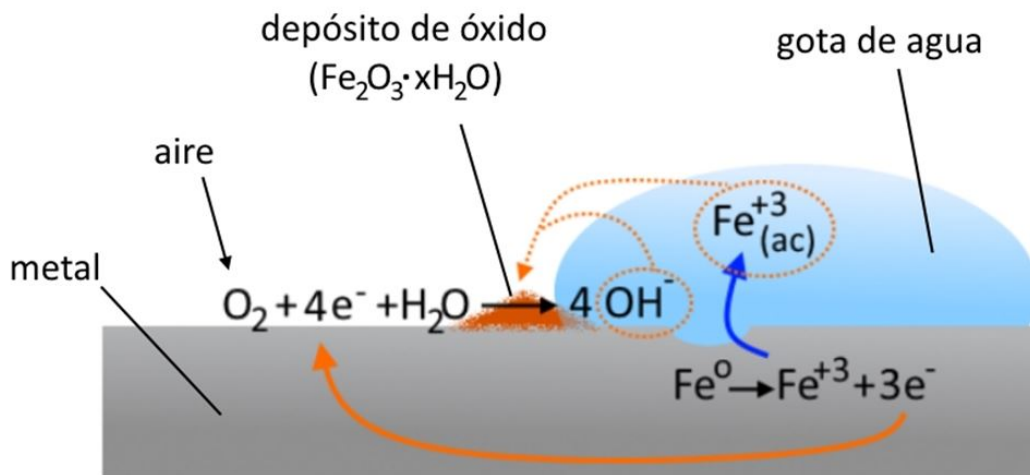


Figura 10.12. Corrosión del hierro.

Si se observa con atención un poste de hierro que ha estado enterrado en suelo húmedo, se podrá observar una abundancia de herrumbre en la cercanía a la superficie del suelo y un mayor grado de picaduras en el metal en la zona inferior del mismo.

Vimos que en el proceso de corrosión es fundamental la presencia de oxígeno y de agua, pero es importante saber que se ve favorecido por la presencia de sales en el agua. Por este motivo en las zonas costeras marinas este proceso se ve incrementado.

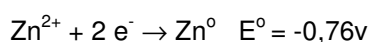
La reducción del oxígeno requiere de H^+ , por lo que al disminuir la concentración de éstos, la corrosión se vuelve menos favorable, a pH mayor que 9 el hierro no se corroe.



Figura 10.13. Tractor de hierro sujeto a corrosión.

Prevención de la corrosión

La forma más fácil de evitar la corrosión es impidiendo el contacto del metal con el agua. El pintado de las superficies metálicas es un método efectivo para evitar la corrosión porque la pintura presenta un efecto barrera para el agua y el oxígeno y además las pinturas suelen contener sustancias que tienen por sí efecto anticorrosivo. El **galvanizado** consiste en recubrir el hierro con una delgada capa de zinc, que ofrece una protección superficial. Como vimos anteriormente el zinc cuando se oxida se pasiva, ofreciendo una capa de óxido protector. A diferencia de lo que ocurre con las pinturas, una vez que el recubrimiento superficial se rompe sigue actuando ya que los potenciales estándar de reducción del hierro y el zinc son:



Puede verse que el zinc se oxida con mayor facilidad que el hierro, por lo que si la protección superficial se rompiera y el hierro quedara expuesto, se reduciría el oxígeno pero en lugar de oxidarse el hierro, lo haría el zinc. Este es el mismo principio de funcionamiento de los **ánodos de sacrificio** que son piezas de zinc o magnesio que se conectan a estructuras de hierro que se quieren proteger, de forma que se oxiden y la estructura de hierro no se vea afectada, como puede verse en la Figura 10.14 las piezas de zinc en el casco del barco.



Figura 10.14. Casco de un barco con parches grises de Zn que actúa como ánodo de sacrificio para evitar la corrosión. Foto: gentileza de Socomet Chile (<http://www.socometsa.com>).

Corrosión galvánica

La **corrosión galvánica** es un proceso electroquímico en el que un metal se corroe al estar en contacto con otro más noble, este último de mayor potencial de reducción. Al igual que cualquier proceso de corrosión se ve favorecido por la presencia de agua y electrolitos.

El proceso es el mismo que ocurre durante la protección por medio de ánodos de sacrificio, pero en este caso es un proceso no deseado, que debe ser tenido en cuenta en el diseño de maquinarias y estructuras metálicas. Por ejemplo cuando se unen cañerías de gas de distintos metales, es obligatorio hacerlo por medio de una cupla aislante (Figura 10.15 a) de forma que ambos metales no queden en contacto.

Cuando sea inevitable que ambos metales queden en contacto se debe tratar de que el metal más noble sea el que tenga menor tamaño, ya que si ocurriera lo contrario y el más fácil de oxidar tuviera menor tamaño, tendríamos una alta densidad de corriente lo que aceleraría el proceso de corrosión (Figura 10.15 b).

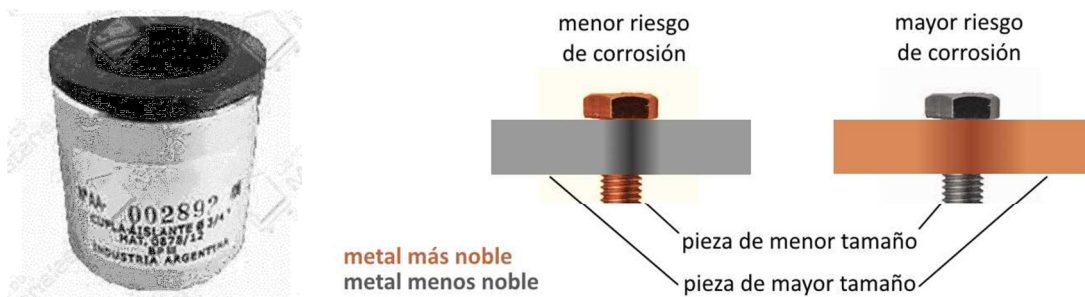


Figura 10.15. a) Cupla aislante para unir caños de gas. **b)** Diferencia en la corrosión según los tamaños relativos de ambos metales.

Se cree que la corrosión galvánica fue el origen de las explosiones de petróleo en el sistema de alcantarillado que ocurrieron en Guadalajara, México en 1992, destruyendo 15 kilómetros de calles. Tubos de agua nuevos, hechos de cobre revestido de zinc, fueron emplazados cerca de una tubería de transporte de combustible, de acero. La humedad de la tierra hizo que los metales tuvieran una reacción electrolítica, que ocasionó la corrosión de ésta última, creando una fuga de combustible al sistema de alcantarillas de la ciudad. Los vapores se acumularon durante varios días y finalmente causaron las explosiones que causaron la muerte de más de 200 personas, pérdidas y un daño económico estimado entre 7 y 10 millones de dólares.

Tabla 10.4. Potenciales estándar (E^0) y hemireacciones de reducción a 25°C.

Hemireacciones	E^0 (v)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(ac)$	+2,87
$O_3(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	+2,07
$Co^{3+}(ac) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(ac)$	+1,82
$H_2O_2(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1,77
$PbO_2(s) + HSO_4^-(ac) + 3H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1,70
$Ce^{4+}(ac) + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}(ac)$	+1,61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(ac) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l)$	+1,51
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1,50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(ac)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O(l)$	+1,33
$MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 2H_2O(l)$	+1,51
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1,23
$Br_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(ac)$	+1,07
$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96
$2Hg^{2+}(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2-}(ac)$	+0,92
$Hg_2^{2-}(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0,85
$Ag^+(ac) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,80
$Fe^{3+}(ac) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac)$	+0,77
$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(ac)$	+0,69
$MnO_4^{2-}(ac) + 2H_2O(l) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$	+0,60
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(ac)$	+0,53
$H_2SO_3(ac) + 4H^+(ac) + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O(l)$	+0,45
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(ac)$	+0,40
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(ac)$	+0,22
$SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(g) + 2H_2O(l)$	+0,20
$Cu^{2+}(ac) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(ac)$	+0,15
$Sn^{4+}(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(ac)$	+0,13

Tabla 10.4. Potenciales estándar (E^0) y hemireacciones de reducción a 25°C.

Hemireacciones	E^0 (v)
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$2\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,25
$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	-0,26
$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	-0,36
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}(\text{ac})$	-0,42
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{S}^{2-}(\text{ac})$	-0,71
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	-0,74
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	-0,83
$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s})$	-1,18
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	-1,67
$\text{Be}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}(\text{s})$	-1,85
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s})$	-2,37
$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{s})$	-2,87
$\text{Sr}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{s})$	-2,89
$\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{s})$	-2,90
$\text{K}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	-2,93
$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$	-3,04

Bibliografía

- Atkins, P. y Jones L. (2006). *Principios de Química*. 5ta Edición. Mexico: Editorial Médica Panamericana.
- Azcón-Bieto, J y Talón M. (Coordinación). (2000). *Fundamentos de Fisiología Vegetal*. Madrid: McGraw-Hill Interamericana.
- Barbaro, L.A., Kartanian, M.A., Mata, D.A. (2014). *Importancia del pH y la conductividad eléctrica en los sustratos para plantas*. CIRN. Instituto de Floricultura. INTA. Ministerio de agricultura ganadería y pesca. Buenos Aires: Ediciones INTA.
- Beltrano, J., Gimenez, D.O. (2015). *Cultivo en hidroponía*. Libro de cátedra UNLP. La Plata: Editorial Edulp.
- Bianco, R. (2013). Composición de la leche. Correo Lechero No.163. Conaprole.
- Brown, T.L., Le May, H.E. y Bursten, B.E. (2004). *Química*. 9na Edición. Mexico: Pearson Educación.
- Chang, R. (2013). *Química*. 10ma Edición. Mexico: McGraw Hill.
- Courtis, A. (2014). Crecimiento y Desarrollo. Cátedra de Fisiología Vegetal. FCENyA. UNNE.
- CNEA (2016). <http://www.cnea.gov.ar/Centrales-Nucleares>
- Energía Nuclear (2016). http://energia-nuclear.net/situacion/energia_nuclear_argentina.html
- ENS (2016). <https://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/n/nuclear-power-plant-world-wide.htm>
- Eubanks, L., Middlecamp, C., Heltzel, C. and Keller, S. (2009). *Chemistry in Context. Applying Chemistry to Society*. 6th Edition. New York: McGraw-Hill Higher Education.
- Falkowski, P. G., Raven, J. A. (2007). *Aquatic Photosynthesis*. Second Edition. Princeton. University Press, Oxford, 484 p.
- Hossain, M. B., Ryu, K. S. (2009). *Effect of foliar applied phosphatic fertilizer on absorption pathways, yield and quality of sweet persimmon*. Scientia horticulturae 122(4): 626-632.
- IPNI 2013. Fuentes de nutrientes específicos. Amoníaco. N°10. Georgia, USA: International Plant Nutrition Institute.
- Lujan, B., Siurana, R., Carrera, D., Izquierdo, V., Quintero, L. y Virgala, C. (2010). *Bocio nodular: hallazgo gammagráfico en SPECT de perfusión miocárdica*. Rev Esp Med Nucl. 29(5): 266–267.
- Melgar, R. y Camozzi, M.E. (2002). *Fertilizantes, enmiendas y productos nutricionales*. Guía 2002. Proyecto Fertilizar. INTA. 2ª Edición. Buenos Aires: INTA.
- Melgar, R., Torres Duggan, M. (2014). *Manual de fertilizantes fluidos*. Fluid Fertilization Foundation. Editores: Ricardo Melgar y Martín Juan Jorge Torres Duggan. Horizonte A Ediciones.

Navarro Blaya, S. y Navarro García, G. (2003). *Química Agrícola*. 2ª Edición. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa.

NEI (2016). <http://www.nei.org/Knowledge-Center/Nuclear-Statistics/World-Statistics>

OIEA. (2013). Uso de la tecnología nuclear. Boletín OIEA 54: 20-22.

Petrucci, R.H. y Harwood, W.S. (2003). *Química General*. 8va Edición. Madrid: Prentice Hall.

Pioneer-Dupont. (2012). *Aplicaciones nitrogenadas de rescate en maíz*. Conocimientos agrícolas. Dupont-Pioneer. Págs. 1-5.

Prystupa, P. (2007). *Tecnología de la fertilización de cultivos extensivos en la Región Pampeana*. 1ª Edición. Buenos Aires: Editorial Facultad de Agronomía UBA.

QuimCom. (1998). *Química en la Comunidad*. 2da Edición. Mexico: Addison Wesley Iberoamericana S.A.

Silberberg, M. (2002). *Química. La naturaleza molecular del cambio*. 2da Edición. Mexico: McGraw Hill.

Witthen K.W. y Davis R.E. (2008). *Química*. 8va Edición. Mexico: Cengage Learning.

Zubillaga, M.S, Rimski-Korsakov, H. (2007). *Fuente de nutrientes: reacciones y efectos sobre el agroecosistema*. En: Prystupa, P. (Ed.). *Tecnología de la Fertilización de Cultivos Extensivos en la Región Pampeana*. Pp: 69-99. Buenos Aires: Editorial Facultad de Agronomía.

Diseños de gráficos

Arguslab 4.0.1. <http://www.arguslab.com/arguslab.com/Welcome.html>

Paint.net v 4.0.5. <http://www.getpaint.net/index.html>

Los autores

María Cecilia Puppo

Doctora en Ciencias Químicas de la UNLP. Profesor Titular Ordinario de Química General e Inorgánica de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales. Es Presidente y Profesor Titular Responsable de Química de Alimentos de la MTHA (UNLP). Es Investigadora Principal de CONICET y desarrolla sus tareas de investigación en el CIDCA (UNLP-CONICET-CIC) y en el LIPA (FCAYF-UNLP) en el área de Tecnología de Alimentos, específicamente en Productos de Panificación Saludables. Ha dirigido varios proyectos de investigación y publicado numerosos artículos de la especialidad a nivel nacional e internacional. Ha sido y es evaluador de artículos científicos, de tesis de grado y postgrado y de proyectos tanto nacionales como internacionales. Ha formado recursos humanos a nivel de doctorado, magister y grado tanto en la Facultad de Ciencias Exactas como en la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales de la Universidad Nacional de La Plata.

Claudio Fernando Cerruti

Bioquímico de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Profesor Adjunto Ordinario de Química General e Inorgánica de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales. Profesor Participante Ad-honorem del Curso de Promoción de Aspectos Básicos de Química y Química Analítica de la MTHA de la UNLP. Es desde hace numerosos años, Coordinador y Docente de Química del Curso de Nivelación de la FCAYF. Ha participado de varios encuentros y jornadas y publicado artículos relacionados con la docencia universitaria. Es Profesional Adjunto de la Carrera del Personal de Apoyo a la Investigación y Desarrollo de CONICET y desarrolla sus tareas de investigación en el área de espectroscopía infrarroja en el CIDEPINT.

Alejandra Viviana Quiroga

Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Jefe de Trabajos Prácticos Ordinario de Química General e Inorgánica de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales. Es Investigadora Asistente de CONICET y desarrolla sus tareas de investigación en el CIDCA (UNLP-CONICET-CIC) y en el LIPA (FCAYF-UNLP) en el área de Péptidos bioactivos de proteínas de diversas semillas, específicamente amaranto. Ha publicado artículos de la especialidad a nivel internacional y ha participado de varios proyectos de investigación tanto nacionales como internacionales y ha sido Codirectora de tesis de grado. Ha participado de encuentros y jornadas y publicado artículos de enseñanza universitaria. Es Profesor Participante Ad-honorem del Curso de Promoción de Aspectos Básicos de Química y Química Analítica de la MTHA de la UNLP.

Puppo, María Cecilia

Química general para agronomía / María Cecilia Puppo ; Claudio Fernando Cerruti ; Alejandra Viviana Quiroga ; coordinación general de María Cecilia Puppo. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2017.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-950-34-1575-7

1. Química. 2. Química Agrícola. I. Cerruti, Claudio Fernando II. Quiroga, Alejandra Viviana III. Puppo, María Cecilia , coord. IV. Título.
CDD 540

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP

Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata
47 N.º 380 / La Plata B1900AJP / Buenos Aires, Argentina
+54 221 427 3992 / 427 4898
edulp.editorial@gmail.com
www.editorial.unlp.edu.ar

Edupl integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2017
ISBN 978-950-34-1575-7
© 2017 - Edulp

n
naturales



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA