

1ej 114



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

COLABORACION AL PROGRAMA DE
QUÍMICA INORGÁNICA.

María Engracia del Rocío Piñón Doniz
Gerardo Raúl Roldán Barrios

INGENIEROS QUÍMICOS

1979

15920



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

CAPITULO I

- 1.- Nomenclatura Química.
- 2.- Leyes que Rigen las Combinaciones Químicas.
- 3.- Parámetros Químicos.

CAPITULO II

- 1.- Estado Natural de los Elementos.
- 2.- Ocurrencia de los Elementos.
- 3.- Extracción de los Elementos.
- 4.- Usos de los Principios Fisicoquímicos en la Explicación y Previsión en la Ocurrencia de los Elementos.

CAPITULO III

- 1.- Reacciones de Oxido-Reducción.
- 2.- Reacciones con Intercambios Protónicos Acido Base.
- 3.- Reacciones de Formación de Complejos.
- 4.- Reacciones de Precipitación.

INTRODUCCION.-

El desarrollo de las ciencias básicas en los últimos años, plantea un problema de difícil solución, sobre todo -- cuando se toma en cuenta el atraso en el diseño del curriculum, el cual no llena las necesidades cuando se trata de implementar un plan de enseñanza prospectivo a cualquiera de los niveles en que sea considerado.

Los avances en los métodos y procedimientos didácticos, han conducido a hacer realidad la participación activa del educando en los procesos de enseñanza-aprendizaje, tanto en la profundidad como en el entendimiento, duración y retención del material presentado.

Para la mayoría de los educandos, la lectura de textos y artículos es un proceso pasivo, propiciando un entendimiento superficial y transitorio.

La Facultad de Ciencias Químicas de la UNAM, tiene en su diseño curricular para las diferentes carreras el cursar como crédito indispensable la materia de Química Inorgánica-I, la cual no se ajusta a las necesidades generales como elemento de base, el diseño temático no es congruente con las necesidades de las fuentes de trabajo de nuestro país y por supuesto las fuentes de consulta son en textos extranjeros.

El propósito que se persigue con este ensayo, es plantear un enfoque sencillo, práctico y elástico en la enseñanza de la Química Inorgánica I, de tal manera que pueda ser considerada como un común denominador de las carreras que se ofrezcan en la Facultad de Ciencias Químicas y sobre todo, -- que al final del curso de esta materia, el educando esté --

efectivamente en posibilidades de resolver la mayoría de los problemas que plantea esta materia.

El lector podrá constatar desde el índice temático, - que esta obra está basada en datos y conocimientos obtenidos en planteamientos simples y lógicos, con una alta factibilidad de ser reproducidos por la acción de los educandos y sobre todo que permite la creatividad e iniciativa.

Un punto que no es deseable perder de vista, es dejar establecido que para no caer en lo mismo que ahora se critica como inoperante y obsoleto, es necesario mantener actualizada esta obra como un producto de la experiencia que se adquiera en el servicio al educando

CAPITULO I

- 1.- NOMENCLATURA QUIMICA.
- 2.- LEYES QUE RIGEN LAS COMBINACIONES QUIMICAS.
- 3.- PARAMETROS QUIMICOS.

NOMENCLATURA QUIMICA.

Es la gramática de esta ciencia, tiene por objeto establecer reglas, uniformando el lenguaje de la misma, a fin de dar nombres adecuados a las distintas especies químicas.

NOMBRES DE LOS ELEMENTOS SIMPLES.

Los elementos simples caracterizados por su irreductibilidad se dividen en metaloides y metales; unos y otros tienen nombres arbitrarios formados de una palabra; es conveniente que, al dar nombre a todo elemento nuevo, se le asigne uno que sea breve, sonoro y susceptible de hacer fácil la pronunciación de todo compuesto del que forme parte.

Entre los nombres que se usan actualmente, los hay -- que conservan el que tuvieron en la antigüedad, como oro, mercurio, etc., y desde que, de acuerdo, Guiteau de Morveau, Lavoisier, Fourcroy y Berthollet, en 1772, fundaron las bases de la nomenclatura, se ha dado el elemento simple, teniendo presente, ya la propiedad más culminante que se notó al descubrirle, bien el de la entidad a quien lo dedicaron o el país donde lo descubrieron. Ejemplos de ello son: Oxígeno (engendro ácido), hidrógeno (engendro agua), cloro (color verdoso), galio (hallado en Francia), helio (visto en el sol), etc.

NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS.

Los compuestos pueden ser binarios, ternarios y cuaternarios, según estén formados por la combinación de dos, tres, o cuatro elementos respectivamente.

Los compuestos binarios forman tres grupos: 1o. los que contienen H; 2o. los que contienen O y 3o. Los que no --

contienen ninguno de los anteriores.

1er. grupo: compuestos binarios hidrogenados. Se divide a su vez en dos subgrupos: a) y b).

a) Los que tienen función ácido. Denominanse hidrácidos y forman su nombre con dos palabras: la primera es genérica, -ácido, y la segunda específica, constituida por el nombre del elemento unido al H, terminando en hídrico. Ejemplos: -ácido fluorhídrico (HF); ácido clorhídrico (HCl).

b) Los que no tienen función ácido. Forman su nombre con -- dos palabras: la primera, genérica, es la del nombre del hidrógeno con la terminación uro, y la segunda, específica, -- es la propia del elemento. Ejemplos: hidruro de sodio, hi--druro de calcio.

2o. grupo: compuestos binarios oxigenados. Se divide en dos subgrupos: a) y b).

a) Los que reaccionan con el agua, adquieren la función áci--do. Se denominan anhídridos y forman su nombre con dos pa--labras: la primera es genérica, anhídrido, y la segunda, específica, constituida por el nombre del elemento unido al --oxígeno, terminando en ico. Ejemplo: anhídrido sulfúrico SO_4 .

Si el elemento unido al oxígeno forma con este dos --anhídridos, al de más oxígeno se le termina con ico y al de menos en oso. Ejemplos: anhídrido arsénico As_2O_5 ; anhídrido arsenioso As_2O_3 . Si son más de dos anhídridos los que se --forman, se les distingue, anteponiendo a la palabra específica los prefijos per (sobre) o hipo (debajo) y terminándola --en ico o en oso según los casos y riqueza de oxígeno en ca--da compuesto. Ejemplos:

Anhídrido persulfúrico	S_2O_7
Anhídrido sulfúrico	SO_4

Anhídrido de sulfuroso	SO_3
Anhídrido perclórico	ClO_4
Anhídrido hipocloroso	ClO

b) Los que en contacto con el agua no adquieren la función -ácido. Estos se llaman óxidos y forman su nombre con dos -palabras: la primera genérica, óxido, y la segunda específica, constituida por el nombre del elemento combinado con el oxígeno. Si fuesen varios los óxidos se emplean los prefijos y las derivaciones como en el subgrupo a. Ejemplos:

Oxido nítrico	NO_3
Oxido nitroso	NO_2
Oxido férrico	Fe_2O_3
Oxido ferroso	FeO

3er. grupo: compuestos binarios que no contienen H ni O. Forman su nombre con dos palabras: la primera genérica -terminada en uro y la segunda específica puesta a continuación de la anterior; si el compuesto está formado por metaloide y metal, aquel llevará la terminación en uro; ejemplo-sulfuro de plomo, si la combinación es entre metaloides, en caso general, terminará en uro el que tenga menor capacidad de saturación o valencia; ejemplo: cloruro de azufre y si la valencia fuera igual en ambos metaloides, el que tenga menor peso atómico; ejemplo: cloruro de yodo.

Al igual que el grupo anterior, se emplean los números mono, bi, tri, etc., como prefijos del elemento terminado en uro, en los casos que lo requieran. Así, monosulfuro de potasio (K_2S); bisulfuro de potasio (K_2S_2). Del mismo modo se hace uso de las desinencias ico y oso, aplicándolas al elemento simple que lleva el nombre específico; ejemplos:

cloruro ferroso FeCl_2 y cloruro férrico FeCl_3 .

Los compuestos ternarios forman tres grupos principales: 1er. grupo: Comprende los elementos oxi-hidrogenados de función ácido y se les llama oxiácidos en oposición a los hidrácidos que no contienen oxígeno. Forman su nombre como los anhídridos, con la diferencia de substituir esta palabra genérica por la palabra ácido, genérica también. Ejemplo: -ácido sulfúrico en vez de anhídrido sulfúrico.

2o. grupo: comprende los compuestos oxi-hidrogenados de función base y se les llama hidróxidos. Forman su nombre de dos palabras: la primera genérica, hidróxido, y la segunda específica puesta a continuación, con el nombre del tercer elemento del compuesto. Ejemplo: hidróxido de potasio, KOH. En los casos que existan en dos grados, se termina en ico al que, por átomo de metal posea mayor número de oxidrilos, OH, y en oso al que contenga menos. Ejemplos: hidróxido cúprico $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$, hidróxido cuproso $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$.

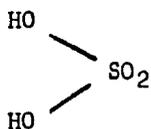
3er. grupo: comprende los cuerpos oxigenados de función sal y se les llama oxisales por derivar de los oxiácidos. Forman su nombre de dos palabras: la primera genérica, procede del nombre del ácido, variando su terminación ico en ato y la de oso en ito, con varias excepciones en las que se suprimen además algunas letras intermedias como sulfato y no sulfurato, fosfato y no fosforato; y la segunda específica, es el propio nombre del metal o radical electropositivo, que reemplaza al hidrógeno básico del ácido, precedido de la preposición de o adjetivado. Ejemplos:

ACIDOS	SALES
Acido nítrico HNO_3	nitrato de
Acido sulfúrico H_2SO_4	sulfato de
Acido nitroso HNO_2	nitrito de

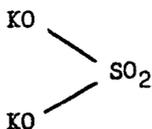
Acido sulfuroso H_2SO_3	sulfito de
Acido perclórico $HClO_4$	perclorato de
Acido hipocloroso $HClO$	hipoclorito de ...

Si existe más de una sal formada por los mismos elementos el nombre del electropositivo se termina en ico o enoso, según la proporción entre los componentes del compuesto y siguiendo la regla del más o menos oxigenado. Ejemplo: -- sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$, sulfato ferroso $FeSO_4$.

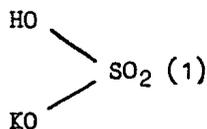
Las sales pueden ser neutras, ácidas y básicas. Son neutras, cuando el hidrógeno básico de los ácidos ha sido -- substituido totalmente por un metal o un radical; ácidas, si ha sido substituido parcialmente y básicas, cuando uno o más residuos halogénicos de los ácidos respectivos han sido reemplazados por un número equivalente de oxhidrilos. Ejemplos:



ac. sulfúrico



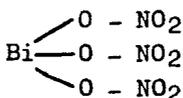
sal neutra



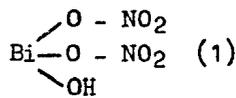
sal ácida



ac. nítrico



sal neutra



sal básica

(1) Por sus elementos resulta ser un compuesto cuaternario.

Los compuestos cuaternarios son aquellos que derivando de un mismo ácido y teniendo metales diferentes, se combinan entre si y forman compuestos llamados sales dobles. For

man su nombre del genérico de las dos sales, añadiendo la pa labra doble y poniendo a continuación los nombres de ambos - metales. Ejemplo: sulfato doble de aluminio y potasio $AlK - (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, que procede de la combinación entre el sulfato de aluminio y el sulfato de potasio.

Nombres de los elementos según su grado de oxidación.

A los átomos cuya valencia varía, se le añade a la raíz del elemento el sufijo oso para el menor grado de oxidación e -- ico para el mayor grado de oxidación.

RAIZ	OSO	ICO
cupr	Cu ¹⁺	Cu ²⁺
aur	Au ¹⁺	Au ³⁺
mercur	Hg ¹⁺	Hg ¹⁺
crom	Cr ²⁺	Cr ³⁺
mangn	Mn ²⁺	Mn ³⁺
ferr	Fe ²⁺	Fe ³⁺
cobalt	Co ²⁺	Co ³⁺
níquel	Ni ²⁺	Ni ³⁺
tal	Tl ¹⁺	Tl ³⁺
estann	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺
plumb	Pb ²⁺	Pb ⁴⁺
arseni	As ³⁺	As ⁵⁺
antimoni	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺
bismut	Bi ³⁺	Bi ⁵⁺

Nomenclatura de los hidrácidos (ácidos que no contienen oxígeno).

FORMULA DEL ACIDO	NOMBRE DEL ACIDO	ION	NOMBRE
HF	fluorhídrico	F^{-}	fluoruro
HCl	clorhídrico	Cl^{-}	cloruro
HBr	bromhídrico	Br^{-}	bromuro
HI	yodhídrico	I^{-}	yoduro
HCN	cianhídrico	CN^{-}	cianuro
H ₂ S	sulfhídrico	S^{-}	sulfuro

Nomenclatura de oxiácidos (Acidos que contienen oxígeno).

Cuando existe un solo ácido, la raíz del elemento toma la terminación ICO. En caso de que existan dos ácidos -- del mismo elemento, aquel en el que el elemento manifieste -- el mayor grado de oxidación, toma la terminación ICO y para el menor grado de oxidación la terminación OSO.

Para formar las sales de estos ácidos, se cambian las terminaciones ICO y OSO, por las terminaciones ATO e ITO respectivamente.

FORMULA DEL ACIDO	NOMBRE DEL ACIDO	ION	NOMBRE DEL ION
H ₂ CO ₃	carbónico	$CO_3^{=}$	carbonato
HNO ₂	nitroso	NO_2^{-}	nitrito
HNO ₃	nítrico	NO_3^{-}	nitrato
H ₂ SO ₃	sulfuroso	$SO_3^{=}$	sulfito
H ₂ SO ₄	sulfúrico	$SO_4^{=}$	sulfato
H ₂ CrO ₄	crómico	$CrO_4^{=}$	cromato

H_2MoO_4	molíbdico	$MoO_4^=$	molibdato
$H_2Cr_2O_7$	dicrómico	$Cr_2O_7^=$	dicromato

Si existen varios ácidos del mismo elemento, hay una terminología sistemática para indicar el ácido de mayor y menor estado de oxidación.

FORMULA DEL ACIDO	NOMBRE DEL ACIDO	ION	NOMBRE DEL ION
$HClO$	hipocloroso	ClO^-	hipoclorito
$HClO_2$	cloroso	ClO_2^-	clorito
$HClO_3$	clórico	ClO_3^-	clorato
$HClO_4$	perclórico	ClO_4^-	perclorato

Los elementos bromo y yodo presentan los mismos tipos de ácidos.

El radical NH_4^+ amonio, proviene del hidróxido de amonio (NH_4OH).

En los ácidos dipróticos, donde solamente se substituye un hidrógeno, se antepone al nombre del radical correspondiente el prefijo BI; ejemplos:

HCO_3^- bicarbonato	HSO_3^- bisulfito	HSO_4^- bisulfato
-----------------------	---------------------	---------------------

Cuando en un oxiácido, uno de los oxígenos es substituido por el elemento azufre, el ácido toma el nombre con el prefijo TIO, ejemplos:

H_2SO_4 ácido sulfúrico	$HOCN$ ácido ciánico
$H_2S_2O_3$ ácido tio-sulfúrico	$HSCN$ ácido tio-ciánico

Existen oxiácidos que pueden presentar diferentes for

mas complejas sin cambiar el estado de oxidación del átomo - central. Estos compuestos se distinguen uno de otro con -- los prefijos ORTO, META y PIRO.

FORMULA DEL ACIDO	NOMBRE DEL ACIDO	ION	NOMBRE DEL ION
H_3PO_4	ortofosforoso	HPO_3^-	ortofosfito
$HPO_2 (H_3PO_3 - H_2O)$	metafosforoso	PO_2^-	metafosfito
H_3PO_4	ortofosfórico	PO_4^{3-}	ortofosfato
$HPO_3 (H_3PO_4 - H_2O)$	metafosfórico	PO_3^{2-}	metafosfato
$H_4P_2O_7 (2H_3PO_4 - H_2O)$	pirofosfórico	$P_2O_7^{4-}$	pirofosfato
$H_3Al O_3$	ortoalumínico	AlO_3^-	ortoaluminato
$HAIO_2 (H_3AlO_3 - H_2O)$	metaalumínico	AlO_2^-	metaaluminato
H_3BO_3	ortobórico	BO_3^-	ortoborato
$HBO_2 (H_3BO_3 - H_2O)$	metabórico	BO_2^-	metaborato
$H_2B_4O_7 (4H_3BO_3 - 5H_2O)$	tetrabórico	$B_4O_7^{2-}$	tetraborato
H_3AsO_4	ortoarsénico	AsO_4^{3-}	ortoarseniato
$HAsO_3 (H_3AsO_4 - H_2O)$	metaarsénico	AsO_3^-	metarseniato
H_3AsO_3	ortoarsenioso	AsO_3^{2-}	ortoarsenito
$HAsO_2 (H_3AsO_3 - H_2O)$	metarsenioso	AsO_2^-	metaarsenito
H_4SiO_4	ortosilísico	SiO_4^{4-}	ortosilicato
$H_2SiO_3 (H_4SiO_4 - H_2O)$	metasilísico	SiO_3^{2-}	metasilicato

Acidos orgánicos.

FORMULA DEL ACIDO	NOMBRE DEL ACIDO	ION	NOMBRE DEL ION
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	acético	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	acetato
$(\text{COOH})_2$	oxálico	$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	oxalato

Oxidos.

El oxígeno forma óxidos con la mayor parte de los elementos, ejemplos: Na_2O óxido de sodio, CaO óxido de calcio, FeO óxido ferroso, Fe_2O_3 óxido férrico.

En los óxidos en donde hay dos oxígenos unidos a un elemento se les denomina dióxidos, ejemplos:

CO_2	dióxido de carbono	PbO_2	dióxido de plomo
MnO_2	dióxido de manganeso	NO_2	dióxido de nitrógeno

FORMULA DEL ACIDO	NOMBRE DEL ACIDO	ION	NOMBRE DEL ION
H_2SO_2	sulfoxílico	SO_2^-	sulfoxilato
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	hiposulfuroso hidrosulfuroso	S_2O_4^-	hiposulfito hidrosulfito
H_2SO_5	peroximonosulfúrico	SO_5^-	peroximonosulfato
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	pirosulfúrico disulfúrico	S_2O_7^-	pirosulfato disulfato
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	peroxidisulfúrico	S_2O_8^-	peroxidisulfato
H_2MnO_3	manganoso	MnO_3^-	manganito
H_2MnO_4	mangánico	MnO_4^-	manganato
HMnO_4	permangánico	MnO_4^-	permanganato

Nomenclatura de complejos. En los compuestos en donde existe un ión complejo, éste puede ser el anión o el catión. Para nombrarlos, se menciona el anión y después el catión usando la preposición de para unirlos, no importando que el complejo sea el anión o el catión. Un complejo está formado -- por el átomo central y los ligandos.

Para nombrar el complejo se sigue el siguiente orden:

1) Se nombra primero el ligando negativo, después el ligando neutro y por último el átomo central, seguido de un número romano escrito entre paréntesis que indique el número de oxidación del mismo.

2) Si el complejo es el anión, al átomo central se le agrega el sufijo ATO seguido del número romano entre paréntesis.

3) Se debe especificar el número de ligandos de cada tipo usando los prefijos di, tri o tetra, etc.

Ejemplo:

$\text{Na}_2 \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ pentaciano-nitroso-ferrato (III) de sodio

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4$ sulfato de tetraamin-cobre (II)

LEYES QUE RIGEN LAS COMBINACIONES QUÍMICAS.

Las combinaciones químicas pueden estudiarse bajo dos aspectos: considerando solamente las masas que se unen para formar el compuesto o teniendo en cuenta también las condiciones que concurren en su formación y las variaciones de energía que en esta tienen lugar. Las leyes referentes al primer aspecto son las relativas a las masas y las que corresponden al segundo son las relativas a la energía.

LEY DE LAVOISIER O DE LA CONSERVACION DE LA MASA.

La masa de un compuesto es igual a la suma de las masas de los componentes.

En efecto:

a) La duración del año no ha variado en un tiempo X ; es evidente que serán muchas, muchísimas, infinitas en número puede decirse, las reacciones químicas realizadas durante ese tiempo, tanto en el sol como en la tierra; si en ellas se hubiese infringido la ley enunciada, la masa de dichos cuerpos sería mayor o menor, de cuya diferencia resultaría que habría variado el tiempo que invierte nuestro planeta en su movimiento de traslación alrededor del sol.

b) En un matraz de paredes delgadas se introducen azufre en flor y mercurio en proporciones determinadas, después de extraer el aire se cierra la lámpara. Situado después sobre un platillo de un péndulo espiral, éste oscila y se anota el número de oscilaciones que dá durante un tiempo dado. Si se somete a la acción del calor hasta que las substancias se combinan y después de enfriado se repite la operación anterior, veremos que el número de oscilaciones, en igual tiempo, es el mismo.

En general, llamaremos m y m' las masas de dos cuerpos simples que, al reaccionar químicamente entre sí, producen un compuesto determinado M . Según la ley, se tendrá:

$$M = m + m'$$

Aplicando esto a un caso concreto se tendrá:

En la combinación de 1 gramo de Hidrógeno con 8 gramos de Oxígeno, se forman 9 gramos de agua, evidentemente se tendrá:

$$\begin{array}{rcccl} 9 \text{ gramos} & = & 1 \text{ gramo} & + & 8 \text{ gramos} \\ \text{agua} & & \text{hidrógeno} & & \text{oxígeno} \end{array}$$

De esta Ley fundamental, base de la química moderna, se deriva esta consecuencia importante: Las reacciones químicas pueden escribirse en forma de igualdades matemáticas.

LEY DE PROUST O DE LAS PROPORCIONES DEFINIDAS.

Dos cuerpos, para formar un mismo compuesto, se combinan siempre en proporciones definidas e invariables, cualquiera que sea el origen de la combinación.

Es decir que, si son m y m' los componentes, la relación $\frac{m}{m'}$, es constante en la formación de un mismo compuesto. En la del agua, la relación $\frac{m}{m'}$, es de $\frac{1g}{8g}$ para el hidrógeno y el oxígeno, bien se hayan combinado por inflamación de la mezcla de los dos gases, bien por la combustión del hidrógeno en el oxígeno del aire o bien por la que puede tener lugar entre aquel como reductor y el oxígeno de los óxidos férrico o cúprico, convenientemente calentados.

En la formación del gas clorhídrico (HCl) la relación $\frac{m}{m'}$ es de $\frac{1g}{35.5g}$ para el hidrógeno y el cloro, proceda de la síntesis directa de estos cuerpos, de la reacción entre dos-

cuerpos compuestos; en uno y otros casos, sea el agua o sea el gas clorhídrico, respectivamente, las propiedades son -- siempre las mismas, lo propio con la constancia en la reacción de sus masas..

Al compuesto químico que, siendo constante en el número y la naturaleza de sus componentes y en la proporción entre éstos, lo sea también en las propiedades físicas y químicas del mismo, se llama especie química. Si entre dos o más compuestos, esta constancia se concreta a las tres primeras condiciones y son diferentes sus propiedades químicas y aún algunas físicas, los compuestos de referencia se denominan -- cuerpos isómeros y la cualidad isomería.

Para explicar este fenómeno se supone que la diferencia en las propiedades tiene por causa, la distinta distribución de los componentes, que determina en aquellos la existencia de cantidades de energía diferentes. De ahí que, aun siendo los mismos componentes en calidad y número, el todo -- no sea el mismo; como sucede con las palabras Roma y Ramo, -- que, teniendo idénticas letras y en idéntico número, tienen diferente significación por efecto tan solo de la colocación de dos de sus letras.

LEY DE DALTON O DE LAS PROPORCIONES MULTIPLES.

Cuando dos cuerpos se combinan en más de una proporción para formar compuestos diferentes, si la masa de uno de los componentes permanece fija, las masas del otro varían en relación sencilla.

La relación $\frac{m}{m'}$ de la Ley de Proust limita la proporción de los componentes al caso de una combinación; para el caso en que se formen dos o más compuestos con los mismos -- cuerpos simples, supuesto constante uno en su masa m y va --

riando el otro m' se formula la Ley que antecede.

Sea la serie de compuestos que forman el nitrógeno y el oxígeno. A la invariable masa del nitrógeno, 14 gramos, se unen, para formar diferentes compuestos, las masas de oxígeno siguientes:

8 g x 1 de oxígeno para formar el óxido nitroso.

8 g x 2 de oxígeno para formar el óxido nítrico.

8 g x 3 de oxígeno para formar el anhídrido nitroso.

8 g x 4 de oxígeno para formar el peróxido de nitrógeno,

8 g x 5 de oxígeno para formar el anhídrido nítrico.

en donde se ve, que los multiplicadores de la masa 8 g de -- oxígeno, siguen la relación sencilla de 1:2:3:4:5.

LEY DE RICHTER O DE LOS NUMEROS PROPORCIONALES, GE NERALIZADA POR BERZELIUS.

Las masas de diversos cuerpos que se combinan con una misma masa de otro, tomado como unidad, son también, exactamente o multiplicadas por factor sencillo, las masas con las que aquellos cuerpos se combinan entre sí.

Hecho el análisis cuantitativo y centesimal de diferentes cuerpos AM, BM, CM,.....PM, si se supone que el - cuerpo M, que figura en todos ellos, es el oxígeno, y también que la masa de este gas es igual a 100 g, se conoce la masa de los demás cuerpos, en función del valor propuesto a éste, estableciendo una proporción para cada uno y despejando el cuarto término. Sea uno de los cuerpos, AM, el agua, formada por el hidrógeno y el oxígeno, y cuya composición -- centesimal es de:

O 88.89

H 11.11

se tendrá que:

$$\frac{88.89}{11.11} = \frac{100 \text{ g}}{x} \quad \dots \quad x = 12.50 \text{ g}$$

es decir, que, suponiendo que sean 100 g de oxígeno los que entren en la formación del agua, el hidrógeno figurará con 12.50 g en la misma. Haciendo, lo propio con los diferentes cuerpos restantes, se conocerá el número representativo de cada masa A, B, C, P, que, con los 100 g de oxígeno, forman los respectivos compuestos. Se podrá entonces, obtener una tabla de números diferentes, hallados con relación al valor 100 g asignado a la masa del oxígeno. Estos números -- por su origen, se llaman números proporcionales y también masas o pesos de combinación.

Estos números proporcionales, por los que está representadas las masas de los cuerpos simples, pueden proceder -- de cualquier otro, arbitrario, dado a un cuerpo, considerado como término de comparación y base del sistema. Berzelius partió del oxígeno, al que asignó la masa de 100 g, correspondiendo entonces para el hidrógeno la de 12.5 g. Wollaston, vió que resultaban muy altos números al dar esta asignación, por lo que dió el valor 10 g a la masa de aquel cuerpo.

Después, con el objeto de reducir más aún su magnitud y teniendo en cuenta que el número que corresponde al hidrógeno en todos los sistemas es el menos de la tabla, quedó este cuerpo como base de sistema y se adoptó para punto de -- partida el número que representa su masa, que se supuso -- igual a 1. De este modo los números proporcionales eran -- los mismos de Berzelius, divididos por 12.50 puesto que el --

adjudicado al hidrógeno 1 es el cociente de $\frac{12.50}{12.50}$; resultan-
do así para las masas de oxígeno, flúor, cloro, bromo y yodo
un valor de 8, 19, 45.5, 80 y 127, respectivamente.

LEY VOLUMETRICA. GAY LUSSAC.

A igualdad de presión y temperatura, si dos gases se-
combinan para formar un compuesto gaseoso o susceptible de -
alcanzar este estado, entre los volúmenes de los gases que -
se combinan, la suma de estos y el volumen del cuerpo resul-
tante existe una relación sencilla.

Esta ley, relativa a las combinaciones en volumen, no
tiene el grado de exactitud de las leyes antes expuestas; -
porque fundada en las Leyes de Boyle-Mariotte y Gay-Lussac--
Dalton, referentes a la compresión y dilatación de los gases,
y siendo éstas tan solo exactas dentro de ciertos límites, -
aquella lo habrá de ser también condicionalmente. Una expe
riencia clásica ideada por Hoffman explica los extremos de -
la Ley mencionada. Se disponen de tres voltímetros, de tal -
modo, que una misma corriente eléctrica pase por ellos, colo
cados uno a continuación de otro. El voltímetro inicial con-
tendrá una solución saturada de NaCl adicionada de 1/10 de -
su volumen de ácido clorhídrico concentrado; el voltímetro -
siguiente, se llena de agua destilada, acidulada con un poco
de Ac. sulfúrico y en el último voltímetro C, se introduce -
otra solución, también saturada de NaCl, con 1/10 de su volu
men de solución amoniacal muy concentrada. Los tres cuerpos-
HCl, H₂O y NH₃ se descomponen: en cada cátodo de los tres vol
tímetros hay un volumen igual de hidrógeno puesto en liber-
tad, y en los ánodos se puede ver que el cloro, el oxígeno y
nitrógeno figuran por 1, 1/2, 1/3, respectivamente, del volu
men de hidrógeno. Relación que para evitar fracciones, puede
también expresarse del siguiente modo:

Gas clorhídrico formado por	1 vol. de cloro 1 vol. de hidrógeno
Agua formada por	1 vol. de oxígeno 1 vol. de hidrógeno
Amoniaco formada por:	1 vol. de nitrógeno 3 vol. de hidrógeno.

De la ley de Gay-Lussac se derivan dos corolarios:

1o. El volumen del compuesto gaseoso no es, en ningún caso, superior a la suma de los volúmenes de los gases componentes.

2o. Si los volúmenes de los dos compuestos son desiguales, el volumen del compuesto resultante es menos que la suma de aquéllos.

Este hecho del segundo corolario se llama contracción de volumen, entendiéndose por tal relación que existe entre la disminución del volumen al verificarse la combinación y el volumen de la mezcla de los gases componentes. Así: 2 vol. de hidrógeno y 1 vol. de oxígeno, combinándose forman, 2 vol. de vapor de agua; por lo tanto: $\frac{(2+1)-2}{2+1}$ es la relación, y si se verifican las operaciones indicadas se obtendrá como resultado $1/3$, lo que indica que la contracción en este caso será de $1/3$.

Si se llama V a la suma de los volúmenes de los cuerpos antes de combinarse, v al volumen de los cuerpos o compuesto resultante y C a la contracción se tendrá:

$$C = \frac{V - v}{V}$$

Expresión matemática que pueda dar, en los diferentes casos, el valor de C en función de V y v.

Sin ser de carácter general puede añadirse que: Cuando los gases se combinan en volúmenes iguales, el volumen - del compuesto es igual a la suma de los volúmenes de los componentes. Es decir, que en estos no existe contracción: ejem plo: 1 vol. de hidrógeno y 1 vol. de cloro producen 2 vol. - de ac. clorhídrico.

PARAMETROS QUIMICOS.

P E S O A T O M I C O .

Se expresan los pesos de partículas fundamentales en u.m.a. Esta es una unidad conveniente de masa atómica seleccionada para que el isótopo del carbono ${}_6\text{C}^{12}$ tenga una masa de exactamente 12, y también para que todos los isótopos tengan masas muy cercanas a enteros. Hasta 1961, la escala de los pesos atómicos de los físicos se basó en $g\text{O}^{16} = 16$ u.m.a., mientras que la escala de los pesos atómicos de los químicos se basó en una definición que establece el peso atómico del oxígeno con isótopos que se encuentran en la atmósfera te-rrestre como exactamente 16.0000. Actualmente tanto los químicos como los físicos están de acuerdo con la base definida que establece ${}_6\text{C}^{12} = 12.0000$.

En algunos casos, el elemento que se encuentra en la naturaleza es casi isotópicamente puro. Por ejemplo, el hidrógeno es aproximadamente 99.98% ${}_1\text{H}^1$ y 0.015%, ${}_1\text{H}^2$. La masa exacta del isótopo más ligero es 1.0078 u.m.a., y la del isótopo más pesado es 2.0141 u.m.a. La masa atómica promedio para el hidrógeno que se encuentra en la naturaleza es de 1.0080 u.m.a. muy cercana a la masa atómica de ${}_1\text{H}^1$. No siempre se presenta este caso. El boro se encuentra en dos variedades, el B^{10} (masa atómica = 10.01 u.m.a.) que constituye 18.8% del boro que se encuentra en la naturaleza; el resto es B^{11} (masa atómica = 11.01 u.m.a.). Por lo tanto, el peso atómico del elemento natural es 10.82, un valor considerablemente diferente del peso de cualquiera de los isótopos que lo componen.

Las masas atómicas son usadas por los químicos para describir el comportamiento de un gran número de átomos, éstas representan las masas promedio de los átomos tal y como se encuentran en la naturaleza y que estos átomos promedio -

están formados por uno o más isótopos, se efectúan los cálculos químicos como si los grupos de átomos que se están considerando estuvieran constituidos por sólo un tipo, cada uno con la masa atómica promedio.

En otras palabras, se trata con grandes cantidades de átomos y solamente interesa su comportamiento promedio; de aquí que se describa éste como si fuera el comportamiento de un átomo promedio que tuviera una masa atómica promedio. Las masas atómicas promedio son conocidas como pesos atómicos. Se expresa el peso de un átomo promedio en unidades u.p.a., - en donde $1 \text{ u.p.a.} \equiv 1 \text{ u.m.a.}$

La tabla de los pesos atómicos es un diccionario químico que permite convertir los números relativos de los átomos, expresados en las fórmulas químicas y en las ecuaciones químicas, en los pesos relativos de estos átomos.

Ejemplo.-

¿Cuál es el tanto por ciento de hidrógeno, en peso, - en el fluoruro de hidrógeno puro (fórmula: HF).

Esta fórmula indica que una muestra de fluoruro de hidrógeno contiene una razón de 1:1 de átomos de hidrógeno con respecto a los del flúor. No indica nada acerca de los pesos relativos del hidrógeno y el flúor en este compuesto. La tabla de pesos atómicos indica que un átomo de flúor es aproximadamente 19 veces más pesado que un átomo de hidrógeno. Ahora el problema es: ¿cuáles deben ser las masas relativas del hidrógeno y el flúor para que las razones de los números de átomos sean 1:1?

Si un átomo de flúor pesa 19 veces más que un átomo de hidrógeno, debe tener 19 pesos de flúor por cada peso de hidrógeno para obtener un compuesto con la razón atómica 1:1. Si los pesos escogidos son gramos se toma 1 g. de hidrógeno para combinarlo con 19 g. de flúor y formar 20 g. de fluoru-

ro de hidrógeno. De aquí que el tanto por ciento de hidrógeno es:

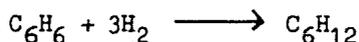
$$\frac{\text{1 g de hidrógeno}}{20 \text{ g de fluoruro de hidrógeno}} \times 100 = 5\%$$

E L M O L Y E L A T O M O

G R A M O .

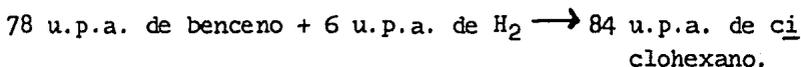
El problema de ejemplo fué hecho en términos de las unidades de pesos atómicos definidos anteriormente (1 u.p.a. = 1.66×10^{-24} g). Esta unidad es demasiado pequeña para el químico. La tabla de los pesos atómicos establece las masas relativas del átomo independientemente de la unidad asignada a los números. Se puede decir que los números se refieren a gramos. Obviamente, ya no se refiere a las masas de los átomos individuales, aunque así como 1 u.p.a. de oxígeno, 1 g de hidrógeno contiene el mismo número de átomos (no uno) que 16 g. de oxígeno.

Este punto se puede aclarar aún más mediante un ejemplo. Considerando la reacción discutida anteriormente:

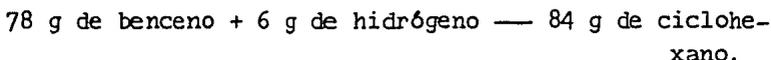


Esta ecuación dice que tres moléculas de hidrógeno -- reaccionan con cada molécula de benceno para formar ciclohexano. El coeficiente 1 (sobrentendido) y el coeficiente 3 significan que una molécula de benceno reacciona con tres moléculas de hidrógeno; también significan que una ONVA de benceno reacciona con tres ONVA de hidrógeno. La ecuación dice la razón de los números de moléculas que están reaccionando. Con la ayuda de los datos de los pesos atómicos se restringe

la interpretación de la ecuación química a una que implique una molécula de benceno, escribir

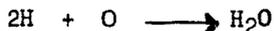


Ahora esto dice que 78 u.p.a. de benceno reaccionan con 6 u.p.a. de hidrógeno, pero también dice que 78 toneladas de benceno reaccionan con 6 toneladas de hidrógeno. Ya que esta ecuación indica, en cualquier unidad las masas relativas de los reactivos y los productos resultantes, bien se escoge -- una conveniente, como gramos. Así se escribe la ecuación:



En consonancia con esto, los coeficientes de la ecuación química no indican ya los números de moléculas sino indicarían números de moles de moléculas y el mol sería el número de moléculas que hay en 78 g de benceno, o el número de moléculas en 6 g de hidrógeno, o el número de moléculas en 84 g de ciclohexano. Se encuentra que la ecuación química -- no tan sólo indica los números relativos de moléculas sino también los números relativos de moles; el peso de una sola molécula en unidades de peso atómico es el mismo, numéricamente, que el peso de un mol en gramos. El mol es un paquete conveniente, como una docena o una gruesa; pero mucho más grande.

En las reacciones químicas del tipo:



los elementos no están en su forma molecular normal sino en forma atómica. Bajo tales condiciones, se interpretan estas

ecuaciones como si se dijera que dos átomos de hidrógeno más un átomo de oxígeno forman una molécula de agua, o dos moles de átomos de hidrógeno más un mol de átomos de oxígeno forma un mol de agua. Por convención, el número correspondiente a un mol cuando se aplica a átomos se llama un átomo gramo. Así, se lee la ecuación anterior no en término de moles sino como sigue: dos átomos gramo de hidrógeno y un átomo -- gramo de oxígeno se combinan para formar un mol de agua. El número correspondiente a un mol es llamado un mol cuando se refiere a átomos. El peso de un átomo gramo de cualquier elemento es el peso atómico en gramos. El peso de un mol de cualquier molécula es la suma del peso de los átomos gramo de los elementos requeridos para formar un mol de esa molécula. Esto se deduce a partir de la conservación de la masa aplicada a ecuaciones como la anterior. El peso de un átomo gramo de un elemento se conoce como el peso molecular gramo. En la práctica, estos nombres a menudo son simplificados has ta peso atómico y peso molecular.

E S T E Q U I O M E T R I A.

La estequiometría es la rama de la matemática química que estudia las relaciones de peso determinadas por las ecuaciones y fórmulas químicas. Ya se ha visto que las ecuaciones químicas acopladas con los pesos atómicos proporcionan la clave de estas relaciones. Ahora se desea expresar estas relaciones gravimétricas en la escala más grande, lo que involucra moles gramo y átomos gramo, en lugar de la escala -- más pequeña, que implica átomos y moléculas individuales. -- Se eliminan muchas inquietudes si, al efectuar estos problemas, se recuerda que el mol es un número, como una docena o una gruesa. Se selecciona originalmente porque representa un número de moléculas que puede pesarse convenientemente en

una balanza analítica, y este número es tal que un mol de -- cualquier tipo particular de átomo (estrictamente hablando, -- un átomo gramo) tiene una masa igual al peso atómico en gramos. Este concepto proporciona una alternativa para manejar problemas estequiométricos. Se puede interpretar una ecuación como aplicable a moléculas individuales con la masa expresada en unidades de peso atómico, o se puede interpretar una ecuación aplicada a moles de moléculas con la masa expresada en gramos. Ejemplo.--

Se sabe que un óxido tiene la fórmula M_2O_5 . En su -- forma pura, este compuesto contiene 75.27% de M en peso, -- ¿cuál es el peso atómico de M? M es uno de los elementos conocidos dados en la tabla de pesos atómicos; ¿cuál de ellos es?.

En cualquier muestra de M_2O_5 , hay dos átomos gramos -- de M por cada cinco átomos gramo de oxígeno. Además, una -- muestra de 100 g M_2O_5 75.27 g de M y 24.73 g de oxígeno. Si se conoce el número de átomos gramos de oxígeno en esta -- muestra se puede calcular el número de átomos gramos de M en 75.27 g. Esto proporciona el peso atómico.

Primero se calcula el número de átomos gramo en 24.73 g de oxígeno, con la ayuda de la notación de unidades.

$$24.73 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ g at. O}}{16.00 \text{ g O}} = 1.546 \text{ g at. O}$$

Se convierten los átomos gramo de oxígeno en átomos gramo de M como sigue:

$$1.546 \text{ g at. O} \times \frac{2 \text{ g at. M}}{5 \text{ g at. O}} = 0.6181 \text{ g at. M}$$

Se conoce el número de átomos gramo de M en 75.27 g de M, se puede escribir:

$$\frac{75.27 \text{ g M}}{0.6181 \text{ g at. M}} = \frac{121.8 \text{ g M}}{1 \text{ g at. M}}$$

De aquí, que el peso atómico es 121.8, y M corresponde al -- elemento antimonio.

Ejemplo.-

¿Cuántos gramos de fósforo y de yodo se necesitan de acuerdo con la ecuación



para producir 14.0 g de HI?

Se calcula primero el número de gramos de fósforo requeridos. La ecuación dice que en esta reacción se necesita un mol de fósforo tetraatómico para producir doce moles de yodo de hidrógeno. En la notación unitaria, esto se convierte en:

$$\frac{1 \text{ mol P}_4}{12 \text{ moles HI}}$$

Para convertir esta relación en una relación en peso, se debe conocer el peso molecular de estas dos moléculas. Este es simplemente la suma de los pesos atómicos gramo de cada átomo en la molécula, o

$$\text{Peso molecular } P_4: \frac{123.90 \text{ g } P_4}{\text{mol } P_4}$$

$$\text{Peso molecular HI: } \frac{127.92 \text{ g HI}}{\text{mol HI}}$$

Con la ayuda de la notación unitaria, se escribe:

$$\frac{1 \text{ mol } P_4}{12 \text{ moles HI}} \times \frac{123.90 \text{ g } P_4}{1 \text{ mol } P_4} \times \frac{1 \text{ mol HI}}{127.92 \text{ g HI}} \times \frac{14.0 \text{ g HI}}{\text{Reacción}} = \frac{1.13 \text{ g } P_4}{\text{Reacción}}$$

El primer factor de esta ecuación se debe a partir de la ecuación química. El segundo y el tercer factores convierten los moles de fósforo y yoduro de hidrógeno en gramos de fósforo, yoduro de hidrógeno. En esta reacción particular, sin embargo, se desea formar 14 g HI; de aquí que, para obtener la respuesta final, se multiplica por el último factor.

El peso de yodo requerido, para producir 14.0 g de HI se obtiene en una forma diferente. De acuerdo con la ecuación, todo yodo en el yoduro de hidrógeno proviene del reactivo, el yodo. Cada mol de yoduro de hidrógeno (que pesa -- 127.92 g) contiene un átomo gramo de yodo (pesando 126.90 g). Así, en la notación unitaria, se puede escribir.

$$\frac{126.90 \text{ g de yodo}}{127.92 \text{ g HI}} \times \frac{14.0 \text{ g HI}}{\text{reacción}} = \frac{13.9 \text{ g de } I_2}{\text{reacción}}$$

CAPITULO II

- 1.- ESTADO NATURAL DE LOS ELEMENTOS.
- 2.- OCURRENCIA DE LOS ELEMENTOS.
- 3.- USOS DE LOS PRINCIPIOS FISICOQUIMICOS EN LA EXPLICACION Y PREVISION EN LA OCURRENCIA DE LOS ELEMENTOS.
- 4.- EXTRACCION DE LOS ELEMENTOS.

ESTADO NATURAL DE LOS ELEMENTOS

Los elementos en la Naturaleza se encuentran libres -- en forma elemental o combinados. Siempre ocurrirán en la -- forma más estable, respondiendo a sus características físico químicas, y a su natural repelençia hacia el intemperismo. En las regiones de la tierra que nos son asequibles, no se encuentran los diferentes elementos distribuidos de manera uniforme, sino que, por el contrario en el transcurso de la evolución geológica ha habido separaciones. Estas han dado lugar a una acumulación de los elementos específicamente más pesados (principalmente los metales pesados) y de sus combinaciones, en el centro de la Tierra, mientras que en la parte externa y en la superficie han quedado los elementos específicamente más ligeros. Sin embargo, también en las regiones asequibles a nuestra observación directa ha habido separaciones. Algunos elementos se hallan casi en todas partes donde el hombre puede llegar, por ejemplo el oxígeno, que se encuentra formando parte de las rocas de la corteza terrestre, en el agua y en la atmósfera gaseosa que rodea a nuestro planeta, pero la mayor parte se halla acumulada en ciertos puntos, faltando casi por completo en otros, o existiendo solo en mínima proporción. El nitrógeno se encuentra -- casi exclusivamente en el aire. El hidrógeno en el agua y -- en la corteza sólida del globo y el silicio y el aluminio se hallan exclusivamente en esta última. Es bien sabido que el oro, -- la plata y otros metales de interés usual, se hallan -- acumulados en ciertos puntos que se llaman yacimientos, y -- también es bien sabido que el cloro, (uno de los dos componentes esenciales de la sal común) se encuentra casi exclusivamente en el agua de mar y además en los llamados yacimientos de sal gema. Si prescindiendo de estos detalles, -- cuya extraordinaria importancia para la vida práctica es --

evidente, se trata de formar una imagen de las cantidades de los diferentes elementos que por término medio existen en la naturaleza, se llega a un resultado muy sorprendente. En la corteza terrestre, cuya masa total es muy superior a la de la atmósfera y a la de los mares y lagos de la tierra, solo existen en gran cantidad, hasta una profundidad de unos 16 km., el oxígeno, el silicio y el aluminio. Las cantidades de estos tres elementos suman el 82.34 de los átomos y el 87% del peso total. Todos los demás elementos se distribuyen el resto, predominando también en este caso (si se calcula el porcentaje atómico) únicamente hierro, calcio, sodio, potasio, magnesio e hidrógeno, que existen en proporción superior al 1%. Todos los demás elementos juntos no llegan a sumar un 1%.

Se ve que el elemento del que depende principalmente la vida sobre este planeta, es el carbono; que los elementos en los que se basa la cultura técnica, tales como los metales más usuales, a excepción del hierro, y finalmente que el elemento que desde hace siglos ha preocupado al hombre más que ningún otro, el oro, solo desempeña un papel muy secundario en el sistema terrestre.

Se conocen al presente 105 elementos 88 han sido encontrados en la naturaleza y el resto ha sido sintetizado artificialmente. Es más importante, sin embargo, la aprovechabilidad que la abundancia.

Por ejemplo el U es 10 veces más abundante que el Hg- la plata pero sin embargo no es fácil encontrar depósitos donde se haya concentrado naturalmente sino que está sumamente difundido.

A continuación vienen dadas las cifras correspondientes a los tantos por ciento atómicos, de los elementos más abundantes distribuidos en la corteza terrestre:

- 1.- O 52.32 4.- Al 5.53 7.- Ca 1.48 10.- Ti 0.22 13.- Mn 0.03
 2.- H 16.95 5.- Na 1.95 8.- Mg 1.39 11.- C 0.14 14.- N 0.03
 3.- Si 16.67 6.- Fe 1.50 9.- K 1.08 12.- P 0.04 15.- S 0.03

Como se infiere de estos datos, del número total de los átomos que constituyen la corteza terrestre, incluyendo las tres envolventes: la atmósfera, la hidrósfera y la litósfera, un 99% está constituido solo por 15 elementos, correspondiendo sólo un 0.6% a todos los restantes elementos juntos.

En condiciones normales son gaseosos solo el H, O, F, Cl y los gases inertes, esto es, los elementos situados en la parte superior derecha de la tabla periódica. Líquidos, en condiciones normales, son el Br y el Hg. Por causa de su fácil subenfriamiento, a menudo se obtienen en estado líquido el Cs (T.f + 28°C) y el Ga (+ 30°C). Los restantes elementos en condiciones habituales son sólidos.

En estado libre los elementos, en su gran mayoría, -- presentan un aspecto metálico, con reflejos de blanco argentino a gris oscuro: esto se refiere no solamente a los metales típicos, sino también a una serie de no metales: C (gráfito), Si, As, Se y Te. Son muy pocos los elementos que, -- presentando acento metálico, tengan otros matices, así, el cobre tiene un color rojo; el oro, amarillo; el Bi unos reflejos rojizos; el Pb, azulados; el I, violetas negruscos. -- Entre los elementos que no tienen aspecto metálico, el S es de color amarillo, el F, amarillo verdoso muy pálido, el Cl, verde amarillento, y el Br, pardo rojizo. Son incoloros H, N, O y los gases inertes; de los elementos sólidos, sólo el fósforo (el blanco) y el carbono diamante. De lo dicho se infiere que todos los elementos de los períodos 4-7, presentan un aspecto metálico, con excepción del bromo y de los gases inertes.

De los elementos sólidos solo el fósforo y el carbono diamante no lo presentan.

Algunas propiedades físicas, como el radio atómico la temperatura de fusión, el peso específico, la dureza, etc., - están relacionados con el tipo de la red cristalina y estrictamente hablando, solo pueden ser equiparadas cuando los enrejados cristalinos de los elementos considerados son el mismo tipo.

Durante las primeras etapas de su formación la Tierra estaba en un estado de fusión y los elementos más abundantes eran probablemente O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, Ni, S. Al enfriarse la tierra la gran mayoría del hierro y níquel se hundieron hacia el centro y se formó una capa líquida de silicatos de Mg y sulfuros de hierro alrededor. Un enfriamiento posterior causó la cristalización de estos silicatos (olivinos) aislando térmicamente el corazón interno y formando el manto, contribuyendo a mantener líquido el corazón externo. - Un tercer enfriamiento provocó la formación de la costra o corteza con elementos más ligeros y más ricos en metales alcalinos, calcio y aluminio.

La consolidación de estos materiales tuvo lugar y se diferenciaron las dos capas siguientes.

- a) Rocas ligeras como granitos y aluminio, silicatos - (densidad 2.7 con 70 % de SiO_2 , siendo Al_2O_3 el elemento siguiente en abundancia).
- b) Rocas pesadas como los basaltos (densidad 2.9-3.0 - con 45 % de SiO_2 y con MgO como segundo componente).

Corrientes de convección y movimientos telúricos fueron las causas de continuas rupturas y recomposiciones de la costra, por lo que aunque la mayoría de la corteza visible -

esté compuesta de granito, existen afloramientos claramente producidos por rocas de capas más profundas con composiciones de basaltos.

La corteza terrestre finalmente ha sufrido una serie de transformaciones mediante erosiones por agua, CO_2 , aire - desintegrando las rocas originales y produciendo material - que es acarreado por las corrientes y sedimentado posteriormente en aguas tranquilas, constituyendo lo que se conocen como rocas sedimentarias. Estas rocas originalmente compuestas de materiales sueltos, al sufrir las presiones externas del material que se acumulaba sobre ellas se compactaron produciendo sales, calizas y areniscas. Constituyen el 5 % de la corteza y son la fuente principal de venas explotables.

OCURRENCIA DE LOS ELEMENTOS

Metales cuya posición en la tabla redox es arriba de la del hidrógeno rara vez se encuentran en forma nativa en la naturaleza mientras que los que ocupan posiciones inferiores a menudo se presentan así. Otra generalización útil es que los compuestos naturales generalmente, si se encuentran en la corteza, deben tener una solubilidad muy baja en agua para poder haber resistido el intemperismo.

Los compuestos más solubles han sido naturalmente - - arrastrados a los mares o los lagos.

Y finalmente constituyen los lechos salinos de lagos o mares interiores desecados. Los compuestos naturales de composición definida y constantes físicas iguales se llaman minerales y si son económicamente explotables reciben el nombre de menas. El material de relleno sin valor que generalmente acompaña a los minerales valiosos se llama ganga.

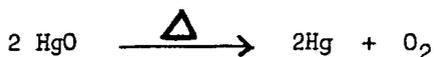
Los silicatos minerales al presente tienen poca aplicación para obtener elementos que los constituyan, a menos - que él o los elementos acompañantes sean de reconocido valor, por ejemplo berilio, micas litíferas, zircón.

De los océanos se obtienen actualmente parte de las - iones que constituyen sus sales, ya sea en forma de compuestos como el NaCl, ya en forma elemental como bromo, magnesio y yodo.

USOS DE LOS PRINCIPIOS FISICOQUIMICOS EN LA EXPLICACION Y PREVISION EN LA OCURRENCIA DE LOS ELEMENTOS.

Una de las cantidades más importantes asociadas con una reacción química es el cambio de calor que acompaña a la reacción. Al incorporar los cambios de calor a las ecuaciones escritas para incorporar reacciones, se llega a lo que se conoce como ecuaciones termoquímicas. Estas ecuaciones pueden usarse para calcular la cantidad de calor desprendido o absorbido cuando se consume o se forma una cantidad dada de sustancia reaccionante o de producto.

Ejemplo: Usando la ecuación siguiente, calcular:



- La cantidad de calor absorbido cuando se descomponen 3.84 moles de óxido mercuríco.
- La cantidad de gramos de mercurio producidos por adsorción de una K caloría.

Solución:

- El problema consiste en convertir moles de HgO en Kcal. de calor absorbido.

El factor de conversión viene dada por la ecuación:

$$2 \text{ moles HgO aproximadamente igual } 43.4 \text{ Kcal.}$$

por consiguiente, la cantidad de calor absorbido = 3.84 moles

$$\text{de HgO} \times \frac{43.4 \text{ Kcal}}{2 \text{ moles HgO}} = 83.3 \text{ Kcal}$$

- Para establecer una relación entre la cantidad de calor absorbido y el número de gramos de Hg formados, tenemos la siguiente ecuación, que relaciona-

el calor absorbido con las moles de Hg:

43.4 Kcal aproximadamente igual 2 moles Hg

Pero como 2 moles de Hg pesan $2 \times 200.6 \text{ g} = 401.2 \text{ g}$, - el factor de conversión buscado, ha de ser:

43.4 Kcal $\overline{\hspace{2cm}}$ 401.2 g Hg

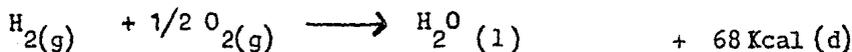
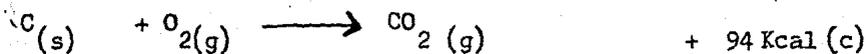
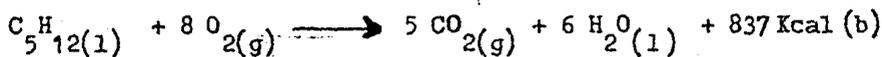
Núm. de gramos de Hg formados = $1 \text{ Kcal} \times \frac{401.2 \text{ g Hg}}{43.4 \text{ Kcal}} = 9.24 \text{ g Hg}$.

Las ecuaciones termoquímicas se asemeja en muchas de sus propiedades a las ecuaciones algebraicas ordinarias. Por ejemplo el cambio térmico en una reacción es directamente - proporcional a las cantidades de reaccionantes o de productos, se deduce que ambos miembros de una ecuación termoquímica pueden multiplicarse por el mismo factor sin que se afecte su validez. En particular 2 ecuaciones termoquímicas pueden sumarse o restarse para obtener una tercera ecuación - igualmente válida, el siguiente ejemplo ilustra como pueden usarse las relaciones para calcular cambios de calor en reacciones en las cuales la medición sería difícil si no imposible.

Ejemplo: Calcular el cambio de calor en la formación del compuesto orgánico C_5H_{12} (n-pentano) a partir de los elementos:

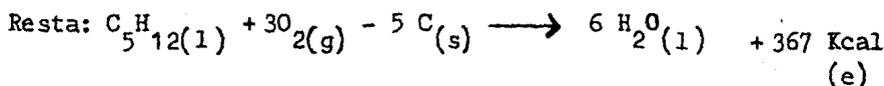
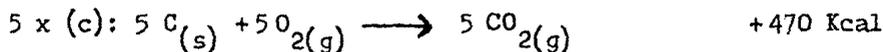
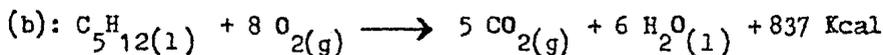


Aunque esta reacción no puede efectuarse en el laboratorio, se pueden medir los cambios térmicos en las siguientes reacciones:

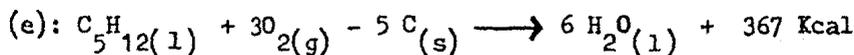


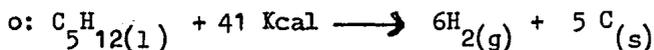
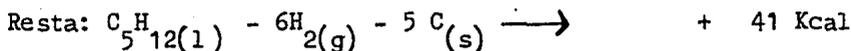
Mostrar como la información dada por las ecuaciones - termoquímicas b, c y d pueden usarse para calcular el cambio de calor correspondiente a "a".

Solución: se procede exactamente como si se tratara - de ecuaciones algebraicas; muestra meta es combinar b, c y d, de tal manera que se llegue a "a". Para hacerlo será conveniente empezar con b y eliminar CO_2 y H_2O , de los cuales ninguno aparece en a. Para eliminarse CO_2 solo es necesario -- multiplicar c por 5 y restarla de b:



Para eliminar el agua de la ecuación e, se multiplica d por 6 y se resta:





invirtiendo se obtiene la ecuación termoquímica que se busca.

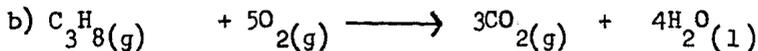
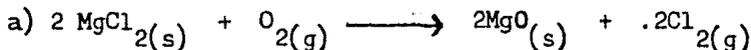
La cantidad de calor absorbido en una reacción química o desprendido, puede calcularse a partir de los calores de formación de los compuestos que intervienen en la reacción.

El calor de formación (H_f) de un compuesto se define como la cantidad de calor absorbida por mol cuando se forma el compuesto a partir de las sustancias elementales. Los calores de formación pueden aplicarse también al cálculo de cambios térmicos en reacciones en que intervienen más de un compuesto. Se puede demostrar que la cantidad de calor absorbido en una reacción es igual a la suma de los calores de formación de los productos, menos la suma de los calores de formación de las sustancias reaccionantes.

$$\text{Calor absorbido} = \sum H_f \text{ productos} - \sum H_f \text{ reaccionantes}$$

Toda sustancia elemental que toma parte en una reacción se omite al hacer estas sumas, pues el calor de formación de un elemento es, por convenio, igual a cero.

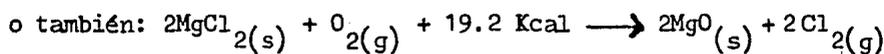
Ejemplo: Con valores tomados de tablas, calcular los cambios térmicos para las reacciones siguientes:



Solución:

a) La cantidad de calor absorbido, es la diferencia - entre el calor de formación entre dos moles de MgO y el calor de formación de dos moles de MgCl₂.

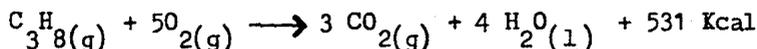
$$\begin{aligned} \text{Calor absorbido igual a } 2 \text{ Hf MgO} - \text{Hf MgCl}_2 &= 2(-143.8 \text{ Kcal}) \\ &\quad - 2(-153.4 \text{ Kcal}) \\ &= - 287.6 \text{ Kcal} + 306.8 \text{ Kcal} = + 19.2 \text{ KCal} \end{aligned}$$



b) Por el mismo procedimiento:

$$\begin{aligned} \text{Calor absorbido} &= 3 \text{ Hf CO}_2(\text{g}) + 4 \text{ Hf H}_2\text{O}(\text{l}) - \text{Hf C}_3\text{H}_8(\text{g}) \\ &= 3(-94.1 \text{ Kcal}) + 4(-68.3 \text{ Kcal}) - (-24.8 \text{ Kcal}) \\ &= -531 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

Se deduce que se desprenden 531 Kcal para la reacción escrita, en esta forma:

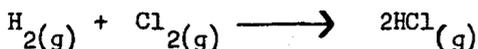


La cantidad de calor desprendido en una reacción puede determinarse en un aparato llamado calorímetro. Las sustancias reaccionantes pueden ser gases, líquidos o sólidos. - La reacción se inicia por un medio cualquiera adecuado; para muchas sustancias reaccionantes gaseosas es suficiente un alambre calentado eléctricamente. El calor desprendido en la reacción elevará la temperatura del calorímetro. Se mide cuidadosamente este aumento de temperatura; conocida la capacidad calorífica del calorímetro y la del agua contenida, se puede calcular la cantidad de calor desprendido en la reacción. La capacidad calorífica del calorímetro puede determinarse por medio de la medición del aumento de temperatura del mismo cuando se efectúa en el aparato una reacción --

que desprenda una cantidad de calor conocida.

Ejemplo: Se ha hallado que cuando reaccionan con cloro en una bomba calorimétrica 1.008 g de hidrógeno, la temperatura sube de 25.00°C a 29.24°C. El calorímetro, cuya capacidad calorífica es de 210 cal/°C, contiene 5.00 Kg de agua, calcular:

- La cantidad de calor desprendido.
- El cambio de calor para la reacción:



Solución:

- El calor desprendido en la reacción fue absorbido para elevar la temperatura del agua y del calorímetro. Esto es:

Calor desprendido por la reacción = calor absorbido por el agua + calor absorbido por el calorímetro (esta ecuación despreja la pequeña cantidad de calor absorbida por el ácido clorhídrico formado en la reacción). Para calcular el calor absorbido por el agua, recordamos que se necesita 1 cal para subir 1°C la temperatura de 1g de agua. El calor absorbido por 5000 g al pasar de 25 a 29.24°C, un aumento de temperatura de 4.24°C, ha de ser:

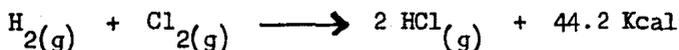
$$5000 \text{ g} \times 4.24^\circ\text{C} \times \frac{1.00 \text{ cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}} = 21\ 200 \text{ cal}$$

Como la capacidad calorífica de la bomba es 210 cal/°C y su temperatura, lo mismo que la del agua, ha aumentado - - 4.24°C, ha de haber absorbido:

$$4.24 \text{ } ^\circ\text{C} \times \frac{210 \text{ cal}}{^\circ\text{C}} = 890 \text{ cal}$$

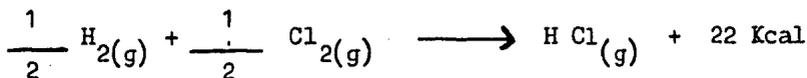
Por consiguiente, calor desprendido = 21 200 cal + 890 cal
= 22 100 cal

- b) Se ha visto que la reacción de 1.008 g, exactamente medio mol, de H₂ con cloro desprende 22 100 calorías. Para una mol de H₂ la cantidad de calor desprendido ha de ser de 44 200 cal o de 44.2 Kcal.



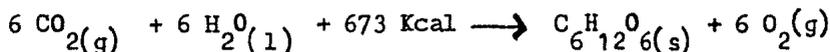
Ciertas reacciones pueden efectuarse de tal manera -- que se desprendan o absorben cantidades de energía en una -- forma distinta que el calor. Con frecuencia se produce o -- consume energía mecánica o eléctrica. A veces, como en la -- detonación de un explosivo, el cambio de energía es espectacularmente manifiesto. En otros casos el cambio de energía es menos evidente. Muchas reacciones espontáneas pueden ser vir para generar energía eléctrica; ciertas reacciones no es pontáneas pueden producirse por absorción de energía eléctrica.

Algunas reacciones espontáneas, notablemente entre hi drógeno y cloro, pueden iniciarse por absorción de luz.



En unos cuantos casos, la absorción de energía lumino sa puede producir una reacción no espontánea; la fotosíntesis es el ejemplo más importante de este tipo de reacción.

La luz visible, absorbida por el pigmento verde de las plantas, clorofila, permite se efectue una reacción endotérmica, no espontánea, cuyo efecto total puede representarse por la ecuación:



Cualquiera que sea el mecanismo de una reacción fotoquímica, se halla en general que la reacción de la radiación de alta energía (baja longitud de onda) es la más efectiva; la radiación ultravioleta ($\lambda = 100$ a 4000 \AA) es más productiva que la infrarroja.

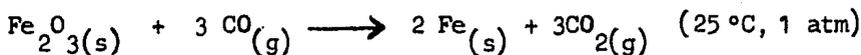
La ciencia de la termodinámica química considera los cambios de energía desde el punto de vista de las sustancias que participan en la reacción. Insiste de modo especial en ciertas cantidades que son independientes del camino seguido para efectuar la reacción, esto es, dependen solamente de la naturaleza y los estados de las sustancias reaccionantes y los productos. Entre estas cantidades termodinámicas figuran:

- 1.- El cambio de energía interna, ΔE que representa la cantidad total de energía absorbida en una reacción.
- 2.- El cambio de entalpia, ΔH , que puede medirse por la determinación de la cantidad de calor absorbido cuando se efectúa una reacción directamente a presión constante. El cambio de entalpia se calcula fácilmente a partir de datos de calores de formación. Como se indicó anteriormente, la cantidad de calor absorbida en una reacción puede obtenerse restando la suma de los calores de formación de las sustancias reaccionantes de la suma de los calores de formación de los productos. Se deduce que ΔH puede obtenerse en la forma exacta siguiente. Esto es:

$$\Delta H = \sum_{\text{productos}} H_f - \sum_{\text{reactivos}} H_f = \text{calor absorbido en la reacción} \\ \text{(T y P constantes).}$$

EJEMPLO:

Calcular ΔH para la reacción:



Solución:

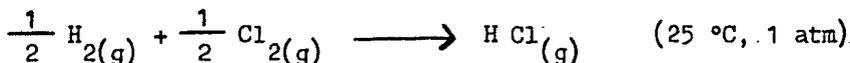
$$\text{Hf Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = -196.5 \text{ Kcal}, \text{ Hf CO}(\text{g}) = -26.4 \text{ Kcal},$$

$$\text{Hf CO}_2(\text{g}) = -94.1 \text{ Kcal}$$

Aplicando la reacción antes propuesta tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 3 \text{ Hf CO}_2 - (3\text{Hf CO} + \text{Hf Fe}_2\text{O}_3) \\ &= - 282.3 \text{ Kcal} - (-79.2 \text{ Kcal} - 196.5 \text{ Kcal}) = -6.6 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

Lo mismo que ΔE en una reacción química representa - la diferencia entre las energías internas de productos y reactivos, ΔH representa la diferencia de entalpia entre productos y reactivos. Un valor positivo de ΔH representa o - corresponde a una reacción en la cual la entalpia de los productos es mayor que la entalpia de las sustancias reaccio--nantes. En cambio si se encuentra que ΔH es negativo, se deduce que los productos han de tener una entalpia menor que - la de las sustancias reaccionnantes. Por ejemplo, el valor de $\Delta H = 22,1$ Kcal para la reacción:



Se puede interpretar que significa que la entalpia de una mol de HCl es 22.1 Kcal menor que la entalpia total de - medio mol de hidrógeno y media mol de cloro. Esta disminu--ción de entalpia es, lógicamente, numéricamente igual a la - cantidad de calor desprendido en la reacción: el desprendi--

miento de calor ocurre a expensas de una disminución de entalpia.

La entalpia de una substancia al igual que su energía interna, tiene un valor fijo a una presión y una temperatura determinadas. Esto quiere decir que el cambio de entalpia, ΔH , lo mismo que el cambio de energía interna, ΔE , es independiente del camino seguido para efectuar la reacción.

Cualitativamente, se puede interpretar el cambio de entalpia en una reacción en términos de las fuerzas relativas de los enlaces que mantienen unidas las partículas en los productos y en las substancias reaccionantes. Si estos enlaces son más fuertes en los reactivos que en los productos, ha de absorberse calor para efectuar la reacción, y ΔH es positivo.

A la inversa, si los enlaces que mantienen unidas las partículas en los productos son más fuertes que los que han de romperse para disociar las moléculas de los reactivos se desprende calor y ΔH es negativo.

3.- El cambio de energía libre ΔG , que es una medida de la máxima cantidad de trabajo útil que puede obtenerse de una reacción ($\Delta G = - W'$). De todas las magnitudes termodinámicas, ΔG es quizás la más importante para el químico, pues su signo le permite predecir si una reacción será o no espontánea a una temperatura y una presión determinada. El cambio de energía libre puede determinarse por medición de la cantidad máxima de trabajo útil realizado cuando se efectúa una reacción en una celda eléctrica; puede calcularse a partir de las energías libres de formación.

4.- El cambio de entropia, ΔS , que es una medida del grado en que una reacción conduce a un aumento en el azar o desorden. Las magnitudes ΔG , ΔH y ΔS están rela-

cionadas por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = \text{temperatura absoluta})$$

Esta ecuación es particularmente útil en cálculos en que interviene la variación de ΔG con la temperatura.

EXTRACCION DE LOS ELEMENTOS.

En la extracción de los elementos puros a partir de los minerales intervienen factores químicos, económicos y metalúrgicos. En ocasiones, dichos factores son contrapuestos; así, por ejemplo, el método químico más elegante para la preparación de un elemento es, rara vez, el más barato. Por otra parte, el uso a que esté destinado un metal puede decidir la elección entre diferentes métodos. Se tratarán principalmente los aspectos químicos de la extracción de los metales, tomando mayor interés en la explotación de las características químicas que facilitan su separación.

La extracción de un metal a partir de sus menas supone, generalmente, tres operaciones: concentración del mineral, extracción del metal crudo y refinado del mismo. Estos procesos serán discutidos, a continuación, con algunos de los principales ejemplos.

Entre los ejemplos más importantes de operaciones hidrometalúrgicas están:

- 1.- Tratamiento del mineral de sulfuro cuproso con ácido sulfúrico diluido en presencia del oxígeno atmosférico para producir sulfato de cobre.
- 2.- Lixiviación del mineral de plata con disolución de cianuro sódico, con lo que se extrae la plata en forma de complejo, $(Ag(CN_2))$.
- 3.- Lixiviación de los minerales de uranio con ácido sulfúrico o carbonato sódico, seguido de una purificación posterior mediante un proceso de intercambio iónico.
- 4.- Lixiviación amoniacal de sulfuros que contienen Ni, Co y Cu, en condiciones oxidantes para formar

- los complejos aminados del metal.
- 5.- Precipitación del magnesio del agua del mar como hidróxido.
 - 6.- Digestión de la bauxita con sosa cáustica bajo -- presión para extraer el aluminio soluble como alu^uminato dejando como residuo los materiales insolu^ubles.

A medida que se van agotando los minerales de elevada riqueza, y han de emplearse minerales más pobres y más complejos se hace más necesario el empleo de las separaciones - hidrometalúrgicas en la concentración preliminar. Los aspec^utos cinéticos de la lixiviación son de extraordinaria importancia, pues la desventaja principal de los métodos antiguos es la gran lentitud de la operación. Sin embargo, la aplica^ución de las nuevas técnicas de cambio iónico y extracción -- con disolventes, más versátiles y rápidas, ha permitido el - gran desarrollo de los nuevos procesos hidrometalúrgicos.

EXTRACCION DEL METAL

El mineral concentrado debe convertirse, generalmente en un compuesto adecuado para su ulterior reducción al metal. Los procesos pirometalúrgicos, que emplean altas temperatu--ras, son los más ampliamente empleados para la producción - del metal crudo en este caso, los factores de mayor importan^ucia son los termodinámicos. Los aspectos cinéticos no han - de tenerse usualmente en cuenta, puesto que el empleo de altas temperaturas asegura que el equilibrio químico se alcan^uce rápidamente.

Muchos óxidos pueden reducirse directamente al metal- (fundición); para ello se emplea una amplia variedad de agen^utes reductores, siendo el carbón uno de los más utilizados.-

El aluminio, silicio e hidrógeno son otros agentes reductores, que se emplean de preferencia al carbón en el caso de que el metal forme un carburo al ser reducido con aquél. El conjunto de las impurezas se separa por adición de un fundente conveniente que facilite la formación de escorias.

En el caso de los sulfuros minerales el método más empleado es el de la tostación, que lo convierte en óxido y éste es reducido después a metal. El proceso de tostación separa; además, impurezas volátiles tales como el arsénico. Por razones termodinámicas es preferible para la reducción utilizar un óxido mejor que un sulfuro.

CONCENTRACION DEL MINERAL

Excepto con minerales de elevada riqueza, siempre es necesaria esta primera etapa. El material no aprovechable puede separarse por un procedimiento físico o químico o por una combinación de ambos. Los métodos físicos incluyen los procesos de flotación y de separación por gravedad; en algunos casos, en que el mineral contiene un constituyente magnético, puede aprovecharse esta propiedad para su concentración. Los métodos químicos son los propios de la hidrometalurgia. Consisten en la lixiviación del mineral en solución acuosa para extraer el metal requerido en forma de alguna de sus sales solubles.

GRUPO I A. METALES ALCALINOS

1	GRUPO I A. METALES ALCALINOS				
2	Litio Li	Sodio Na	Potasio K	Rubidio Rb	Cesio Cs
3	30	28300	25900	120	1
4	Silico Aluminatos diversas como las micas	Sal gema NaCl Feldespato sodico Na AlSi ₃ O ₈ Nitrato chileno Na NO ₃ Borax Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Carnalita KCl MgCl ₂ 6H ₂ O Salitre KNO ₃ Feldespato pota- sico KAl Si ₃ O ₈	Asociado por reempla- zamiento en minerales de K y Li	Polucita Cs ₄ Al ₄ Si ₉ O ₂₆ H ₂ O
5	Metodos generales. Electrólisis de sus sales fundidas				
	LiCl + KCl	NaOH δ NaCl + CaCl ₂	KCl + CaCl ₂	RbCl + CaCl ₂	CsCl + CaCl ₂ δ Destilación en presencia de Ca como reductor

6 Con excepción del Li casi la totalidad de los elementos se obtienen a partir de sus soluciones naturales ó depositos salinos de mares y lagos secos.

GRUPO II A. METALES ALCALINO-TERREOS

1					
2	Berilio Be	Magnesio Mg	Calcio Ca	Estroncio Sr	Bario Ba
3	2	20900	36300	450	400
4	Berilio $3\text{BeO Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ Crisoberilo $\text{BeO Al}_2\text{O}_3$	Carnalita $\text{KCl Mg Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Magnetita MgCO_3 Dolomita $\text{Ca Mg C}_2\text{O}_6$ Espinela $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ Olivino $\text{Mg}_2 \text{SiO}_4$	Dolomita $\text{CaMg C}_2\text{O}_6$ Caliza CaCO_3 Yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Fluorita CaF_2 Apatita $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$	Estroncianita Sr CO_3 Celestita Sr SO_4	Whiterita BaCO_3 Barita BaSO_4

METODOS GENERALES: ELECTROLISIS DE SUS SALES FUNDIDAS

$\text{BeF}_2 + \text{NaF}$	$\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$	$\text{CaCl}_2 + \text{CaF}$	SrCl_2	BaCl_2
6	6			6
Reducción con Mg del BeF_2	Reducción con C del MgO			Reducción BaO con Al al vacío

6 La obtención de los cloruros se hace sin ninguna dificultad por disolución de los carbonatos con HCl con excepción del bario que presenta siempre como óxidos mezclados -- que necesitan tratamiento previos. El MgCl_2 se obtiene actualmente del agua de mar.

GRUPO III A					
1	Boro B	Aluminio Al	Galio Ga	Indio In	Talio T
2					
3	3	81.300	15	0.1	1
4	Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Bauxita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Criolita Na_3AlF_6 Silico-aluminatos	Pequeñas cantidades en blenda de zinc y en bauxita	Pequeñas cantidades en blenda de zinc y en casiterita	Se encuentra en huellas en las piritas
5	Reducción térmica de B_2O_3 con Na, Mg, Al	Reducción electrolítica de Al_2O_3 disuelta en criolita fundida	Subproducto en la extracción del zinc y del proceso Bayer	Ambos elementos se obtienen como subproductos de los humos de tostación de piritas mediante un proceso electrolítico o de reducción química	

GRUPO IV A					
1	Carbono C	Silicio Si	Germanio Ge	Estaño Sn	Plomo Pb
2					
3	320	277200	2	3	15
4	C elemental, diamante, grafito, carbón, combinado en carbotos	Cuarzo SiO_2 , todos los silicatos y <u>aluminio silicatos</u>	En las blendas de Zn Argirodita $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$	Casiterita SnO_2 Estanita SnS	Galena PbS Cerusita Pb CO_3
5	Destilación destructiva del C. Subproducto en varios procesos	Reducción electrolítica del SiO_2 Reducción de SiCl_4 por Zn o H_2	Reducción del GeO_2 con H_2	Reducción del SnO_2 con C	Tostación del PbS y reducción con C

GRUPO V A					
1	Nitrogeno N	Fosforo P	Arsenico As	Antimonio Sb	Bismuto Bi
2					
3	46	1180	2	0.2	0.2
4	Aire 78 % Proteínas Salitres KNO_3 NaNO_3	Apatita $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Clorapatita $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Sulfoarseniuros NiAs S FeAsS	Estibínita Sb_2S_3 Cervatita Sb_2O_3	Bismutínita Bi_2S_3 Bismutita Bi_2O_3
5	Destilación fraccionada del aire -- líquido. Descomposi- ción térmi- ca NH_4NO_2	Reducción en arco eléctrico con C en presencia de SiO_2	Tostación del mineral en ausencia de aire	Reducción del sulfuro con Fe	Tostación y reducción del óxido con C

GRUPO VI A					
1	Oxígeno O	Azufre S	Selenio Se	Telurio Te	Polonio Po
2					
3	466000	520	0.09	0.002	- - - - -
4	En el aire 20 % óxidos y sales -- oxidadas. En el agua	Nativo Sulfuros Sulfatos	Generalmente en compuestos dobles con S Sulfoseleniuros y sulfote- lururos Rara vez conselenitos y - teluritos complejos		Po puede obte- nerse por la irradiación neutrónica del Bi
5	Destilación fraccionada del aire Descomposición de algunos óxi- dos $2\text{HgO} + 4\text{Hg} + \text{O}_2$	S nativo extraído por proceso Frash Recuperación del S en procesos petro- leros	Se obtiene como subproductos en las cámaras de plomo y en los lodos anódicos de la re- finación del Cu .		

GRUPO 7 A . Halógenos

1			
2	Fluor F	Cloro Cl	Bromo Br
3	700	200	3
4	Fluorita CaF_2 Criolita Na_3AlF_6	Como Cl^- en el mar y en depositos de NaCl	Como Br^- en el mar y en depositos salinos
5	Electrólisis de mezclas de $\text{Kf} + \text{Hf}$ fundidas	Electrólisis de salmueras ó de sales fundidas	Desplazamiento por Cl_2 $\text{MgBr}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Br}_2$
			En huellas en el mar como I^- Como NaIO_3 en nitratos chilenos
			Tostación y extracción de algas Reducción de iodato con bisulfito

6 Los halogenos siempre están presentes como aniones. La reactividad del fluor obliga a su -- obtención por electrólisis con sales fundidas. Los demás son progresivamente más fáciles de obtener.

CAPITULO III

- 1.- REACCIONES DE OXIDO REDUCCION.
- 2.- REACCIONES CON INTERCAMBIOS PROTONICOS
ACIDO BASE.
- 3.- REACCIONES DE FORMACION DE COMPLEJOS.
- 4.- REACCIONES DE PRECIPITACION.

REACCIONES DE OXIDO-REDUCCION.

La oxidación y la reducción siempre son procesos acoplados, una partícula solamente puede ceder electrones, cuando éstos son aceptados simultáneamente por otras. Los electrones que se pierden de una partícula son aceptados por - - otra. Este fenómeno, es el opuesto al de la oxidación, se designa con el nombre de "reducción".

Oxidación = cesión de electrones

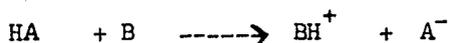
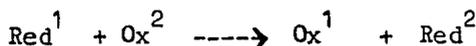
Reducción = aceptación de electrones

Proceso Redox = desplazamiento de electrones.

Las sustancias que pueden oxidar a otras, aceptando uno o más de sus electrones, se llaman agentes oxidantes, -- mientras que los agentes reductores son los elementos o combinaciones a los que pudieran sustraerse fácilmente electrones.

Al igual que la protólisis, muchas reacciones redox - transcurren también en forma reversible. Por tanto, un agente reductor se encuentra relacionado con el agente oxidante - que se produce a partir del mismo por cesión de electrones, - en la misma relación que un ácido con su base conjugada. De la misma forma que un ácido es "más fuerte" cuanto más fácilmente cede sus protones, una partícula es un reductor poderoso y fuerte, cuando cede con mayor facilidad sus electrones, y de la misma forma que la base conjugada de un ácido, es -- más débil cuando cede con mayor facilidad protones este ácido, un agente oxidante es más débil cuando cede electrones - con mayor facilidad el reductor conjugado.

En una reacción redox participan dos pares redox exactamente igual que en una protólisis también participan dos - pares:



Índice de Oxidación.

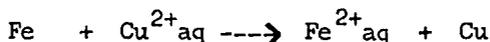
Sin embargo, el transcurso de la mayoría de las reacciones redox - al contrario que las de protólisis - es muy complicado y en muchos casos aún no se conoce bien. Por ello la mayoría de las veces las reacciones redox van acopladas - a reacciones complejas o de cesión de protones. Esta es la razón, también, de que muchas veces sea difícil deducir del transcurso de la reacción o de la ecuación estequiométrica - que la representa, dónde y cómo son cedidos los electrones, - o cómo se desplazan - estos en los casos en que no haya una cesión total.

El índice de oxidación puede usarse como concepto auxiliar que presta muy buenos servicios para reconocer las - reacciones de oxidación y de reducción. El índice de oxidación corresponde a la carga de un ión, o a la carga "imaginaria" de un átomo. Como durante una oxidación se quitan, o - alejan, electrones de un átomo, su índice de oxidación debe aumentar (es decir, hacerse más positivo), mientras que a la inversa, en un proceso de reducción el índice de oxidación - decrece (se hace más negativo).

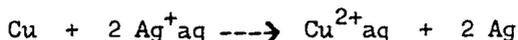
REACCIONES REDOX.

De la misma forma que un ácido solo cede protones a - una base que sea más fuerte que su base conjugada, un reductor (una sustancia oxidable) solamente es oxidada por un - agente oxidante que sea más fuerte que su oxidante conjugado. Por ello, las reacciones redox se producen siempre en el sentido en que se formen el par de agentes oxidante y reductor - más débiles.

Si se sumerge una lámina de hierro en una disolución de sal de cobre, se cobriza el hierro y la disolución, previamente azul, se colorea paulatinamente de color verde (iones Fe^{2+} aq):



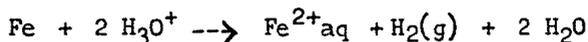
Si por el contrario, se introduce una lámina de cobre en una disolución de sal de hierro (II), no se puede observar ninguna variación; pero si se introduce una disolución de sal de plata y una lámina de cobre, se separa la plata y la disolución se colorea de azul:



También es posible separar plata de una disolución de sal de plata mediante una lámina de hierro:



Si se deja que actúe ácido clorhídrico diluido sobre hierro, cobre o plata, se observa que solamente se produce hidrógeno en la reacción con el hierro; el cobre y la plata permanecen inalterados:



Estos ensayos indican la forma en que pueden ordenarse también los pares redox atendiendo a la fuerza de sus acciones reductoras u oxidantes, en una serie. (véase tabla).

TABLA 30 SERIE REDOX ("SERIE DE TENSIONES")¹

Li^+	+	e^-	\longrightarrow	Li	E ⁰ -3,03
K^+	+	e^-	\longrightarrow	K	-2,92
Ca^{2+}	+	$2e^-$	\longrightarrow	Ca	-2,76
Na^+	+	e^-	\longrightarrow	Na	-2,71
Mg^{2+}	+	$2e^-$	\longrightarrow	Mg	-2,40

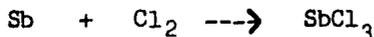
disminución de la acción reductora					crecimiento de la acción oxidante	
	OX (FORMA OXIDADA)		RED (FORMA REDUCIDA)		POTENCIAL NORMAL	
	Al^{3+}	+	$3e^{-}$	----	Al	-1,69
	Se	+	$2e^{-}$	----	Se^{2-}	-0,77
	Zn^{2+}	+	$2e^{-}$	----	Zn	-0,76
	S	+	$2e^{-}$	----	S^{2-}	-0,51
	Fe^{2+}	+	$2e^{-}$	----	Fe	-0,44
	Pb^{2+}	+	$2e^{-}$	----	Pb	-0,13
	$2H_3O^{+}$	+	$2e^{-}$	----	$2H_2O + H_2$	-0,00
	Cu^{2+}	+	e^{-}	----	Cu^{+}	+0,17
	Cu^{2+}	+	$2e^{-}$	----	Cu	+0,35
	$O_2 + 2H_2O$	+	$4e^{-}$	----	$4OH^{-}$	+0,40 ²
	I_2	+	$2e^{-}$	----	$2I$	+0,58
	Fe^{3+}	+	e^{-}	----	Fe^{2+}	+0,75
	Ag^{+}	+	e^{-}	----	Ag	+0,81
	Hg^{2+}	+	$2e^{-}$	----	Hg	+0,86
	$NO_3^{-} + 4H_3O^{+}$	+	$3e^{-}$	----	$6H_2O + NO$	+0,95
	Br_2	+	$2e^{-}$	----	$2Br^{-}$	+1,07
	$CrO_4^{2-} + 8H_3O^{+}$	+	$3e^{-}$	----	$12H_2O + Cr^{3+}$	+1,30
	Cl_2	+	$2e^{-}$	----	$2Cl^{-}$	+1,36
	Au^{3+}	+	$3e^{-}$	----	Au	+1,38
	$MnO_4^{-} + 8H_3O^{+}$	+	$5e^{-}$	----	$12H_2O + Mn^{2+}$	+1,50
	$O_3 + 2H_3O$	+	$2e^{-}$	----	$3H_2O + O_2$	+1,90
	$S_2O_8^{2-}$	+	$2e^{-}$	----	$2SO_4^{2-}$	+2,05
	F_2	+	$2e^{-}$	----	$2F^{-}$	+2,85

BALANCEO DE ECUACIONES REDOX POR EL METODO DE CAMBIO EN EL NUMERO DE OXIDACION.

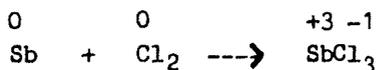
El hecho de que la oxidación y la reducción ocurran juntas y en la misma extensión hace posible el uso del cambio en el número de oxidación en el balanceo de las ecuaciones redox. En otras palabras, la proporción de reactantes y productos en el balanceo de ecuaciones redox debe ser tal que el incremento total de unidades de oxidación positivas deben ser iguales al decremento total en el número de unidades de oxidación positivas.

Ejemplo. Balanceo de ecuaciones mediante el uso del cambio en el número de oxidación, reacción de antimonio y cloro para formar cloruro de antimonio III.

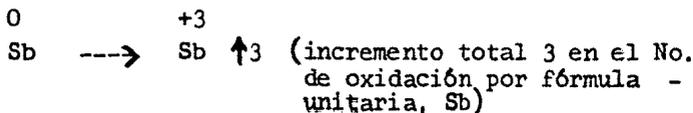
Primero se escriben los reactantes y los productos de la reacción.

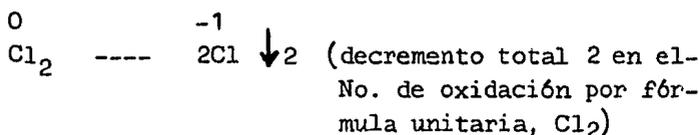


Indicar el número de oxidación de cada átomo en la reacción, recordando que los elementos en estado libre tienen siempre asignado un número de oxidación de cero.

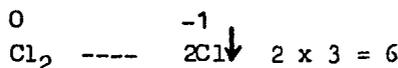
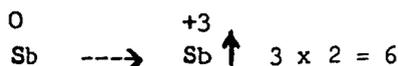


Designación de los cambios en el número de oxidación que ocurren en la reacción. Se usa una flecha ascendente para denotar un incremento en el número de oxidación positivo y una flecha descendente para denotar un decremento en el número de oxidación positivo.

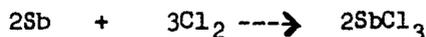




Para balancear la ecuaci3n se debe seleccionar los números convenientes de átomos de antimonio y cloro tal que el incremento total de unidades en el número de oxidaci3n sea igual al decremento total. Si se usan dos átomos de antimonio y tres moléculas (seis átomos) de cloro, entonces deberán tener ambos un incremento y un decremento de seis unidades en el número de oxidaci3n positiva.



La ecuaci3n final, por lo tanto, será:

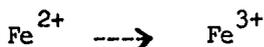


BALANCEO DE ECUACIONES REDOX POR EL METODO DE ION ELECTRON.

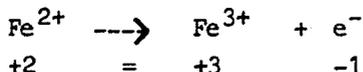
En el método de i3n-electr3n de balanceo de ecuaciones de oxidaci3n - reducci3n, las reacciones redox son separadas en medias reacciones, la primera reacci3n media representa el paso de la oxidaci3n y la otra media representa el paso de la reducci3n.

Ejemplo: El fierro (II) es oxidado a fierro (III) por el cloro. Usar el método de i3n electr3n y balancee la siguiente ecuaci3n: $\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \text{----} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$

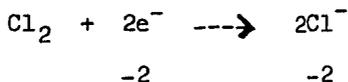
La primera reacción media es la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}



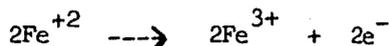
Para balancear esta primera reacción media en términos de iones de carga y electrones, es necesario adicionar un electrón en el lado derecho de la ecuación.



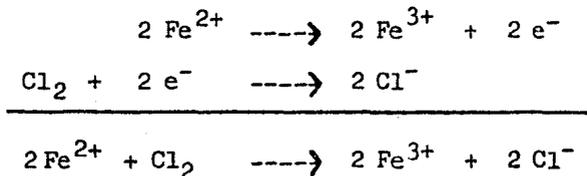
Para balancear la reducción que es la otra media reacción, la cual es para la reducción de Cl_2 a Cl^- , es necesario adicionar dos electrones en el lado izquierdo de la ecuación.



En la oxidación uno de los electrones es perdido mientras que la reducción dos electrones son ganados. Para balancear los electrones en la oxidación deberá multiplicarse por dos.



Sobre la adición de la reacción media balanceada los dos electrones de cada lado de la ecuación se cancelan, y la ecuación se obtiene quedando balanceada.

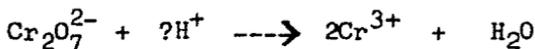


Ejemplo: El ión dicromato oxida al fierro (II) a fierro (III) en solución ácida. Balancear la ecuación
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ por el método de ión electrón.

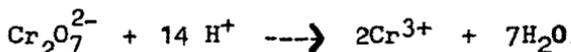
La primera mitad de la reacción correspondiente a la oxidación se balancea como se indicó.



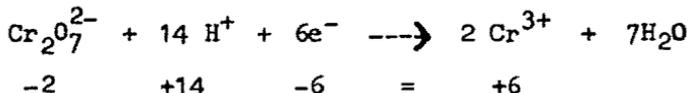
La reducción



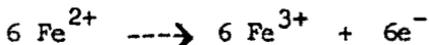
Por inspección, los siete átomos de oxígeno del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ requiere 14H^+ para producir siete moléculas de agua.



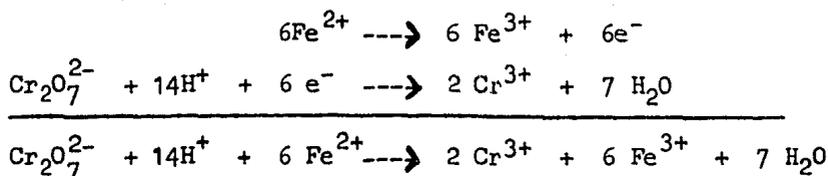
Para balancear esta reacción de reducción en términos de iones de carga y electrones, es necesario adicionar seis electrones en el lado izquierdo de la ecuación.



En cuanto a que ambas reacciones involucran el mismo número de electrones, la reacción de oxidación debe ser multiplicada por seis.



Sobre la adición de las medias ecuaciones balanceadas, los seis electrones de ambos lados de la ecuación se cancelan y la ecuación quedará:



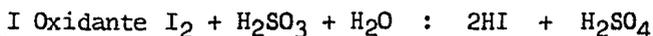
PROCESOS DE OXIDACION REDUCCION

Una reacción redox es aquella en que algunas de las - sustancias reaccionantes sufren cambios en su número de oxi dación.

El agente oxidante es reducido ganando electrones - - mientras que el agente reductor es oxidado, perdiendo elec- trones y aumentando su estado de oxidación positivo.

Es importante notar los siguientes puntos:

- 1).- Un agente oxidante es un aceptor de electrones,- un reductor es un donador de electrones.
- 2).- El proceso redox involucra la transferencia de - electrones entre ambos agentes por lo que es pre ciso que existan ambos en la ecuación y el núme- ro de electrones cedido por uno debe ser exacta- mente igual al aceptado por el otro.
- 3).- Es incorrecto decir simplemente que una substan- cia es un reductor sin mencionar el estado de - oxidación de la sustancia. p. ej. Cu° siempre será un reductor, dado que no puede tener esta- dos de oxidación negativos, pero Cu^{+} siempre se- rá un oxidante o reductor dependiendo de la subs tancia con la que reaccione. En otras palabras- cualquier elemento en un estado de oxidación in- termedio puede ser oxidante o reductor.



Presentación del problema de la aleación y su resolución.

Estequiometría de las reacciones redox.

Todos los cálculos de reacciones redox se basan en relacionar oxidantes y reductores de tal suerte que los electrones perdidos por uno sean los ganados por el otro. Para ello los cálculos en las soluciones se hacen sobre la base de las normalidades de éstas o de relacionar un peso equivalente de una substancia con el peso equivalente de la otra. (llámese equivalente el peso que resulta de dividir el peso atómico o molecular entre los electrones perdidos o ganados en una reacción particular.

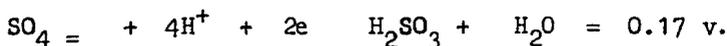
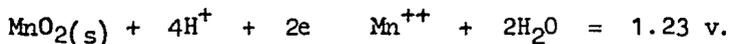
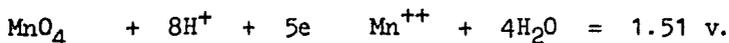
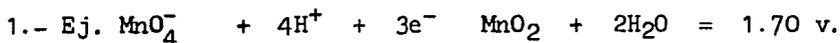
PREDICCIÓN Y EXTENSIÓN DE LAS REACCIONES REDOX.

Las tablas de potenciales normales es una lista de -- medias reacciones de acuerdo con la tendencia de los elementos a aceptar o ceder electrones. En general, a la temperatura mencionada cada elemento de la tabla actuará como reductor si su potencial normal de media reacción es más positivo que el otro elemento de la reacción por ejemplo, en la tabla usada el Li/Li^+ será el reductor más enérgico de todos y provocará que cualquier elemento de la tabla sufra una reacción de reducción mientras el propio Li se oxida a Li^+ mientras que el F^0/F^- se reducirá con tanta energía que provoca que cualquier media reacción que se efectúe simultáneamente sea una reacción de oxidación.

Mientras más diferencia de potenciales haya entre las dos medias reacciones la transformación será tanto más completa, sin embargo en muchos casos no se llega a tener 100 % de reacción o dicho en otras palabras aunque se mezclen cantidades equivalentes de ambos reaccionantes siempre quedará algún remanente de los reactivos originales, ya que al ser usado el reductor y el oxidante su concentración irá disminuyendo hasta que en la ley de acción de masas quede una expresión en equilibrio.

Se toman como ejemplo todas las medias de las reacciones del permanganato en soluciones ácidas al ser reducido por H_2SO_3

REACTIVOS:



ECUACIONES PARA REPRESENTAR LOS PROCESOS REDOX

En los procesos redox complicados, acoplados con reacciones complejas y protólisis, resulta frecuentemente difícil establecer la proporción estequiométrica, es decir, hallar los coeficientes por los que deben multiplicarse las fórmulas de las sustancias que reaccionan para que queden números iguales de átomos de cada elemento a ambos lados de la ecuación. Sin embargo, casi siempre se logra fácilmente el fin perseguido si se formulan primeramente las dos ecuaciones que representa a los pares redox que intervienen en -

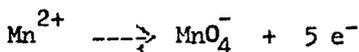
el proceso. Sin embargo, es condición previa necesaria, el - que se conozcan los grados reducido y oxidado del sistema redox, es decir, que se sepa en que ión (complejo, o molécula) se transforma una partícula determinada cuando se reduce o - se oxida.

Para formular tales sistemas redox se escribe a la izquierda la especie reducida y a la derecha la especie oxidante. El número de electrones cedidos durante la oxidación corresponde a la diferencia entre los índices de oxidación del átomo reducido y oxidado. Si en el transcurso de una oxidación quedan "introducidos" en un complejo átomos de oxígeno, puede suponerse que estos, proceden en disoluciones ácidas - de moléculas de agua y en disoluciones alcalinas de iones OH^- . En el estado oxidado se presentará el número correspondiente de iones H^+ (es decir, H_3O^+) o de moléculas H_2O .

Ejemplo:

Los iones Mn^{2+}aq pueden ser oxidados en disolución - ácida a iones MnO_4^- . Se formula el sistema redox $\text{Mn}^{+II}/\text{Mn}^{+VII}$.

En la transición $\text{Mn}^{+II} \longrightarrow \text{Mn}^{+VII}$ son cedidos $5e^-$:



La formación del complejo MnO_4^- exige átomos de oxígeno. Por tanto, es necesario que en el miembro de la izquierda aparezcan 4 moléculas de H_2O y a la derecha 8 iones H^+ . - Pero los iones H^+ se combinan inmediatamente con moléculas - H_2O . Por ello se puede suponer que a la izquierda actúan 12 moléculas de agua (que es lo más correcto) o bien se escribe a la derecha en lugar de H^+ , H^+aq :

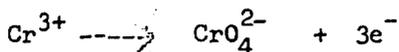


y se puede comprobar que esta ecuación es correcta, tanto -

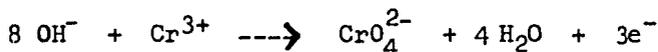
estequiométricamente como desde el punto de vista electrónico.

La ecuación correspondiente a un proceso redox se obtiene por combinación de los dos sistemas redox, tanto en la disolución ácida como en la disolución alcalina, que se ve a continuación, de forma tal que todos los electrones cedidos por un par redox sean aceptados por el otro.

Los iones Cr^{3+} aq pueden oxidarse en disolución alcalina a iones CrO_4^{2-} . Se formula de nuevo el sistema redox $\text{Cr}^{+III}/\text{Cr}^{+VI}$:



para los átomos de oxígeno se necesitan 8OH^- . Simultáneamente, aparecerán a la derecha $4\text{H}_2\text{O}$:



La reducción de los iones MnO_4^- transcurre a través de una serie de estados intermedios perfectamente conocidos y la formulación del sistema Mn^{+VII} , únicamente expresa las partículas que hay presentes al principio y al final, así como las proporciones en peso en que intervienen en el proceso. No se conocen en muchos casos, con exactitud el mecanismo de las reacciones redox.

El transcurso, muy complicado la mayoría de las veces, de las reacciones redox, es también el motivo de que estas reacciones, al contrario que las protólisis y muchas reacciones complejas sencillas, exijan con frecuencia energías de activación relativamente altas, de modo que a la temperatura ambiente queden muchas veces "impedidas".

Para conocer las posibilidades y predecir lo que avanzarán las reacciones redox se necesita disponer de una medida cuantitativa de la acción reductora u oxidante de un agen

te de reducción o de oxidación. Esta medida nos la da el "potencial redox", llamado también, más concretamente, "potencial de oxidación".

A cada par redox se puede coordinar un determinado potencial, el "potencial redox", que puede interpretarse como medida de las acciones reductoras u oxidantes. Sin embargo, no es prácticamente posible medir los potenciales aislados de tales pares; en todos los casos no pueden medirse más que tensiones, es decir, diferencias de potencial. Por ello se debe establecer un punto cero arbitrario de la escala de potenciales, para poder comparar el comportamiento de diferentes pares redox y para ello se ha escogido el "electrodo normal de hidrógeno", es decir, un electrodo de platino platinado, que está bañado por una corriente de hidrógeno a presión atmosférica y que se sumerge en un ácido que tenga $(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/l}$. Los pares redox cuyas formas oxidadas actúen como oxidantes más fuertes que el ión H_3O^+ , poseen potenciales positivos. El potencial de los pares redox, cuyo reductor actúe como reductor más poderoso que el hidrógeno recibe por tanto, signo negativo. Para hacer posible una comparación entre los diferentes pares redox, se mide el potencial de un metal (o de un no metal) en una disolución 1 M de sus iones y se designa éste como "potencial normal" E° , del correspondiente par redox.

El potencial redox de un par redox caracteriza sus propiedades reductores u oxidantes en disolución acuosa. -- Mientras más negativo es el potencial, más fuertemente actúa su forma reductora como agente reductor. Mientras más positivo es el potencial, más fuertemente actúa su forma oxidante como agente oxidante.

Una partícula oxidable Red^1 solamente puede ser oxidada por un agente oxidante Ox^2 , cuyo potencial sea más positivo que el potencial redox del par redox $\text{Red}^1 / \text{Ox}^1$.

La aparición de una diferencia de potencial entre -- "dos electrodos" se puede explicar claramente si se consideran con detalle los procesos que tienen lugar en la superficie límite metal/disolución.

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL REDOX CON RESPECTO A LA CONCENTRACION.

Los procesos de aceptación y cesión de electrones son reversibles. La "presión electrónica" que reina en un electrodo metálico, depende, por tanto, de acuerdo a la ley de las masas, de la concentración de los iones en la disolución. Cuando las disoluciones son más diluídas los iones metálicos pueden abandonar el metal con más facilidad que cuando las disoluciones son más concentradas. De aquí que el potencial de un metal se vuelva más negativo en una disolución más diluída que en otra más concentrada. Los no metales que aceptan electrones, presentan en disolución diluída un potencial más positivo (es decir, actúan como oxidantes más fuertes).-- El trabajo que puede realizar una corriente eléctrica es -- igual al producto de la cantidad de electricidad transportada y la diferencia de tensión (es decir, es el producto de la intensidad, la tensión y el tiempo) cuando se combinan -- dos electrodos, se desplazan por cada mol nN_L electrones, -- que en total poseen la carga $n \cdot f = n \cdot 96\ 486$ amperios/se-- gundo. El trabajo máximo es, por tanto, $N \cdot f \cdot U$ (siendo U la tensión existente entre ambos electrodos). En las reaccio-- nes exergónicas tiene un signo negativo (el sistema cede tra-- bajo al ambiente).

Por tanto:

$$A = \Delta G$$

El caso general del par de oxidación - reducción --
 Red Ox + ne⁻ se obtiene:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{nf} \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$$

Si se introduce para R el valor numérico de la constante universal de los gases, y para f el de 96486 amperios/segundo, para T la temperatura absoluta, y se multiplica por el factor de transformación para pasar de ln log, se obtiene a 25°C.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{(Ox)}{(Red)}$$

Esta "ecuación de Nernst" expresa la variación del potencial de un electrodo con la concentración, es decir, la relación entre un potencial E y el potencial E°, que es el valor medido cuando todas las concentraciones o actividades de los participantes son = 1 mol/l. (Ox) y (Red) son los productos correspondientes a las concentraciones según la ley de acción de masas en estado oxidado, y en el estado reducido, no es el número de electrones desplazados de acuerdo con la ecuación, y 0.059 un factor que varía con la temperatura.

Para el sistema redox Mn^{2+}/MnO_4^- ($Mn^{2+} + 12H_2O$
 $\xrightarrow{\quad} MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^-$) la ecuación de Nernst es:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{5} \log \frac{(MnO_4^-) \cdot (H_3O^+)^8}{(Mn^{2+})}$$

En un electrodo metálico o de hidrógeno la concentración del metal sólido, o la del hidrógeno (cuando se encuentra a presión constante), es constante. Por ello, la ecuación de Nernst puede simplificarse dando:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log (Me^{n+})$$

En los electrodos de no metales, en los que se producen iones negativos, la concentración del no metal (la forma oxidada del par redox) es constante, de modo que se cumple:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log (\text{no metal } n^-)$$

De la misma forma que la constante ácida (pK_a) constituye una medida de la fuerza de un ácido (en realidad, de un par ácido/base) y expresan la capacidad de un ácido para ceder protones al agua, los potenciales normales constituyen una medida del poder reductor, o del poder oxidante de un par de oxidación-reducción. Y de la misma forma que el pH (la concentración efectiva de los iones H_3O^+ , es decir, la "acidez actual") depende del logaritmo de la relación de las concentraciones (HA^-), el potencial realmente existente en la disolución de un agente oxidante, o de un agente reductor (es decir, el poder reductor u oxidante efectivo) depende del logaritmo de la relación de concentraciones $\frac{(Ox)}{(Red)}$:

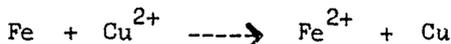
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{A^-}{HA} \right) \quad E = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{Ox}{Red} \right)$$

APLICACION DE LOS POTENCIALES REDOX

PREDICCIÓN DE PROCESOS DE OXI-REDUCCIÓN.

El potencial redox, de un par redox-como medida de su fuerza oxidante o reductora - permite hacer predicciones - acerca de si puede producirse o no con determinado proceso redox, es decir, acerca de si es posible una determinada reducción u oxidación.

Los metales que tienen potenciales más negativos pueden reducir a los iones de los metales con potenciales más positivos:



El desprendimiento de hidrógeno de un ácido diluido - o del agua (reducción de los iones H_3O^+ a H_2) constituye un-

caso especial. Todos los metales con potencial normal negativo deberían dejar en libertad hidrógeno al ponerse en contacto con un ácido de pH = 0 (es decir, con $(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$):



Sin embargo, como consecuencia de los fenómenos de pasivación o impedimento, algunos metales tales como el Ni, Cr, Al, reaccionan con dificultad.

- La acción oxidante o reductora de un par redox, depende de las concentraciones de todos los iones que intervienen en el proceso. Particularmente grande es la influencia de una concentración que aparece en la Ley de Acción de masas elevada a una potencia. Así sucede en muchos sistemas redox con la concentración de los iones H_3O^+ . La acción oxidante o reductora de un par redox de este tipo, depende mucho del pH.

- La proporción (ox)/(red) determina la acción oxidante (reductora). Un oxidante absolutamente puro tendría el potencial +; pero es imposible obtener oxidantes o reductores totalmente puros. Incluso las disoluciones de tales sustancias, analíticamente puras, contienen siempre pequeños indicios de la forma reducida (o de la forma oxidada) del sistema redox.

Los potenciales redox solamente permiten establecer predicciones con respecto a si un proceso es posible; no nos pueden decir nada acerca de si dicho proceso tendrá lugar. - En los procesos redox complicados en particular cuando participan gases en los mismos, se presentan frecuentemente fenómenos de impedimento, de modo que muchos procesos que son perfectamente posibles, transcurren sólo con gran lentitud o no se producen en absoluto.

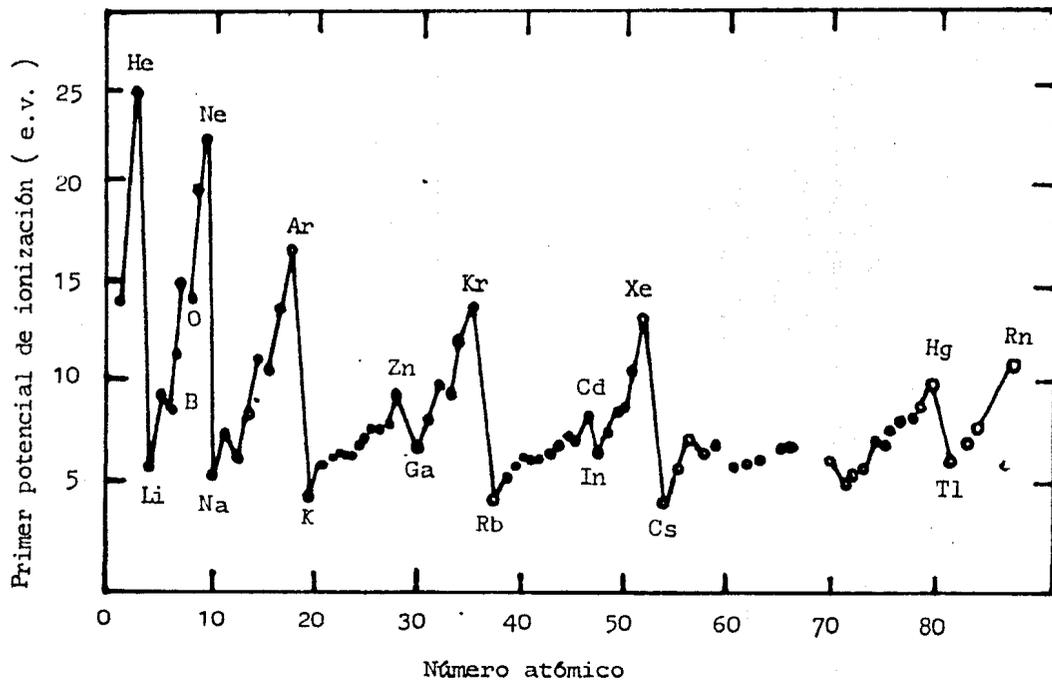
ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS ATOMOS

Las energías químicas de naturaleza relativamente débil se expresan frecuentemente en unidades de calorías por mol. Los enlaces químicos normales y las diferencias en energías de los principales niveles de átomos y moléculas son generalmente del orden de miles de calorías por mol y se expresan en términos de kilocalorías, lo que es por definición, mil calorías. Por ejemplo las energías requeridas para separar las moléculas de H_2 , I_2 y O_2 dentro de los átomos son: -119.1, 36.1, y 104.2 kilocalorías/mol respectivamente.

Una unidad más grande es el electrón volt, que es la energía cinética adquirida por un electrón cuando éste pasa a través de una diferencia de potencial de 1 volt. Un electrón volt es igual a 23.06 kilocalorías por mol.

POTENCIALES DE IONIZACION

Siempre es posible separar uno o más electrones de un átomo, ión o molécula si se tiene suficiente energía necesaria para hacer este trabajo. La energía mínima requerida para remover un electrón de un átomo, ión o molécula, gaseoso, aislado, en su estado basal, se llama potencial de ionización. Para unas especies dadas, la energía requerida para remover el primer electrón se llama el primer potencial de ionización y así sucesivamente. El primer potencial de ionización de los elementos varía en relación a las posiciones de los elementos en la tabla periódica, como lo demuestra la figura.

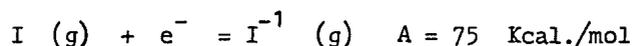
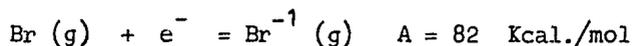
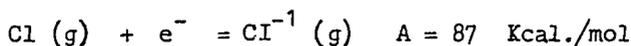
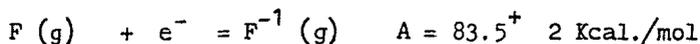


Se observa que con excepción del mercurio, los máximos en la curva corresponden a los gases inertes y los mínimos a los metales alcalinos. Estos hechos muestran que las configuraciones cerradas de los gases inertes presentan mayor dificultad para desordenarse para la eliminación de un electrón, mientras que para remover un electrón solo, fuera de una configuración de gas inerte, que es característica común de cada átomo de los metales alcalinos, se necesitará menor energía, existen irregularidades, los potenciales se elevan gradualmente de un metal alcalino hasta llegar al gas inerte. Estos hechos se consideran basándose en que al eliminar un primer electrón, aumenta la carga nuclear efectiva del ión remanente. Se puede decir, que el Na que tiene una carga nuclear de 11, hasta el argón con una carga nuclear de 18, a los 8 electrones que también están añadidos, se encuentran todos en la misma órbita externa (principal). Debido a las funciones radiales de onda de todos los electrones en el mismo nivel externo son también idénticos o muy similares, ningún electrón emplea mucho tiempo entre el núcleo y cualquier electrón. Así el grado en que estos electrones se protegen uno a otro de la carga nuclear aumentada firmemente, es leve. Por ejemplo, la carga nuclear efectiva para los 35 del electrón en el sodio es ≈ 2 , mientras que para los electrones S o P en el argón es de 6.7 aproximadamente. Esta fuerza restringidora substancialmente mayor es la responsable de la fuerte unión de los electrones.

AFINIDAD ELECTRONICA

Es la cantidad de energía involucrada al aceptar uno o más electrones, un átomo aislado, gaseoso y neutro. En general, es también posible unir un electrón a cualquier átomo, ión o molécula. La energía involucrada cuando esto se lleva a cabo se le llama afinidad electrónica de las especies. Generalmente se representa como "A".

Existen afinidades negativas del electrón - esto es, cuando las especies afectadas "no aceptan" otro electrón y - debe ser forzado a aceptarlo - pero los casos de mayor interés son aquellos donde la afinidad electrónica es positiva. Podemos tomar como ejemplo los diferentes átomos de la familia de los halógenos que tienen las siguientes afinidades electrónicas:



Estos valores relativamente altos pueden ser atribuidos al hecho de que el electrón adquiere una configuración electrónica de gas inerte. Por otra parte, para los metales alcalinos que no unen fuertemente sus electrones más externos, las afinidades electrónicas son muy bajas, aproximadamente 17 Kcal./mol para el sodio e hidrógeno y probablemente llegue a cero para otros metales alcalinos. El berilio y el magnesio tienen afinidades electrónicas negativas del rango de -10 a - 20 Kcal./mol.

Como es de esperarse, las segundas afinidades electrónicas de los átomos (por ej., $\text{O}^{-} + e^{-} = \text{O}^{2-}$) hasta donde se sabe, son todos negativos. Esto es debido a la repulsión electrostática del segundo electrón por la carga negativa sobre el ión. Finalmente, se debe observar que la afinidad electrónica de un átomo es numéricamente igual al potencial de ionización del correspondiente anión.

ELECTRONEGATIVIDAD

Es una medida relativa del poder de atraer electrones que tienen un átomo cuando forma parte de un enlace químico. Las propiedades de la electronegatividad de un átomo en una molécula es diferente del potencial de electrodo del elemento, el cual depende de la diferencia en la energía libre del elemento en su estado normal y en solución iónica y también es diferente del potencial de ionización del átomo y de su afinidad electrónica; aunque está relacionada en forma general a estas propiedades. Mulliken, señala que el promedio de la primera energía de ionización y la afinidad electrónica de un átomo puede ser una medida de esta electronegatividad. Para átomos multivalentes, el significado de estas cantidades de energía se complican por la naturaleza de los estados de los átomos y iones y deben hacerse correcciones que no se discutirán en este trabajo.

Para átomos univalentes (hidrógeno, halógenos, metales alcalinos) el procedimiento es válido. Los valores de las cantidades de energía referidas se muestran en la Tabla A, considerando que la afinidad electrónica de los metales alcalinos es cero. Se puede ver que los valores de χ son aproximadamente proporcionales a la suma de las dos cantidades de energía, excepto para el hidrógeno, el cual por su estructura electrónica única, es de suponer que no se comporte igual.

Esta y otras comparaciones se emplearon para establecer el origen de la escala de electronegatividad.

T A B L A " A "

COMPARACION DE ELECTRONEGATIVIDADES CON PROMEDIOS
DE ENERGIA DE IONIZACION Y AFINIDAD ELECTRONICA

	<u>Energía de ionización</u>	<u>Afinidad electrónica</u>	<u>Suma/130</u>	<u>X</u>
F	429.0	98.5	4.06	4.0
Cl	298.9	92.5	3.01	3.0
Br	272.1	87.1	2.76	2.8
I	240.8	79.2	2.46	2.5
H	312.0	16.4	2.52	2.1
Li	123.8	0	0.95	1.0
Na	117.9	0	.91	0.9
K	99.7	0	.77	.8
Rb	89.4	0	.74	.8
Cs	89.4	0	.69	.7

ESTADOS DE OXIDACION DE LOS ELEMENTOS

Existen tres grupos de elementos que muestran dos o más estados de oxidación. El primero incluye los metales de transición y en el primer período largo están el titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre. El segundo incluye elementos del subgrupo B o del tercero, cuarto, quinto y posiblemente del sexto grupo: indio, talio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, bismuto, selenio y telurio. El tercer grupo incluye los no metales: nitrógeno, fósforo, azufre y los halógenos. Los metales de transición se distinguen por tener dos órbitas incompletas de electrones en sus átomos. Por ejemplo, el elemento vanadio con número atómico 23, tiene el arreglo electrónico (23) 2.8.11.2.- El par de electrones externos del nivel 4s entra fácilmente-

en una combinación química y puede perder los electrones para formar el ión vanadoso V^{++} .- Los once electrones en el tercer nivel se agrupan de la siguiente manera: dos 3s, seis 3p, tres 3d. Los tres 3d electrones tienen la energía potencial más alta en esta órbita y pueden perderse o compartirse en una combinación química. El átomo pueden dar arriba de uno, dos o los tres de esta órbita, dando estados de oxidación de 3, 4, ó 5. (En el estado más alto de oxidación, los electrones se comparten en vez de perderse completamente; así el catión del vanadio tetrapositivo en solución acuosa es V^{+++} y no V^{++++} , y el vanadio +5 forma el ácido HVO_3).

Los elementos de transición pueden tener casi siempre estados de oxidación de 2 al máximo de sus grupos; el cromo muestra estados de oxidación de 2, 3, y 6; manganeso 2, 3, 4, 6, y 7. El manganeso también pueden tener un número de oxidación de 1 en ciertas sales complejas. Los metales y pseudometales de los subgrupos B que muestran más de un estado de oxidación se comportan de una manera diferente. Aquí solamente una órbita electrónica está incompleta y disponible para reacciones químicas, siendo ésta la órbita externa. La estructura electrónica del estaño, con número atómico 50, es (50) 2, 8. 18. 18 y 4. Los electrones en la quinta órbita (externa) están agrupados en los siguientes niveles: dos en 5s y dos en 5p. Los electrones dos 5p se pueden liberar más fácilmente que los electrones 5s, por lo que el estaño pueden ser oxidado por medio de agentes oxidantes a estaño positivo, por ejemplo, Sn^{++} , SnO_2 . Sin embargo, una oxidación fuerte libera también los electrones 5s. Como estos dos electrones tienen casi igual la energía potencial cuando uno se pierde o se comparte, el otro se perderá o compartirá también, no se puede tener un número de oxidación intermedia de 3, solamente de 2 y 4. Igualmente, el elemento 51, antimonio, puede tener números de oxidación de 3 y 5 pero no de 4; otra vez, los dos electrones 5s pueden quedar ambos sin altera-

ción, dando Sb^{+++} , o liberando (o compartiendo) juntos, dando Sb^{++++} . Al par de electrones de s en estos átomos, Sidgwick los llamó "par inerte". Estados múltiples de oxidación en estos elementos del subgrupo B surgen debido a la oposición de estos dos electrones s para entrar en una reacción, - los números de oxidación encontrados son el máximo para el grupo y un valor 2 unidades menor.

Como en muchas reglas de Química, la regla anterior - tiene excepciones. Compuestos conocidos como BiO_2 , SbO_2 , - $(\text{NH}_4)_2$, SbBr_6 , GaCl_2 , InCl_2 , y posiblemente CdCl , en los cuales el estado de oxidación del metal parece ser irregular. - Muchas de estas irregularidades desaparecen cuando las susceptibilidades magnéticas de estos compuestos son consideradas. Sb^{+4} o Ga^{+2} podrían contener un número impar de electrones que indicarían que tendría que ser paramagnético, sin embargo, SbBr , GaCl_2 , InCl_2 y CdCl , han demostrado ser diamagnéticos. En estas substancias el metal existe en dos estados de oxidación, en el Pb_2O_3 , por ejemplo, donde un átomo de plomo es +2 y el otro +4. Existen algunas excepciones en la regla del "par inerte", por ejemplo BiO_2 y AsS .

Si se ve el efecto del peso atómico en la capacidad de oxidación dentro de un grupo dado, se encontrará nuevamente una diferencia entre los subgrupos A (elementos de transición) y los subgrupos B. Como el peso atómico aumenta en el subgrupo A, los estados de oxidación más elevados son más estables; así el Ti^{+4} se puede reducir a Ti^{+3} , mientras que el Zr^{+3} , Hf^{+3} y Tn^{+3} son desconocidos, Cr^{+6} se reduce más fácilmente que Mo^{+6} ; Mn^{+7} es un oxidante muy fuerte y Re^{+7} no lo es. Por otra parte, en los subgrupos B con peso atómico decreciente, los estados de oxidación bajos son más estables.

Sn^{+2} se oxida muy fácilmente a Sn^{+4} . Los compuestos de estaño tetrapositivo son muy estables, mientras que los compuestos de plomo tetrapositivo son inestables, siendo poderosos agentes oxidantes. En el grupo 3B, el único elemento

que puede reducirse del estado +3 a +1, es el talio, el más-pesado.

El valor de un potencial red-ox depende de varios factores, incluyendo potenciales de ionización, energías de hidratación y naturaleza de la combinación, por lo tanto, no deben considerarse de una manera rigurosa las generalizaciones expuestas.

Por ejemplo, en el grupo 6 A, Cr^{+6} existe en una solución ácida $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, el molibdeno + 6 y tungsteno como aniones-similares; pero el uranio + 6 existe como catión probablemente UO_2^{+2} . No es de sorprenderse encontrar U fuera del orden, siendo reducido más fácilmente a + 3, que el tungsteno, aunque menos fácil que el cromo. Sin embargo, Glen T. Seaborg, sugiere que el uranio no es propiamente un elemento del Grupo 6, sino un miembro de una serie de tierras raras empezando con el actinio. Omitiendo estas excepciones que son pocas, se puede resumir las diferencias entre los grupos A y B de la siguiente manera:

ESTADOS DE OXIDACION EN SUBGRUPOS A Y B

SUBGRUPO "A"

Un elemento puede tener muchos estados de oxidación.

Los números de oxidación de un elemento puede diferir - por una unidad.

La capacidad de oxidación - aumentada al incrementarse - el peso atómico.

SUBGRUPO "B"

(Excluyendo Cu, Ag, Au, y Br, I)

Un elemento tiene sólo dos estados positivos de oxidación.

Los números de oxidación de - un elemento pueden diferir - por dos unidades.

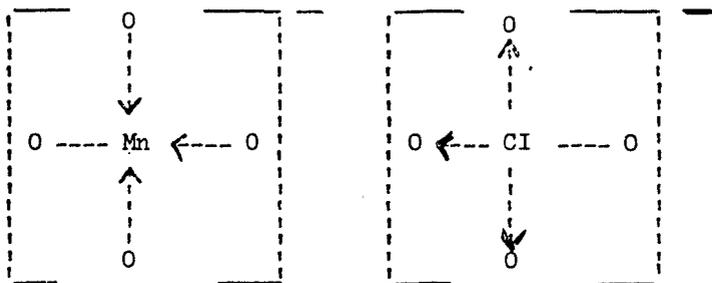
La capacidad de oxidación disminuye aumentando el peso - atómico.

El ión ClO_3^- de cloro puede aceptar por coordinación - un átomo de 4 oxígenos utilizando un par de sus mismos elec-

trones para formar un eslabón de coordinación produciendo ClO_4^- . En este caso, el número de oxidaciones siempre cambian en dos unidades al mismo tiempo. Los estados de oxidación del cloro que se conocen son -1, 0, +1, +3, +5 y +7. En los halógenos, los estados de oxidación más elevados se hacen más estables al aumentar el peso atómico, con excepción teórica del ión perbromato que no existe.

No se puede suponer que el manganeso y el cloro necesite perder 7 electrones para adquirir el estado de oxidación de +7, pues los séptimos potenciales de ionización de estos elementos son altísimos (119 eV y 114.27 eV respectivamente).

En base a esta consideración, no hay elemento capaz que pueda perder sus 7e de valencia, sin embargo, se pueden preparar con relativa facilidad los aniones ClO_4^- y MnO_4^- ; este hecho sólo se puede explicar mediante la teoría de compuestos de coordinación. En el caso del manganeso, éste es quien coordina los pares electrónicos del oxígeno, actuando como ácido de Lewis (aceptando pares electrónicos del oxígeno).



Se han realizado ensayos para lograr una descripción completa de las estructuras electrónicas del MnO_4^- ; que fuera capaces de explicar tanto sus espectros como sus propiedades magnéticas, empleando para ello la teoría de los orbitales -

moleculares. Si bien se han logrado algunos resultados positivos, subsisten dificultades algunas de las cuales pueden ser debidas a inconsistencia propias del tratamiento empleado.

Por otra parte, una propiedad particularmente importante del ión perclorato es su poca tendencia a actuar como ligante en complejos. Eso hace que sea empleado con frecuencia en estudios sobre la formación de iones complejos, suponiéndose implícitamente que no es necesario tener en cuenta la formación de percloratos complejos.

Aunque esta suposición puede ser válida en el caso de soluciones acuosas, y muy probablemente lo es, estudios recientes han demostrado que en ausencia de otros ligantes que puedan competir con él, el ión perclorato puede actuar como dador.

Si se emplea un modelo de coordinación en donde el átomo de cloro actúa como donador de pares electrónicos, se puede explicar su comportamiento (estado de oxidación +7) de una manera más objetiva y clara, aunque expuesta a restricciones y críticas con respecto a la naturaleza de los enlaces en los complejos de las teorías del campo cristalino, orbitales moleculares y del campo ligante, que no se estudiarán en este trabajo, pues requieren un estudio profundo adicional.

ESTADOS DE OXIDACION DEL MANGANESO

El manganeso forma compuestos teniendo estado de oxidación positiva de +2, +3, +4, +5 y +7. Los estados más bajos son básicos, el +4 atmosférico, y los tres estados más altos, ácidos. Existe evidencia de +1, cuando forma complejos de cianuro, por ejemplo, $K_5Mn(CN)_6$. Los potenciales de oxidación reducción referidos a varios estados se resumen en los siguientes diagramas.

SOLUCION ACIDA

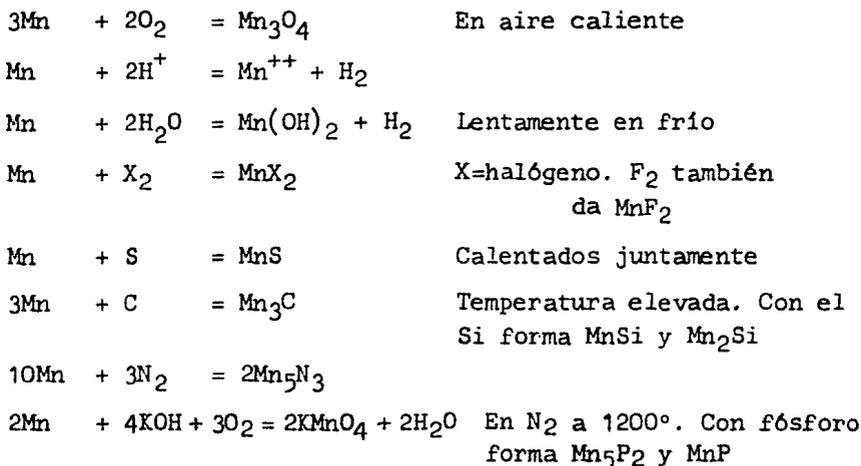
1.05		-1.51		-0.95		-2.26		-0.56	
Mn	Mn ⁺⁺		Mn ⁺⁺⁺		MnO ₂		MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻	
		-1.28						-1.67	

SOLUCION BASICA

1.57		-0.1		-0.2		-0.8		-0.3		-0.56
Mn	Mn(OH) ₂		Mn(OH) ₃		MnO ₂		MnO ₃ ⁻		MnO ₄ ⁼	MnO ₄ ⁻
		0.04						-0.60		

Un número importante de relaciones en la química del manganeso puede estar correlacionado con estos valores:

Ión mangánico Mn, es inestable, aún en concentraciones bajas en relación a la descomposición: $2\text{Mn}^{+++} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$. La naturaleza electropositiva del manganeso la hace altamente reactiva hacia agentes oxidantes. - Las reacciones principales para el manganeso son:



El renio es menos electropositivo que el manganeso y no es oxidado tan rápidamente por agentes oxidantes débiles, pero agentes oxidantes moderadamente fuertes siempre lo conducirán al pre-renato. Por reacción directa con los elementos metálicos el renio forma Re_2O_7 , ReF_6 , ReCl_4 , ReBr_3 y ReS_2 , el tecnecio no es oxidado por el HCl.

RED-OX DE COBRE Y MANGANESO

OBJETIVO: Demostrar la oxidación del Mn^{+2} a Mn^{+7} y la reducción del Cu^{+2} a Cu^0 , mediante una electrólisis.

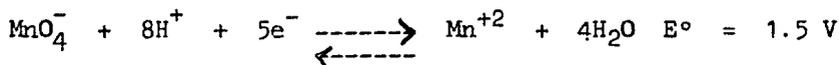
MATERIA: Solución A, (CuSO_4 , MnSO_4), celda, fuente de poder, electrodos de platino.

PROCEDIMIENTO: La solución A se prepara a partir de una muestra de cupro-manganeso (30% MnSO_4 , 70% CuSO_4) haciéndola reaccionar con HNO_3 y diluyéndola con H_2O destilada. Se vierte la solución A en la celda, de manera que tenga contacto con los electrodos de platino y se hace pasar una corriente aproximada de 2 voltios.

OBSERVACIONES: Se producen los siguientes fenómenos.

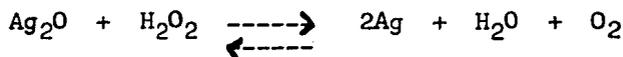
- 1ro.- Fenómeno.- Depositación catódica de Cu a bajo voltaje.
- 2do.- Fenómeno.- Al subir el voltaje a + 1.5 volts cambia el color azul de la solución a violeta en la zona anódica.

REACCIONES:

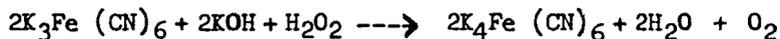
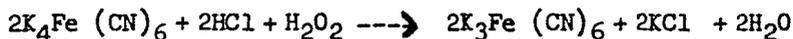
PEROXIDO DE HIDROGENO COMO AGENTE REDUCTOR

El peróxido de hidrógeno puede también actuar como agente reductor.

1).- Oxido de plata puede ser reducido a plata:



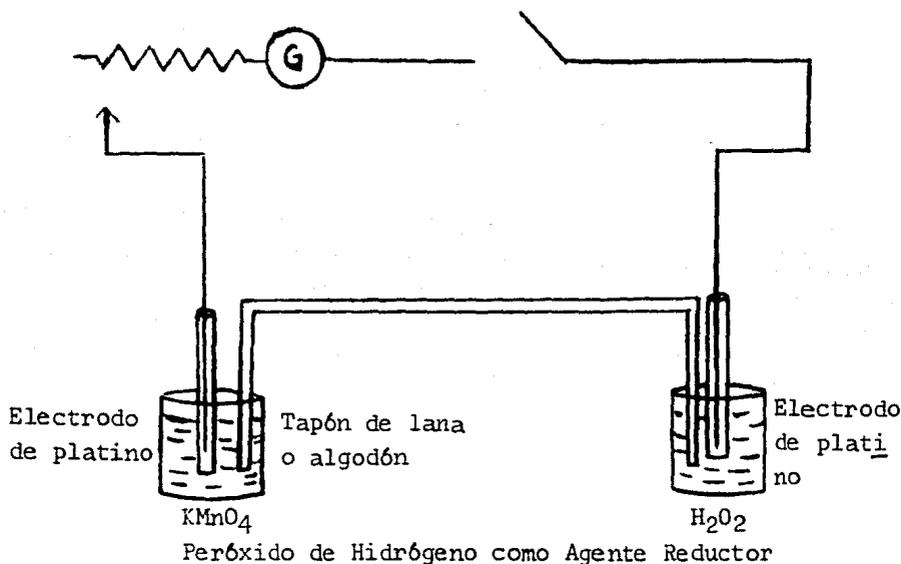
2).- El ferrocianuro ácido es oxidado por el H_2O_2 a ferric--
cianuro, pero la reducción toma lugar cuando el peróxido de hidrógeno es adicionado al ferric--
cianuro alcalino:



3).- El permanganato en solución ácida es reducido rápidamente en la siguiente forma:

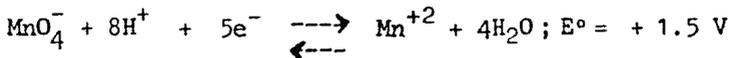
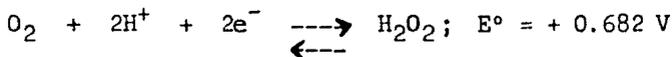


Esta reacción puede ser investigada usando un aparato como se describe en el siguiente esquema:



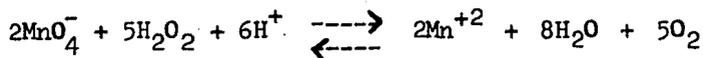
Se colocan soluciones molares de permanganato y ácido sulfúrico diluido (molar) en un vaso y en el otro, agua oxigenada y ácido sulfúrico diluido. El puente se llena con ácido sulfúrico diluido.

Quando se cierra el circuito el galvanómetro muestra que los electrones fluyen externamente del electrodo al vaso de solución de permanganato. Se desprenden burbujas de oxígeno gaseoso del electrodo en la solución de agua oxigenada pero no del otro electrodo, efectuándose las siguientes reacciones en los electrodos:



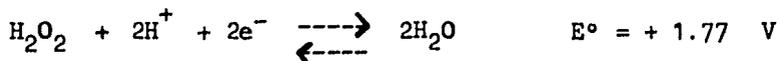
Por consiguiente, la reacción total puede ser repre--

sentada por la ecuación:



Una interesante variación del experimento anterior - consiste en usar un electrodo de cobre y ácido sulfúrico diluido en lugar del electrodo de platino y permanganato.

Cuando se cierra el circuito, la solución en el vaso de cobre se consume gradualmente sin ninguna señal de oxígeno liberado. En este caso el agua oxigenada está actuando como un agente oxidante y se pueden representar los cambios en los electrodos con las siguientes ecuaciones:



REDUCCION DE DICROMATO DE POTASIO CON ACIDO SULFHIDRICO

OBJETIVO: Demostrar la acción reductora del ácido - sulfhídrico sobre el dicromato.

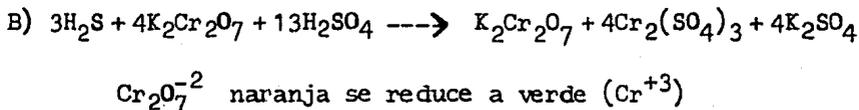
MATERIAL: FeS, H₂SO₄ diluido, K₂Cr₂O₇ acuoso, cámara - generadora.

PROCEDIMIENTO: En la cámara generadora se vierte el - contenido de 5g de FeS, H₂SO₄ diluido en el gotero y K₂Cr₂O₇ = naranja claro acuoso; en la cámara receptora se vierte un gotero lleno de H₂SO₄ diluido. Se corre el ácido arriba del - FeS.

OBSERVACIONES: Lo primero que se libera del gas es el aire, sin cambiar el dicromato. Después el H₂S cambia la so

lución naranja a verde (Cr^{+3})

REACCIONES:



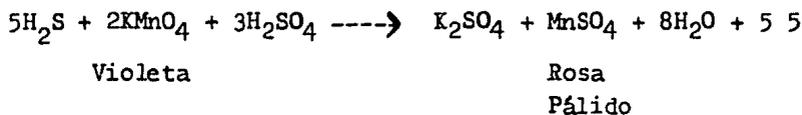
REDUCCION DEL PERMANGANATO DE POTASIO CON ACIDO SULFHIDRICO

OBJETIVO: Demostrar la acción reductora del H_2S sobre MnO_4^- acidificado.

MATERIAL: H_2S gaseoso (se puede preparar con ácido clorhídrico y piritita en un sulfhidrador) KMnO_4 cámara generadora.

PROCEDIMIENTO: El mismo que el anterior.

REACCIONES: El permanganato violeta es reducido a Mn^{+2} (rosa pálido)



SULFURO DE PLOMO MAS AGUA OXIGENADA

OBJETIVO: Demostrar la restauración de pinturas ennegrecidas por el PbS .

MATERIAL: Acetato de plomo acuoso, 3% de peróxido de-

hidrógeno, celda, agitador, Na_2S Acuoso y H_2SO_4 diluido.

PROCEDIMIENTO: A 50 ml de agua se le adiciona 8 gotas de acetato de plomo y Na_2S acuoso respectivamente, debiendo formarse un ligero precipitado negro, de no ser así, se añade más cantidad de los dos reactivos. Con ésto, se llenan $\frac{2}{3}$ de la celda.

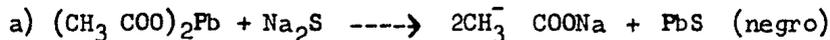
a) Agitar

b) Dentro de una celda adicionar una gota de H_2SO_4 diluido más 5 ml de H_2O_2 al 3% y agitar.

OBSERVACIONES:

a) El PbS negro se precipita en el fondo de la celda

b) En la otra celda el PbS se disuelve para formar PbSO_4 blanco, proyectándose más pálido que (a)



REDUCCION CON DIOXIDO DE AZUFRE

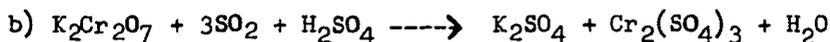
OBJETIVO: Demostrar la acción reductora del SO_2 gaseoso sobre KMnO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

MATERIAL: Celda, SO_2 gaseoso, KMnO_4 acuoso, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - acuoso, tapón para tubo de ensayo.

PROCEDIMIENTO: Viértase el contenido de los tres tubos de ensayo en la celda; el tubo 2 lleno de SO_2 y tapado. - Llenar el tubo 1 con KMnO_4 diluido para dar un color violeta transparente. Llenar el tubo 3 con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acuoso.

Dentro del tubo 2 que contiene SO_2 gaseoso, añadir la mitad de la solución del tubo 1 después la mitad de la solución del tubo 3.

OBSERVACIONES: El KMnO_4 acuoso decolora a Mn^{+2} (rosa claro, prácticamente incoloro) y el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acuoso anaranjado cambia a Cr^{+3} verdoso.



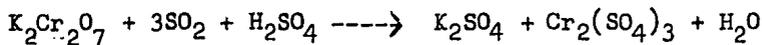
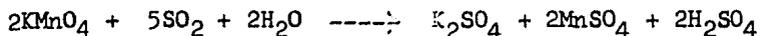
REDUCCION CON SO_2

OBJETIVO: Demostrar la acción reductora del SO_2 sobre KMnO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

MATERIAL: Celda, KMnO_4 acuoso, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acuoso, Na_2SO_3 HCl diluido, agitador.

PROCEDIMIENTO: Vierta en la celda 2/3 de agua, dentro de la celda 1, gotear KMnO_4 acuoso hasta obtener un color púrpura claro; dentro de la celda 2, gotear $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acuoso hasta obtener un color naranja oscuro. Añadir 0.1 g de Na_2SO_3 a cada celda y agitar después gotear 5 ml de HCl diluido, dentro de cada celda y agitar.

OBSERVACIONES: El SO_2 producido en las celdas cambia el MnO_4^- púrpura a Mn^{++} (incoloro, ligeramente rosado) y, el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ naranja a Cr^{+3} verde.

REACCIONES:PERMANGANATO MAS AGUA OXIGENADA

OBJETIVO: Demostrar la titulación de peróxido de hidrógeno con una solución tipo de permanganato.

MATERIAL: KMnO_4 0.1 N, H_2SO_4 diluido, 3% H_2O_2 , - celda y agitador.

PROCEDIMIENTO: Viértase agua hasta la mitad de la celda, adicionar un gotero de H_2SO_4 diluido más 10 gotas exactas de KMnO_4^- posteriormente, adicionar H_2O_2 gota a gota hasta que desaparezca el color rosa.

REACCION:

CALCULOS: KMnO_4 0.1 N conteniendo 3.16 g de KMnO_4 por 1000 ml de solución. Del volumen de solución de H_2O_2 usado, calcular el % de H_2O_2 en la solución original.

OXIDACION Y REDUCCION DEL FIERRO

OBJETIVO: Demostrar la oxidación del Fe (II) y reducción del Fe (III).

MATERIAL: Solución :A: 0.4 g de sal de Mohr, - -

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 4 ml 6 M H_2SO_4 + 100 ml H_2O . KMnO_4 - acuoso, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acuoso, KSCN acuoso, alambre de fierro y -- celda.

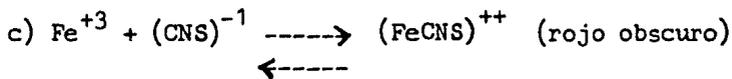
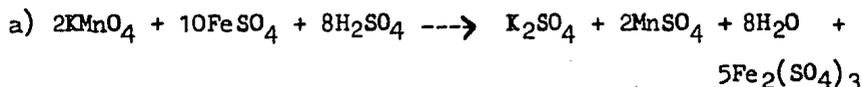
PROCEDIMIENTO: Llenar 1/4 partes de los tubos con la solución A, más ml de KCNS acuoso (la mezcla debe ser prácticamente incolora).

- Añadir gota a gota $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acuoso hasta obtener color rojo en el tubo 1; al tubo 2 se le añade KMnO_4 acuoso y -- H_2O_2 al tubo 3.
- Poner una pulgada de longitud de alambre de fierro en cada tubo y calentar un minuto.

OBSERVACIONES: a) KMnO_4 y H_2O_2 , todos oxidan al Fe^{+2} y al Fe^{+3} formando después un rojo obscuro. FeCNS^{++} .

b) El alambre de fierro reduce al férrico a ferroso, el FeCNS^{++} rojo desaparece y la SOLUCION SE VUELVE INCOLORA.

REACCIONES:



REACCIONES RED-OX INVOLUCRANDO IODO

OBJETIVO: Demostrar las reacciones Red-Ox relacionadas con iodo HNO_3 y S_2O_3^-

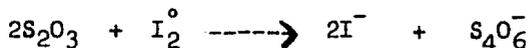
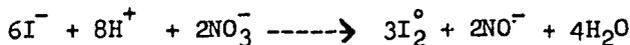
MATERIAL: HNO_3 concentrado, KI 0.1N, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1N, gotero, agitadores, 3 cajas Petri (posición horizontal) o 3 botellas cuadradas de 2 onzas.

PROCEDIMIENTO:

- a) Verter hasta la mitad KI acuoso en las 3 botellas y añadir HNO_3 gota a gota agitando.
- b) A la botella 2, añadir gota a gota tiosulfato, agitando.
- c) Finalmente, a la botella 3, añadir tiosulfato para decolorar, después HNO_3 concentrado gota a gota.

OBSERVACIONES:

- a) En todas las botellas se forman I_2 café.
- b) El I_2 se decolora.
- c) El I_2 café se vuelve a formar.

REACCIONES:ESTADO DE OXIDACION DEL VANADIO

OBJETIVO: Demostrar lo siguiente:

<u>Estado de Oxidación</u>	<u>Fórmulas</u>	<u>Nombre</u>	<u>Color</u>
+ 2	V^{++}	VANADOSO	Azul
+ 3	V^{+++}	VANADICO	Verde
+ 4	$(\text{VO})^{++}$	VANADILO	Azul
+ 5	$(\text{VO})^{+++}$	VANADILO	Amarillo claro
+ 5	$(\text{VO}_2)^+$	VANADILO	Amarillo claro
+ 5	$(\text{VO}_3)^-$	METAVANADATO	Incoloro
+ 5	$(\text{VO}_4)^{-3}$	ORTOVANADATO	Incoloro
+ 7	$(\text{VO}_4)^-$	PEROXIVANADATO	Café rojizo

MATERIAL: 3 g de metavanadato de amonio en 50 ml de H_2SO_4 6N, 3% de H_2O_2 , granalla de Zn, SO_2^- acuoso (obtenido de $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl}$, burbujeante sobre H_2O), seis tubos testigos y celda.

PROCEDIMIENTO: Verter en los 6 tubos hasta 1/4, la solución del vanadato sumergida en H_2O , en celda.

- Tubo 1 : Añada un poco de granalla de Zn y diluir hasta 3/4- después de haberse formado el V^{++} violeta.
- Tubo 2 : Añada 2-3 granallas de Zn y diluir a 3/4 después de haberse formado el V^{+3} verde.
- Tubo 3 : Diluir a 3/4, añadir SO_2 acuoso para formar VO^{++} -- azul.
- Tubo 4 : Diluir hasta la mitad, añadir SO_2 acuoso al VO^{++} -- azul, luego gota a gota el H_2O_2 para formar VO^{+++} -- amarillo + VO_2^+ .
- Tubo 5 : Diluir el metavanadato original a 3/4.
- Tubo 6 : Diluir a la mitad, añadir SO_2 acuoso al VO^{++} azul, luego añadir gota a gota el H_2O_2 para formar VO_4^- -- café rojizo.

REACCIONES CON INTERCAMBIOS PROTONICOS ACIDO BASE

CONCEPTO CLASICO DE ACIDO - BASE

El estudiante ha aprendido desde sus estudios de química elemental que los ácidos son compuestos que contienen iones de hidrógeno H^+ o más apropiadamente iones hidronio -- H_3O^+ cuando se disuelven en agua, y que las bases tienen iones oxhidrilo OH^- . El proceso de neutralización es por tanto considerado como la unión de iones hidrógeno y iones-hidróxido u oxhidrilo para formar la molécula neutra de agua, $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. Estos factores son básicos para el concepto clásico de ácido-base. De cualquier modo, es ahora -- conveniente involucrar el uso de los términos ácido y base y reacciones ácido-base en muchos casos en los cuales ni iones de hidrógeno ni iones oxhidrilos, ni la unión de estos iones están involucrados en la formación del agua. Muchos iones y moléculas poseen propiedades básicas comparables a las de los iones oxhidrilo y muchas reacciones que involucran formación de sales, ocurren con diferente solventes al agua y aún en ausencia de un solvente.

Se considerarán primero algunas de las propiedades de los ácidos de hidrógeno (frecuentemente llamados ácidos protónicos) bases de hidróxido, y sales en soluciones acuosas. -- Entonces se procederá a considerar algunos de los conceptos -- más generalizados de ácido-base.

ACIDOS PROTONICOS, BASES DE HIDROXIDO
Y SALES EN SOLUCIONES ACUOSAS.

Propiedades de los ácidos protónicos en soluciones -- acuosas.

Las propiedades que son comunes a los ácidos protónicos en soluciones acuosas son aquellas en que el ión hidro--

nio se forma cuando el ácido se disuelve en agua. Aunque el ión hidronio se representa por el símbolo H^+ por conveniencia, es importante recordar que en realidad el ión hidrógeno está siempre hidratado en solución acuosa. El símbolo H_3O^+ , también es una abreviación en el estricto sentido, ya que hay una reciente evidencia de la existencia de los iones $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$, y $H_{16}O_5^+$ correspondiente a la fórmula general $H^+(H_2O)_n$.

Los ácidos protónicos en soluciones acuosas presentan las siguientes propiedades:

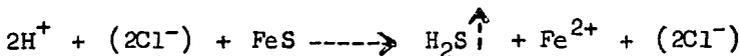
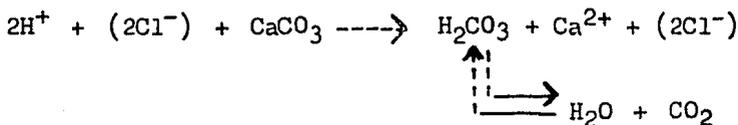
- (1) Tienen sabor ácido.
- (2) Cambian el color de ciertos indicadores, por ejemplo el litmus cambia de azul a rojo y la fenoftaleína cambia de roja a incolora.
- (3) Reaccionan con los metales que están arriba del hidrógeno en la serie electromotriz liberando hidrógeno.



- (4) Reaccionan con óxidos e hidróxidos de metales formando sal y agua.



- (5) Reaccionan con sales de ácidos más débiles o ácidos más volátiles, tales como carbonatos, nitratos o sulfuros, para dar una nueva sal y un nuevo ácido.



- (6) Sus soluciones acuosas conducen la corriente eléctrica - porque contienen iones; son electrolitos.

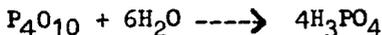
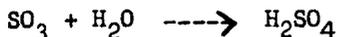
Formación de Acidos Protónicos.

Los ácidos protónicos pueden ser formados por uno o más de los siguientes métodos:

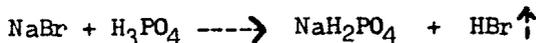
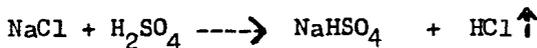
- (1) Por la unión directa de sus elementos.



- (2) Por la acción del agua sobre óxidos de no metales:



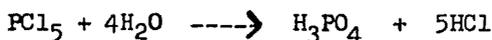
- (3) Por calentamiento de sales de ácidos volátiles con no volátiles o ácidos de poca volatibilidad.



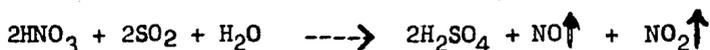
- (4) Por la acción de sales con otros ácidos produciendo un precipitado.



(5) Por hidrólisis.



(6) Por oxidación y reducción.



Propiedades de Bases de Hidróxido en Solución Acuosa.

Las características más importantes de las bases en solución acuosa es el ión oxhidrilo. En el uso común, el término base es frecuentemente referido a la base de hidróxido, aunque como se sabe muchos otros aniones son también clasificados apropiadamente como bases.

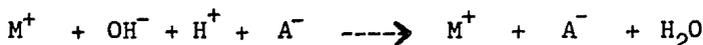
Los hidróxidos de metales alcalinos (como potasio y sodio) son llamadas bases alcalinas, y aquellas formados por metales alcalino térreos (como bario, estroncio, calcio) son conocidas como bases alcalino térreas. Los hidróxidos de sodio potasio y bario son llamadas bases fuertes, porque en solución acuosa producen una alta concentración de iones oxhidrilo. Los hidróxidos de los metales alcalinos son muy solubles en agua, los de los metales alcalino térreos, son moderadamente solubles y todos los de los demás metales son solamente poco solubles.

Las propiedades comunes de las bases, debidas a la presencia del ión hidróxido son:

- (1) Tienen sabor amargo.
- (2) Cambian el color de ciertos indicadores. Por ejemplo, cambian el litmus de rojo a azul, la fenoftaleína de in-

colora a roja

- (3) Neutralizan ácidos acuosos, formando sales y agua.

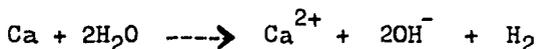
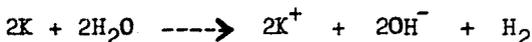


- (4) Dan soluciones acuosas las cuales conducen corriente eléctrica; son electrolitos.

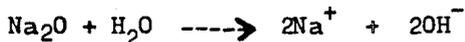
Formación de Bases de Hidróxido Solubles.

Las bases de hidróxido pueden ser preparadas por uno o más de los siguientes métodos.

- (1) Por la acción de metales alcalinos o metales alcalinos - térreos con agua.



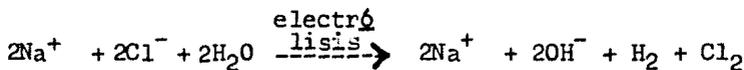
- (2) Por la acción del agua sobre los óxidos de metales alcalinos o metales alcalino térreos.



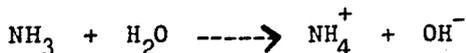
- (3) Por la acción de sales con otras bases por las cuales resulta un precipitado.



- (4) Por electrólisis.



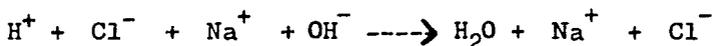
- (5) Por la disolución de amoniaco en agua.



NEUTRALIZACION ACIDO - BASE.

Cuando soluciones acuosas de ácido clorhídrico y de hidróxido de sodio son mezcladas en la proporción apropiada tiene lugar una reacción durante la cual las propiedades ácidas y básicas desaparecen. Se dice que la neutralización ha ocurrido. El ión hidrógeno, el cual es responsable de las propiedades ácidas, ha reaccionado con el ión oxhidrilo, el cual es responsable de las propiedades básicas, produciendo agua neutra.

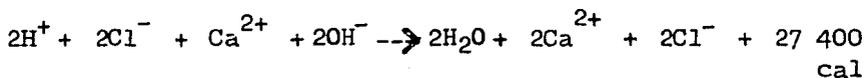
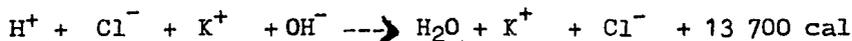
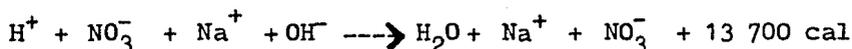
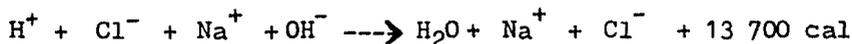
Los iones de sodio y de cloro no han sufrido ningún cambio químico y aparecen formando cristales de cloruro de sodio en la evaporación de la solución. El cloruro de sodio es un ejemplo del tipo de compuestos llamados sales.



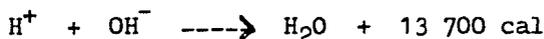
Esto se debe a que el único cambio que se lleva a cabo es la reacción de los iones de hidrógeno y los de hidróxido, la neutralización puede ser representada simplemente:



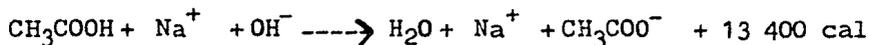
Esta ecuación puede ser usada para representar la reacción de cualquier base de hidróxido con cualquier ácido-protónico. El hecho de que la cantidad de calor desarrollado por mol de agua sea la misma para cualquier ionización completa del ácido y del hidróxido metálico, es evidente que la neutralización ácido-base involucre solamente al ión-hidrógeno del ácido y al ión hidróxido de la base; las neutralizaciones son independientes del anión del ácido y del catión de la base.



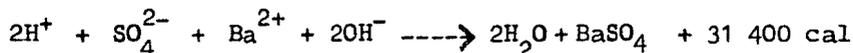
En cada una de las ecuaciones el ión del metal y el anión del ácido aparecen en ambos lados de la ecuación mostrando que ellos no entran en la reacción. Por lo tanto estos iones pueden ser omitidos y la misma ecuación puede ser escrita para todas las reacciones.



En el caso de que los ácidos y las bases sean completamente ionizados, la reacción de neutralización no llega a su fin y el calor de neutralización será menor de 13 700 cal. Por ejemplo, el ácido acético, que es un ácido débil, no se neutraliza completamente con el hidróxido de sodio equivalente; la reacción no llega a su fin, y el calor de neutralización es solamente de 13 400 calorías.



Si la sal que se forma es insoluble el calor desarrollado es mayor que 13 700 calorías por mol de agua producida debido a la energía desarrollada en el proceso de cristalización.

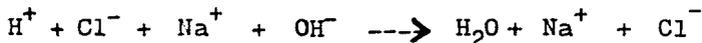


Hay que notar que dos moléculas de agua entran por 27 400 calorías, el restante de las 31 400 cal es la energía

desarrollada en la cristalización del sulfato de bario.

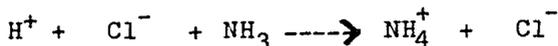
La neutralización ácido base pertenece a la reacción que ocurre cuando dos cantidades equivalentes de un ácido y una base son mezclados. Este hecho no implica de cualquier modo, que la solución resultante sea siempre neutra. La naturaleza del ácido y de la base en particular, involucrados en la reacción determinan si el resultado de la reacción es neutra o no. Las siguientes ecuaciones ilustran algunas reacciones, que tienen lugar cuando igual número de ácidos y bases equivalentes son puestos juntos en soluciones acuosas.

- (1) Un ácido fuerte con una base fuerte dan una solución neutra.



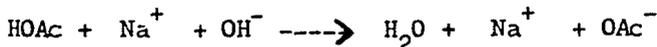
Tanto el ácido como la base son completamente ionizados, la reacción llega a su fin y solamente el agua no ionizada, los iones de sodio y los iones de cloro, quedan como productos finales de la reacción.

- (2) Un ácido fuerte con una base débil producen una solución ácida



Porque el amonio NH_4^+ es ácido (solamente un pequeño porcentaje es ionizado) no todos los iones de hidrógeno son recogidos por el amoníaco. La reacción que tiene el lugar no llega a su fin, y hay un exceso de iones hidrógeno en solución cuando el equilibrio se ha establecido.

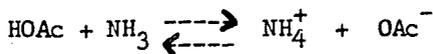
- (3) Un ácido débil con una base fuerte produce una solución básica.



Porque el acetato CH_3COO^- es una base, el protón no-

es transferido completamente del ácido al ión oxhidrilo habiendo un exceso de iones oxhidrilo en la solución cuando el equilibrio se ha establecido.

(4) Un ácido débil con una base débil.



Esta es la más completa de las cuatro combinaciones. El amoníaco por ejemplo, forma casi las mismas cantidades de protones en la formación de iones de amonio como el ácido acético lleva, aunque la reacción no llega a su fin la solución es neutra.

Si el ácido débil y la base débil no tienen cargas iguales, la solución será tanto ácida como básica, dependiendo de las fuerzas relativas ácido-base de las dos sustancias.

S A L E S .

Las sales son compuestos iónicos, entre los iones positivos frecuentemente encontrados en las sales están los iones de metal simple tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ; los iones de metales solventes tales como $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ y $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ y iones hidrógeno solamente, tales como, NH_4^+ y H_3O^+ son encontrados también iones simples negativos de sales incluyen F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , P^{3-} , N^{3-} , C_2^{2-} y H^- . Muchos sales contienen iones poliatómicos negativos tales como NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , y OH^- . Las sales pueden ser consideradas como compuestos formados por iones positivos y iones negativos, los cuales pueden estar solamente relacionados indirectamente a reacciones ácido base. Por ejemplo, la sal NaCl puede estar formada por la unión directa del metal de sodio con otro cloro elemental. En este punto debe ser evidente que la fórmula correcta para el cloruro de sodio debe ser Na^+Cl^- .

Esto es válido también para otras sales. De cualquier modo no es general el uso de signos de carga en tales fórmulas, excepto en circunstancias especiales donde su uso debe ser de una ayuda especial, de cualquier modo, muchos de tales compuestos han constituido unidades de las cuales no hay iones, pero en su lugar deben existir átomos o moléculas, ejemplos de esto son: AlCl_3 , SnCl_4 , PbCl_4 y GeCl_4 .

El enlace es covalente o covalente polar en tales compuestos y la ausencia de cualquier ión es indicada por el factor de que estos compuestos no son conductores en el estado líquido. En contraste, el AlCl_3 anhidro (compuesto covalente), el hexahidrato $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{Cl}_3$ es una sal compuesta de $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ y iones Cl^- .

SALES NORMALES DE HIDROGENO, HIDROXI Y OXISALES

Una sal que no contiene ni iones reemplazables de hidrógeno, ni un grupo de hidróxido es llamada sal normal; -- ejemplos son NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Cuando solamente una parte del hidrógeno acidulado de un ácido ha sido reemplazado por un metal, el compuesto es conocido como sal de hidrógeno; ejemplos son NaHCO_3 (generalmente llamada bicarbonato de sodio) y NaH_2PO_4 .

Cuando solamente una parte de los grupos de oxhidrilos de un hidróxido de metal iónico han sido reemplazados, -- el compuesto es conocido como hidroxisal; ejemplos son hidróxido de bario $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$, y dihidróxido cloruro de bismuto -- $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Algunas hidroxisales fácilmente pierden los elementos de una o más moléculas de agua y forman oxisales. Así, el dihidroxiclорuro de bismuto se rompe para dar el oxiclорuro, BiOCl , algunas veces llamada cloruro de bismutilo.

PROPIEDADES DE LAS SALES

Las sales varían grandemente en todas sus propiedades excepto en su carácter iónico. Las sales pueden tener, sabor salado, amargo, ácido, astringente, dulce o ser insípidas.

Las soluciones de las sales pueden ser ácidas, neutras básicas a los indicadores ácido-base. Las sales fundidas y las soluciones acuosas de sales, conducen la corriente eléctrica. Las reacciones de las sales son numerosas y variadas.

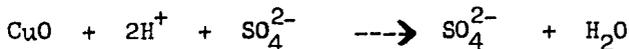
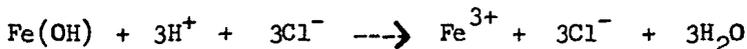
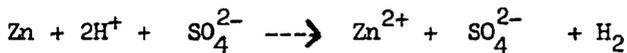
PREPARACION DE SALES.

Las sales pueden ser preparadas por uno o más de los siguientes métodos:

- 1.- Por la unión directa de sus elementos.

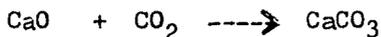
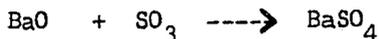


- 2.- Por la reacción de ácidos con metales, hidróxidos de metales u óxidos de metales.

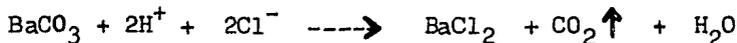


Las sales sólidas, muchas veces en forma de hidratos pueden ser obtenidas por evaporación de soluciones al secado.

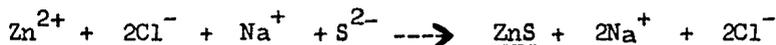
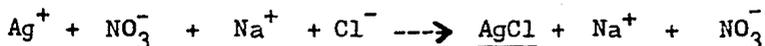
- 3.- Por la reacción de anhídridos ácidos con anhídridos básicos.



4.- Por la reacción de ácidos con sales.

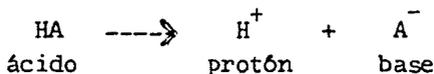


5.- Por la reacción de sales con otras sales.



EL CONCEPTO DE ACIDOS Y BASES DE BRONSTED-LOWRY CONCEPTO PROTONICO DE ACIDOS Y BASES.

Como un resultado del trabajo de varios químicos especialmente Bronsted y Lowry, el concepto básico-base ha sido extendido a generalizar ácidos y bases. De acuerdo con este punto de vista los ácidos y las bases están relacionados como se indica por:

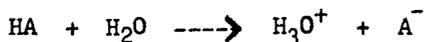


Desde el punto de vista protónico ácido-base, un ácido es cualquier especie (molécula o ión) que puede dar un protón a otra especie. Una base es cualquier especie que puede combinarse con un protón.

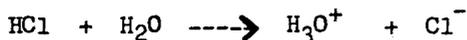
Es simple, un ácido es un donador de protones y una base es un aceptor de protones. Estas definiciones no especifican a un solvente como lo hacen las definiciones clásicas. Aun más las especies en las cuales los ácidos y las bases, -

de acuerdo con este punto de vista no tienen necesariamente las propiedades con las cuales se asocia generalmente con -- ácidos acuosos y bases del concepto clásico.

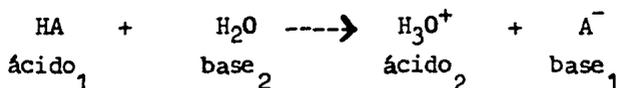
Para que un ácido actúe como un donador de protones -- debe estar presente un aceptor para poder recibir el protón. El aceptor de protones en solución acuosa es el agua.



Un ejemplo específico es la reacción del ácido clorhídrico con agua.



Así, los iones de hidronio, H_3O^+ , son formados cuando el ácido HA cede su protón a la molécula de agua. Debido a que la molécula acepta un protón, éste está actuando como -- una base además cuando la reacción reversible procede de la izquierda, el ión A^- actúa como base aceptando un protón del ión hidronio un ácido. La reacción de equilibrio involucra dos ácidos y dos bases.



Otros solventes además del agua también pueden actuar como base de acuerdo a la teoría ácido-base protón. El ácido clorhídrico reacciona con el amoníaco líquido formando -- ión amonio y ión cloro. El amoníaco es el aceptor de protones y en consecuencia una base.

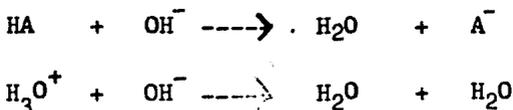


Se dice que la base₁ es la base conjugada del ácido₁ en tanto es derivada del ácido₁ por la pérdida de un protón--

por el ácido₁; y el ácido₁ es el ácido conjugado de la base₁, similarmente el ácido₂ se refiere al ácido conjugado de base₂, en tanto en la reacción reversible cede un protón para formar la base₂; y base₂ es la base conjugada del ácido₂.

De acuerdo con la definición de que los ácidos son donadores de protones, puede haber ácidos moleculares tales como HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, HCN, H₂S, H₂CO₃, HF, y H₂O; -- ácidos aniónicos, tales como HSO₄⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, y HS⁻; y ácidos catiónicos, tales como H₃O⁺, NH₄⁺, Cu(H₂O)₄²⁺ y - - Fe(H₂O)₆³⁺

Como en el caso de los ácidos, hay bases moleculares, tales como H₂O, NH₃, CH₃NH₂; bases aniónicas, tales como OH⁻, HS⁻, S₂⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, y PO₄³⁻; - bases catiónicas, tales como Fe(H₂O)₅OH²⁺ y Cu(H₂O)₃OH⁺. La base más familiar es la del ión hidróxido, OH⁻, la cual acepta protones de los ácidos formando agua.



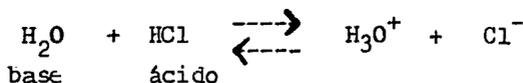
De lo anterior se desprende entonces, que el concepto Bronsted-Lowry permite extender la idea clásica de ácidos y bases para incluir más especies. También permite ver un -- gran número de reacciones aparentemente no relacionadas como verdaderas reacciones ácido-báse.

ESPECIES ANFIPROTICAS

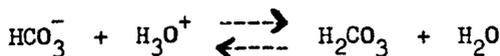
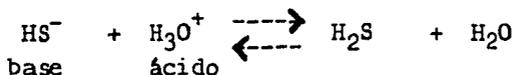
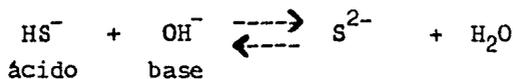
Del estudio de los ejemplos de los ácidos y bases es evidente que ciertas moléculas y iones sean clasificados ambos como ácidos y bases.

Una especie que puede ganar o perder un protón se di-

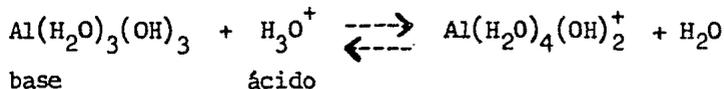
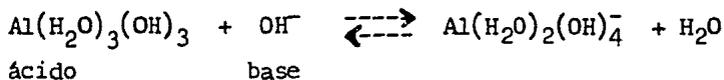
ce que es anfiprótica, por ejemplo, el agua puede perder un protón de una base, tal como NH_3 , o ganar un protón de ácido tal como HCl.



Los protones que contienen los iones negativos son anfipróticos, como se ve en las ecuaciones:



Los hidróxidos de ciertos metales son anfipróticos y pueden reaccionar tanto como ácidos que como bases:

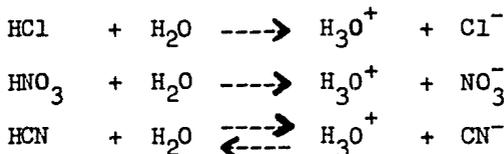


En la primera reacción, una de las moléculas de agua-

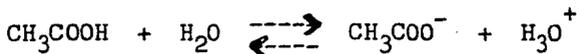
del hidróxido de aluminio hidratado cede un protón al ión de hidróxido. En la segunda reacción el hidróxido de aluminio - recibe un protón del ión hidronio. En ambos casos el hidróxido de aluminio hidratado se disuelve.

ACIDOS POLIPROTICOS

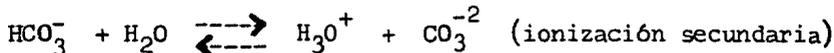
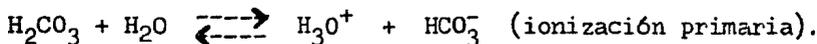
Los ácidos pueden ser clasificados en términos del número de protones que pueden ceder por molécula en una reacción ácidos, tales como HCl, HNO₃, y HCN que contienen un átomo de hidrógeno ionizable en una molécula de ácido, son llamados ácidos monoproticos. Su reacción con agua es dada - por:



El ácido acético, es un ácido monoprotico porque solamente uno de los cuatro átomos de hidrógeno que tiene es cedido como protón en las reacciones con bases.

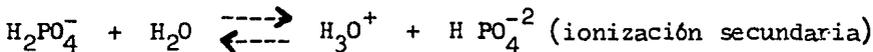


Los ácidos diproticos contienen dos hidrógenos ionizables en la molécula, la ionización de tales ácidos ocurre en dos etapas. La primera ionización siempre tiene lugar en una forma más extensa que las secundarias, por ejemplo el ácido carbónico se ioniza como sigue:



Los ácidos triproticos, tal como el ácido fosfórico -

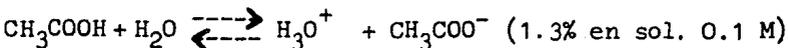
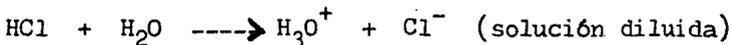
se ionizan en tres etapas:



Frecuentemente los términos monobásicos, dibásicos, -tribásicos, son usados en lugar de monopróticos, dipróticos o tripróticos.

LAS FUERZAS DE LOS ACIDOS Y DE LAS BASES

En la relación fundamental ácido-base, $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$, el anión A^- es la base conjugada del ácido HA, la fuerza de un ácido es la medida de su tendencia a liberar protones, esto depende de la habilidad de su base conjugada para combinarse con protones, esto hace que algunas veces el agua sea comparada con otras bases. Por ejemplo, el ácido fuerte tiene una gran fuerza de ionización con el agua.



De lo que resulta que las bases fuertes son caracterizadas por una alta afinidad protónica. El ión fluoruro es una base fuerte como se indica por la debilidad de su ácido-conjugado HF; el ión fluoruro retiene el protón firmemente en la molécula del ácido fluorhídrico. Por otro lado, el ión cloruro es también una base débil tal que el ácido clorhídrico fácilmente cede su protón a la molécula de agua, la cual es una base más fuerte que el ión cloruro. Entonces la ioni-

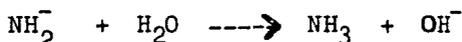
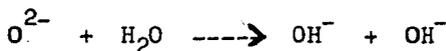
zación del ácido clorhídrico es extensa y el ácido es fuerte. Otras bases débiles son, Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , y HSO_4^- ; así HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , y H_2SO_4 son ácidos fuertes; son casi siempre 100% ionizables en soluciones acuosas diluidas. El ión acetato, CH_3COO^- , es una base mucho más fuerte que la molécula de agua; es así mismo la base conjugada de un ácido débil. El ácido acético es ionizado solamente 1.3% en una solución 0.1 molar. Otros ejemplos de ácidos débiles son H_2O , HS^- , HCO_3^- , NH_4^+ , H_2S , HCN y H_2SO_3 ; entonces OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , NH_3 , HS^- , CN^- y HCO_3^- son bases fuertes o moderadamente fuertes. De acuerdo con el concepto de Bronsted-Lowry los ácidos más fuertes tienen las bases conjugadas más débiles y las bases más fuertes tienen los ácidos conjugados más débiles.

FUERZA RELATIVA DE LOS ACIDOS Y BASES FUERTES

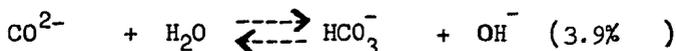
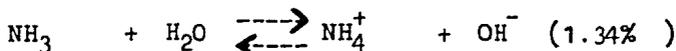
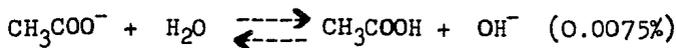
Los ácidos más fuertes tales como el HCl , HBr , y HI parecen tener la misma fuerza en solución acuosa, de cualquier forma, la fuerza de unión entre el ión hidrógeno y el ión negativo en ácidos fuertes es diferente, aunque su ionización en agua no indica una diferencia. Aparentemente, la molécula de agua es una base fuerte comparada con las bases conjugadas Cl^- , Br^- , y I^- de los ácidos fuertes HCl , HBr y HI , la ionización de todos estos ácidos es casi completa en solución acuosa. Cuando HCl , HBr y HI son tratados con solventes básicamente menos fuertes que el agua se observa una marcada diferencia en la tendencia a ceder un protón al solvente. En el alcohol metílico que es una base más débil que el agua, la medida de la ionización aumenta en el orden que sigue: $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Porque el agua tiende a nivelar cualquier diferencia en fuerza entre un ácido el efecto es conocido como "efecto nivelador del agua".

En términos generales el agua ejerce un efecto nivelador sobre la fuerza de la base de las bases muy fuertes. Por

ejemplo, el ión óxido O^{2-} y el ión amida, NH_2^- , son bases tan fuertes que al reaccionar con el agua eliminan los protones de ésta completamente.



Así, O^{2-} y NH_2^- parecen tener la misma fuerza de la base, como sus reacciones completas con agua lo indican. Las fuerzas relativas de las bases más débiles pueden ser medidas por la cantidad de iones hidróxido cedidos al reaccionar con el agua. Este punto es ilustrado por el siguiente ejemplo con solución 0.1 M.



Frecuentemente hay confusión sobre el porqué la fuerza de los ácidos disminuye en el orden $HOCl > HOBr > HOI$ (y decrece similarmente para otros ácidos correspondiendo a ácidos de cloro de bromo o de iodo), ¿Porqué la fuerza del ácido aumenta en el orden $HCl < HBr < HI$? La dirección de la fuerza del ácido para los oxiácidos es medida por el aumento en la electronegatividad, al incrementar el tamaño del halógeno, el aumento subsecuente en tendencia para el enlace $E-O-H$ se rompe entre $E-O$ en lugar de entre O y H , en consecuencia hay una disminución en la tendencia a perder un protón. La dirección diferente en la tendencia de la fuerza del ácido para el haluro ácido binario de hidrógeno aumenta por el hecho de que el halógeno está unido directamente al hidrógeno en el ácido binario (en lugar de a un oxígeno, el cual-

a su vez está unido a un hidrógeno como en los oxiácidos). - En cualquiera de los compuestos desde el más grande hasta el más pequeño halógeno (de Br a I a Cl), una progresiva disminución de las celdas el electrón del halógeno tienen lugar - incluyendo un empuje en el átomo adyacente, como el átomo adyacente es el hidrógeno (como haluro de hidrógeno) u oxígeno (como oxiácido). Como el átomo adyacente es empujado hacia - él y es atraído a una región de alta densidad electrónica. - Intuitivamente, esto puede ser entendido visualizando los - siete electrones de valencia como residiendo en un volumen - pequeño para un halógeno pequeño, aumentando la alta densidad de electrones. Si el átomo adyacente es empujado hacia - adentro, es un átomo de hidrógeno (como en el caso del haluro de hidrógeno) el hidrógeno está unido más fuertemente por el electrón de más alta densidad en el halógeno más pequeño. Contrariamente, cuando está unido a un halógeno más grande - el hidrógeno está en una región de baja densidad electrónica (región más difusa de electrones), tienen una atracción menor y es empujado hacia afuera con mayor facilidad.

Por ejemplo: suponiendo que 20 ml de ácido clorhídrico 0.1 N son requeridos en la valoración de 50 ml de una solución básica de hidróxido de normalidad conocida. Calcular la normalidad de la solución básica.

1 ml de ácido clorhídrico 0.1 N contiene 0.1 miligramos equivalentes de HCl.

20 ml de ácido clorhídrico 0.1 N contiene $20 \text{ ml} \times 0.1 \text{ mg/equiv./ml} = 2.0 \text{ mg} - \text{equiv. de HCl}$.

Para la neutralización completa de 2.0 mg/equiv. de - ácido, son requeridos 2.0 mg equiv. de base.

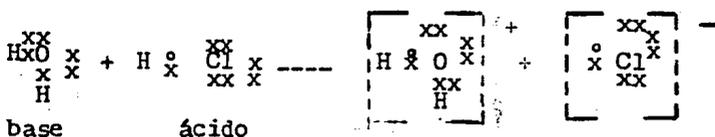
Porque esta cantidad de base está contenida en 50 ml- de la solución, la normalidad de la base es igual a:

$$\begin{aligned} \text{Normalidad de la base} &= \frac{\text{miligramos-equivalente}}{\text{mililitros de solución}} = \\ &= \frac{2.0 \text{ mg - equiv.}}{50 \text{ ml}} = 0.04 \text{ N} \end{aligned}$$

CONCEPTO DE LEWIS DE ACIDOS Y BASES

G. N. Lewis, en 1923 propuso una teoría general en la cual los ácidos y las bases no están restringidas a donadores y aceptores de protones, respectivamente. De acuerdo al concepto de Lewis, un ácido es cualquier especie (molécula o ión) la cual puede ceder un par de electrones. Una reacción ácido-base tiene lugar entonces con la donación de electrones de la base al ácido, con la formación de un enlace coordinado entre ambos.

Un ejemplo de reacción ácido-base que involucre transferencia de un protón, está dado por la ecuación:



En esta reacción el átomo de oxígeno de la molécula de agua dona un par de electrones para la formación de enlaces coordinados con el hidrógeno de la molécula de ácido clorhídrico. Por lo que el agua es una base de Lewis y el ácido clorhídrico es un ácido de Lewis. Hay que notar que la reacción ácido-base postula la ruptura de un enlace covalente y la formación de uno nuevo. Las siguientes ecuaciones muestran una aplicación general de la teoría ácido-base para reaccionar que no involucren transferencia de protones, tal como lo propuso Lewis:

REACCIONES ACIDO - BASE ("PROTOLISIS")

El que un proceso de cesión de protones sea más o menos completo, (es decir el que el equilibrio correspondiente se desplace más o menos hacia el segundo miembro), depende de la facilidad con que el ácido cede los iones H^+ y de la facilidad con que los acepte la base, es decir, de la fuerza del ácido y la fuerza de la base. Para poder realizar predicciones con respecto al transcurso de las reacciones de protólisis es, por tanto, importante poder caracterizar la fuerza de los ácidos y de las bases.

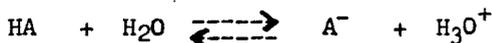
Una medida cuantitativa de la fuerza de los ácidos y de las bases puede darla la constante de equilibrio correspondiente a la reacción.



Ahora bien, esta ecuación no representa ningún proceso que pueda tener lugar realmente, pues los protones libres, los iones H^+ como tales en la materia ordinaria, no existen. Para poder comparar la facilidad de la cesión de protones por los distintos ácidos, o la tendencia a aceptar protones de las distintas bases, sería necesario hacer que los distintos ácidos reaccionen con la misma base, o que las distintas bases reaccionaran con el mismo ácido. Por ello, cuando se trata de establecer comparaciones se escoge el agua. Como consecuencia de su naturaleza de anfótero es particularmente adecuada para realizar estas medidas y, aparte de ello, se pueden así aprovechar las facilidades experimentales que supone el uso de disoluciones acuosas.

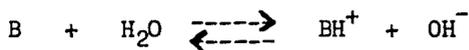
Si se aplica la ley de acción de masas a la reacción de un ácido (HA) o de una base (B) con el agua, se obtiene:

Reacción de un ácido con agua.



$$\frac{(A^-) \cdot (H_3O^+)}{(HA) \cdot (H_2O)} = k$$

Reacción de una base con agua.



$$\frac{(BH^+) \cdot (OH^-)}{(B) \cdot (H_2O)} = K'$$

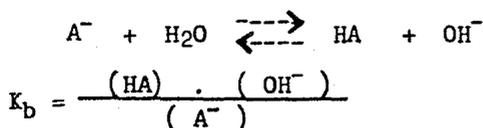
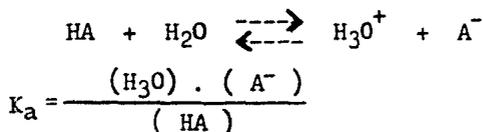
La concentración constante de las moléculas de agua - en las disoluciones acuosas diluidas pueden pasarse al segundo miembro y así:

$$\frac{(A^-) \cdot (H_3O^+)}{(HA)} = K_a$$

$$\frac{(BH^+) \cdot (OH^-)}{(B)} = K_b$$

Las constantes (K_a) (K_b) se denominan constantes de disociación del ácido o de la base y caracterizan la fuerza de un ácido o de una base. Los ácidos fuertes poseen constantes de acidez grandes (> 10), mientras que los ácidos débiles tienen constantes de acidez muy pequeñas. Es frecuente usar en los cálculos los logaritmos negativos de las constantes (p de K_a o p de K_b).

Entre la K_a de un ácido y la K_b de su base conjugada existe una relación sencilla:



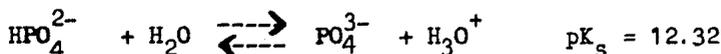
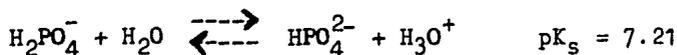
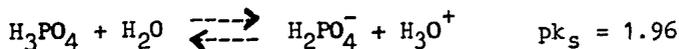
$$K_a \cdot K_b = \frac{(H_3O^+) \cdot (A^-) \cdot (HA) \cdot (OH^-)}{(HA) \cdot (A^-)}$$

$$= (H_3O^+) \cdot (OH^-) = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

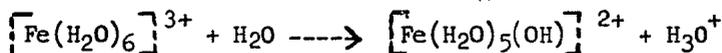
y expresando este resultado mediante los logaritmos cambiados de signo, queda:

$$pK_a + pK_b = 14$$

Los ácidos (o las bases) polipróticas, que ceden gradualmente sus protones (o bien los aceptan) poseen una constante de acidez o de basicidad especial para cada grado de protólisis.



En la reacción siguiente puede apreciarse que pueden ser ácidos o bases no solo las moléculas neutras, sino también los iones positivos y negativos. Ejemplos de "cationes ácidos" (o "ácidos catiónicos") son el ión NH_4^+ y los iones metálicos dotados de varias cargas e hidratados. El carácter ácido de éstos radica en que las moléculas de agua de la capa de hidratación pueden ceder protones como consecuencia de la acción de la carga positiva del ión central, ya que éste repele a los protones.



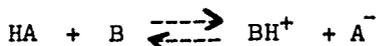
De acuerdo con esto se puede mencionar el hecho de que las disoluciones de iones metálicos hidratados presentan

una reacción que es tanto más ácida cuanto menor es el diámetro y más alta la carga del ión central. Los iones HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y HCO_3^- constituyen otros tantos ejemplos de aniones ácidos. Base aniónica más importante es el ión OH^- - pero junto a ésta se conoce un número muy grande de aniones-básicos. Pertenecen a este grupo las bases más fuertes que se conocen: H^- , N_3^- , O_2^- .

GENERALIDADES SOBRE LOS EQUILIBRIOS DE PROTOLISIS.

La mayoría de las protólisis tienen lugar en fase líquida. Determinados ácidos y bases gaseosas reaccionan también entre sí en fase gaseosa.

En todo equilibrio ácido base participan dos pares ácido base:



(A^- es la base conjugada de HA : HB^+ es la base conjugada de B).

La posición de un equilibrio de este tipo (la magnitud de la constante de equilibrio) depende de la fuerza del ácido HA y de la base B . Cuanto más fuerte sea el ácido HA y la base B tanto mayor será K (es decir, tanto más desplazado se encontrará el equilibrio hacia las sustancias HB^+ y A^-).

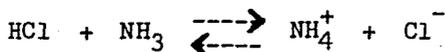
Pero si HB^+ es un ácido más fuerte que HA y A^- una base más fuerte que B , será $K < 1$ y el equilibrio estará desplazado hacia las sustancias del primer miembro.

Acido más fuerte + base más fuerte \rightleftharpoons ácido más débil + base más débil.

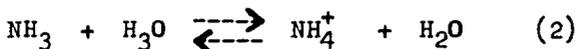
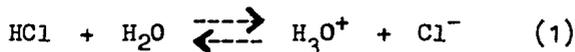
Acido más débil + base más débil \rightleftharpoons ácido más fuerte + base más fuerte.

La fuerza de un ácido o de una base se caracteriza por el valor de pK_a . Por ello es posible deducir la constante de equilibrio correspondiente a cualquier protólisis a partir de los valores de pK_a de los pares que intervienen en el proceso.

Ejemplo: Se busca la constante de equilibrio de la reacción:



Descompondremos esta reacción en dos procesos parciales, cuyas constantes de equilibrio sean conocidas:



La constante de equilibrio de la reacción total (1) + (2) se obtiene por multiplicación de las constantes de equilibrio de las reacciones parciales, siendo la base que se encuentre en la serie ácido-base por debajo de su base constante de la reacción (2) igual al valor recíproco de $K_{a\text{NH}_4^+}$ (el proceso (2) es precisamente el inverso de la reacción del ácido NH_4^+ con el agua.

$$K = \frac{(\text{NH}_4^+) \cdot (\text{Cl}^-) \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{Cl}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{NH}_4^+)}{(\text{HCl}) \cdot (\text{NH}_3) \cdot (\text{HCl}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{NH}_3) \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$K = K_{a\text{HCl}} \frac{1}{K_{a\text{NH}_4^+}}$$

Y tomando logaritmos y cambiando su signo:

$$pK = pK_{a\text{HCl}} - pK_{a\text{NH}_4^+}$$

El valor de pK correspondiente a la reacción total se

rá así $-6, -9.21 = -15.21$. La constante de equilibrio que valdría $10^{-15.21}$ indica que el proceso tiene lugar de forma prácticamente total de izquierda a derecha.

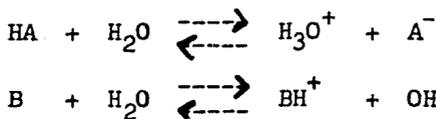
En el caso general de una reacción $HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ se cumple por tanto:

$$pK = pK_{a_{HA}} - pK_{a_{BH^+}}$$

Si esta diferencia es negativa, la constante de equilibrio es mayor que uno, es decir, la reacción en cuestión se produce en más de un 50% hacia la derecha. Si la diferencia es positiva, resulta $K < 1$ y el equilibrio resultante se encuentra desplazado hacia las sustancias de partida. Una comparación con tablas indica que $K > 1$, cuando se mezcle un ácido con una base que se encuentre en la serie de ácidos-bases por debajo de su base conjugada.

REACCIONES ACIDO-BASE CON EL AGUA

El agua es el disolvente más importante y participa con mucha frecuencia en las protólisis. Frente a los ácidos HA actúa como base y frente a las bases B actúa como ácido:



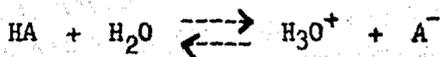
Por ello, las disoluciones de los ácidos tienen reacción ácida ($pH < 7$) y de las bases reacción alcalina ($pH > 7$). Los ácidos cuyo valor de pK_a sea menor que cero ($K_a > 1$) reaccionan con el agua en proporción del más del 50%. En sus disoluciones predominan las concentraciones de los iones H_3O^+ y de los iones A^- , sobre la concentración de las moléculas HA residuales. Los ácidos muy fuertes ($K_a > 100$) reaccionan con el agua prácticamente en un 100%. Sus disoluciones -

contienen casi exclusivamente H_3O^+ y los aniones del ácido.- En todos los ácidos fuertes diluidos como HCl , HBr , HI , - - H_2SO_4 y HClO_4 , el ión H_3O^+ es el que actúa como ácido propia_{mente}. Por ello, todas estas disoluciones acuosas tienen la misma fuerza como ácidos. Como consecuencia de esta "acción-niveladora" del disolvente agua, cuando se quiera comparar - las fuerzas ácidas de ácidos muy fuertes se deberán estudiar las disoluciones en otros disolventes (más débilmente básicos). También las bases muy fuertes, tales como los iones O^{2-} , N^{3-} , y H^- , reaccionan con el agua por completo formando iones OH^- .

Para poder comparar la intensidad de las protólisis - de los ácidos o bases débiles con el agua se utiliza el grado de protólisis α . Se entiende por grado de protólisis la porción o proporción, del ácido (o base) que reacciona, que ha sufrido transformación durante la reacción de protólisis. El grado de protólisis se expresa por la relación entre la - concentración del ácido (o de la base) que ha sufrido la pro_{tólisis} y la concentración total del ácido (o de la base), - es decir la concentración total del ácido (o de la base) antes del proceso de cesión de los protones.

$$\alpha = \frac{\text{concentración de las partículas protolizadas}}{\text{concentración de las partículas ácidas (base) disueltas antes de la cesión de protones.}}$$

Si llamamos C a la concentración de las particu_{las} de ácido o de base antes de la protólisis, se cumplirá:



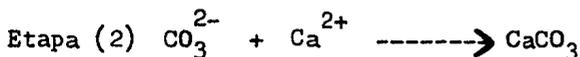
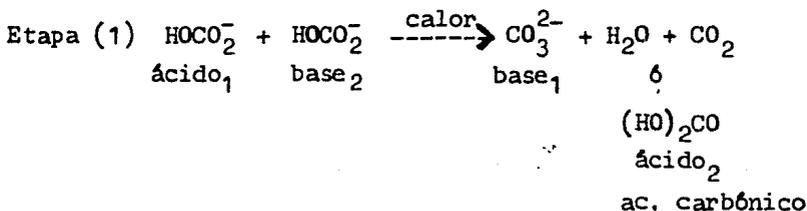
$$\alpha = \frac{c - (\text{HA})}{c} = \frac{(\text{A}^-)}{c}$$

bio de protones, de modo que en este caso la sal o es inestable en disolución o no tiene capacidad para existir.

Aplicaciones Industriales de Reacciones Acido Base.

a) Ablandamiento de agua con dureza temporal. La dureza del agua se atribuye a la presencia de ciertos cationes - especialmente Ca^{+2} y Mg^{+2} , que causan la precipitación de -- los jabones. La eliminación de estos cationes constituye el proceso denominado ablandamiento de aguas, y se efectúa por medio de reacciones ácido-base.

En ciertas aguas duras, el principal anión presente - es el bicarbonato, HOCO_2^- . El calentamiento de una solución - con iones calcio más 2 y bicarbonato negativo produce un pre cipitado de carbonato de calcio en una secuencia de 2 etapas:



La primera etapa representa la autoprotólisis del ión bicarbonato. La combinación de CO_2 y H_2O puede considerarse como ácido carbónico inestable. El calor desplaza el equilibrio hacia la derecha al disminuir la solubilidad del CO_2 . - Las aguas que contienen suficiente ión bicarbonato como para precipitar, al calentarse, todos los cationes productores de dureza forman la llamada agua dura "temporal".

La formación de carbonato de calcio en aguas de dureza "temporal" es frecuentemente perjudicial, especialmente - cuando ocurre en calderas y tuberías de agua caliente. Los-

depósitos de carbonato de calcio y otras sales insolubles - del mismo metal forman una incrustación que reduce la conduc tividad de los tubos de la caldera y bloques la circulaci ón del agua en las tuberías. Esto hace necesario ablandar el - agua antes de alimentarla a la caldera. El ión HOCO_2^- puede - transformarse en CO_3^{2-} por medio de una base como el ión oxhi drilo:



Para ablandamiento a gran escala, se puede usar hidró xido de calcio (cal), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como suministro económico de iones OH^- . El agua dura "temporal" se analiza para determi-- nar la concentración de HOCO_2^- . Se añade entonces 1 mol de - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por cada dos moles de HOCO_2^- presentes. Los iones - Ca^{2+} que quedan se eliminan añadiendo carbonato de sodio (so sa para blanquear), Na_2CO_3 . Para el tratamiento de aguas du ras en el hogar los limpiadores caseros se refuerzan con - - sustancias básicas, amoniaco y fosfato de sodio, Na_3PO_4 .

Cuando HOCO_2^- no es el principal anión presente, el - agua tiene dureza "permanente". En estos casos los iones - - Ca^{+2} y Mg^{2+} pueden transformarse en los carbonatos insolu--- bles añadiendo carbonato de sodio, Na_2CO_3 , o pueden eliminar se con métodos de intercambio iónico.

Los químicos han desarrollado detergentes sintéticos- que tienen la ventaja sobre los jabones comunes de no formar precipitados con el ión calcio.

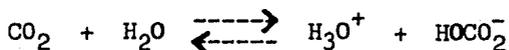
b) Preparación de Bicarbonatos de sodio; proceso

Solvay.

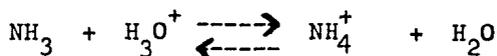
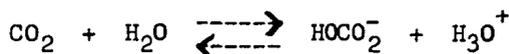
Otra de las aplicaiones industriales de las reaccio-- nes ácido base es el proceso Solvay, método muy eficiente pa ra producir bicarbonato de sodio, NaHCO_3 llamado también bi-

carbonato de sosa. La fuente más abundante de iones Na^+ , es el NaCl , y la única fuente de HOCO_2^- es el CO_2 .

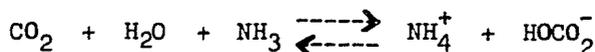
Desafortunadamente, y puesto que el CO_2 es un ácido débil $K_1 = 4.47 \times 10^{-7}$ produce concentración de HOCO_2^- muy baja al reaccionar con el agua:



Sin embargo, el equilibrio puede desplazarse hacia la derecha reduciendo la concentración de H_3O^+ . Este desplazamiento puede lograrse mezclando amoníaco y bióxido de carbono en una solución acuosa:

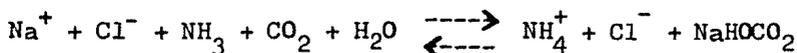


La reacción neta es:



Una mezcla de iones NH_4^+ , HOCO_2^- , Na^+ y Cl^- puede resultar en la formación de cuatro sales posibles: NaCl , NH_4Cl , $\text{Na}(\text{HOCO}_2)$ y $\text{NH}_4(\text{HOCO}_2)$. Todas estas sales se clasifican como solubles. Sin embargo, bajo las condiciones de la reacción, el agua a 0°C está saturada con NH_3 , NaCl y CO_2 . En estas circunstancias el $\text{Na}(\text{HO})\text{CO}_2$ es la sal menos soluble de las cuatro y precipita.

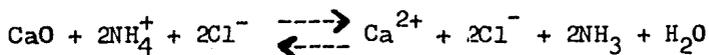
La ecuación de la reacción total es:



El CO_2 se obtiene por descomposición térmica de calizas:



El CaO que se forma se usa para regenerar el NH₃ a partir de NH₄Cl a partir de la ecuación de la reacción total antes puesta:



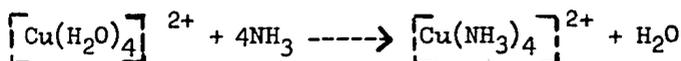
Resumiendo, los materiales que se consumen son NaCl, y CaCO₃, y el único subproducto es una solución acuosa de Ca₂Cl.

Este compuesto se utiliza como agente deshidratante y para derretir el hielo de las carreteras.

REACCIONES DE FORMACION DE COMPLEJOS.

En las reacciones de formación de complejos varían - los índices de coordinación y la clase de átomos o partículas vecinas a una dada, o bien solamente la clase de partículas (conservándose el índice de coordinación) en el transcurso del proceso.

Un ejemplo de reacción típica de formación de complejos es la de la formación del complejo de cobre tetramina:



Se trata de una reacción típica con la intervención - de complejos: como el índice de coordinación del ión Cu^{2+} - permanece inalterado y únicamente cambia la clase de "ligandos" se habla en este caso de una reacción de "canje de ligandos".

Las reacciones de formación de complejos son especialmente importantes en la química de las disoluciones acuosas de combinaciones metálicas. Como incluso los iones alcalinos se encuentran siempre hidratados (en disolución es muy raro encontrar iones no hidratados), podría decirse que toda reacción en la que participen iones metálicos es propiamente una reacción en la que intervienen complejos, puesto que siempre se produce un canje de moléculas de agua por otras moléculas o iones complejos (canje de ligandos) o bien una variación - del número de moléculas de agua ligadas. También las reacciones redox y los procesos de cesión de protones, en que participan iones metálicos hidratados van acompañadas siempre de un canje de ligandos. Las reacciones de precipitación, durante las que se producen sales difícilmente solubles al mezclar diferentes disoluciones y que poseen especial importancia para la determinación analítica de muchos iones metálicos, pueden interpretarse igualmente como reacciones de for-

mación de complejos o entre complejos, pues los iones hidratados que se encuentran en disolución pierden su agua de hidratación y se rodean de otros ligandos diferentes en la red de la sal o compuesto que precipita.

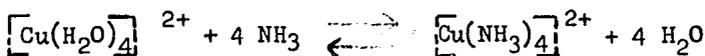
En muchas reacciones entre complejos, que transcurren espontáneamente en disolución se adicionan partículas que poseen pares electrónicos libres, no compartidos ("dadores" de pares electrónicos) a otras partículas a las que les faltan electrones para la formación de estados estables, "aceptores" de pares electrónicos. La estabilidad de tales complejos queda influida por la fuerza de los enlaces (es decir, la interacción entre los dos sistemas electrónicos), la carga del ión central y otros efectos. Con frecuencia se observa que un ligando queda enlazado más fuertemente cuánto más fuertemente básico es (el enlace de protón y una base también es tanto más fuerte cuanto más fácilmente puede utilizar la base su par de electrones para formar el enlace). Las moléculas de NH_3 y particularmente los iones OH^- forman por ello complejos que suelen ser más fuertes que los que contienen moléculas de agua.

La formación y descomposición de complejos así como el canje de ligandos suelen transcurrir de forma reversible y conducen lo mismo las reacciones de transferencia de protones al establecimiento de equilibrios típicos. Cuando los ligandos tienen naturaleza ácida o básica (como sucede frecuentemente), estos equilibrios son función del pH, es decir, los equilibrios de formación de complejos suelen ir acoplados a equilibrios de protólisis.

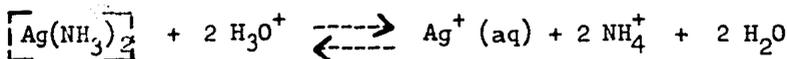
COMPLEJOS AMONIACALES.

Muchos iones de los metales de transición forman complejos en los que interviene el NH_3 como ligando ("aminas") que se forman como consecuencia del canje de las moléculas -

de agua de los acuocomplejos (es decir, de los iones hidratados) por moléculas de NH_3 . Durante la reacción las moléculas de NH_3 que son más fuertemente básicas que las de agua las desplazan de acuerdo con la reacción:



Tales reacciones de canje de ligandos tienen lugar - siempre gradualmente (es decir, de modo que en cada fase de reacción se canjea un ligando de una clase por un ligando de la otra). A cada fase de la reacción le corresponde una determinada constante de equilibrio. El producto de todas las constantes sucesivas de la "constante global" de la reacción total, que es denominada "constante de formación del complejo". Los complejos amminados que poseen una constante de las cuales se producen sales poco solubles al mezclar distintas disoluciones, y que poseen gran importancia, particularmente para la determinación analítica de formación pequeña se destruyen mediante la adición de un ácido suficientemente fuerte, es decir, vuelven a transformarse en acuocomplejos:

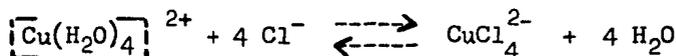


Muchos complejos amoniacaes tienen colores sorprendentemente intensos (así el $\left[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\right]^{2+}$, de color azul oscuro, el $\left[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\right]^{3+}$ de color amarillo intenso, el $\left[\text{Co}(\text{M}_3^+)_6\right]^{3+}$ igualmente amarillo). Tales variaciones de color en el transcurso de una reacción (como las que tienen lugar en este caso en el transcurso de la formación de complejos) indican que con ella se produce una variación del estado de los electrones externos (pues el "color", es decir, la absorción de la luz de determinadas longitudes de onda, se produce por el hecho de que los electrones externos que están menos retenidos por su núcleo, aceptan energía de la luz y así pueden ser transferidos a estados más ricos de energía

(excitados). También en muchas otras reacciones entre complejos se observan sorprendentes reacciones de color. Por tanto, una intensificación de color supone una interacción más estrecha entre los electrones del ligando y del ión central.

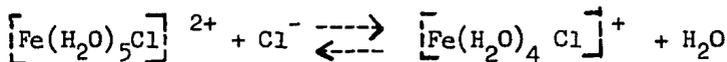
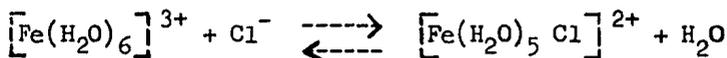
COMPLEJOS CON ANIONES.

Mientras que en las disoluciones acuosas diluidas el H_2O es el ligando preferido por los cationes metálicos, en disoluciones más concentradas los aniones pueden intervenir en proceso de canje de ligandos. Así por ejemplo, si se añade a una disolución de cobre (II) una disolución concentrada de cloruros o de ácido clorhídrico, se produce un viraje de color azul del acuocomplejo a color verde, ya que se forman clorocomplejos:

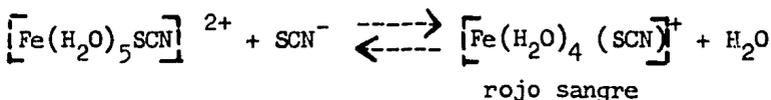
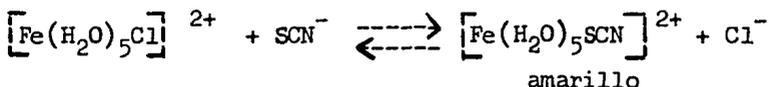


También este canje de ligandos se produce gradualmente.

Los iones del hierro, cobalto y algunos otros metales de transición forman numerosos complejos de este tipo. Una disolución de perclorato de hierro (III), que tiene color violeta pálido $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (que contiene iones de fierro +3 hidratados), toma color amarillo pálido por adición de iones sulfato, mientras que por adición de iones cloruro se colorea entre color verde amarillo y rojo pardo, por adición de iones acetato se colorea de rojo pardo, por adición de sulfato, de color rojo aún más intenso, y por adición de tiocianato (SCN^-), de color rojo sangre intenso. Todas estas modificaciones de color se deben a que las moléculas de agua del ión Fe^{3+} aq. son canjeadas por los aniones añadidos dando origen a la aparición de compuestos complejos fuertemente coloreados:



El complejo rojo sangre que se forman con el tiocianato es bastante estable. Por esta razón cualquiera de los demás complejos de hierro antes mencionados, forman este complejo de color intenso cuando se añaden iones SCN^- a sus disoluciones.



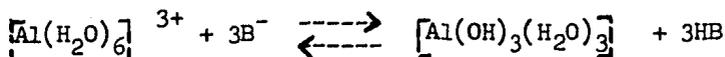
(La existencia del producto intermedio $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{SCN})^{+2}$ (amarillo) se reconoce por el hecho de que al diluir fuertemente una disolución del complejo ditiocianato, el color rojo se transforma paulatinamente en amarillo antes de desaparecer por completo).

Un complejo de hierro que también es particularmente estable es el hexafluoruro complejo $[\text{FeF}_6]^{3-}$. (incoloro), que se forma por adición de iones fluoruro a una disolución de hierro tres positivo, acuoso, o a la disolución de cualquiera de los complejos antes mencionados (por canje de ligandos).

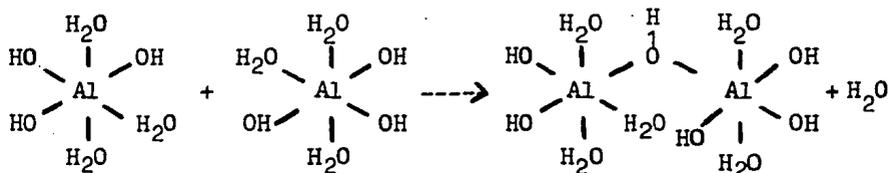
ACUO E HIDROXOCOMPLEJOS.

Los acuocomplejos que derivan con iones de varias cargas son ácidos catiónicos. Cuando se añade una base a la disolución de una sal de este tipo, se eliminan nuevos iones

H^+ de los acuocomplejos y finalmente se separa el hidróxido-eléctricamente neutro como un precipitado difícilmente soluble, muy hidratado y de consistencia gelatinosa:

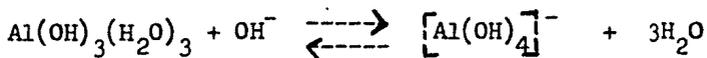


La separación del precipitado de hidróxido se logra - porque son expulsadas las moléculas de agua del complejo y - los iones OH^- , como ligandos con "dos dientes" (bidentados), pueden enlazar entre sí dos "átomos" de metal:



La continuada eliminación de agua conduce finalmente a la formación de una red en capas formada por octaedros - - Al-OH superpuestos.

Los hidróxidos de determinados metales (Zn, Pb, Al, - Cr) se disuelven en un exceso de álcalis con formación de - hidroxocomplejos:



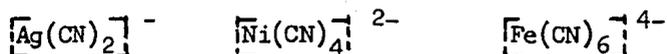
Mediante la adición de un ácido puede separarse nuevamente, de estas disoluciones de hidroxocomplejos.

Los iones de estos metales se presentan también en diferentes formas en las disoluciones acuosas con lo que cada uno de ellos puede existir en determinados campos de PH, de acuerdo con las constantes de formación de complejos:

pH	$\text{Al}^{3+} \text{ aq}$	1	Al(OH)_3	1	Al(OH)_4^-
		soluble	6	poco soluble	11

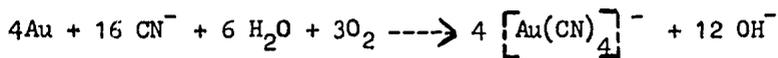
CIANOCOMPLEJOS.

Los cianocomplejos de muchos iones metálicos tienen gran importancia en química industrial y en química analítica:



Actúa como ligando de ellos el ión cianuro CN^- fuertemente básico y venenoso, que es la base conjugada del ácido débil HCN (ácido cianhídrico, líquido incoloro que hierve a 26° con olor muy característico a almendras amargas). Algunos de estos complejos (por ejemplo, los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ son tan estables que las sales correspondientes no son venenosas, es decir, la constante de formación de los complejos es tan grande que sus disoluciones acuosas no tienen más que cantidades extraordinariamente pequeñas de iones CN^- libres. Otros cianocomplejos, tales como el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, poseen constantes de formación más pequeñas y se descomponen en la escala mayor en disolución acuosa. Como el ión CN^- es una base fuerte, estos complejos quedan destruidos por la adición de un ácido fuerte.

Las disoluciones de $\text{K} [\text{Ag}(\text{CN})_2]$ y $\text{K} [\text{Au}(\text{CN})_4]$ se utilizan como baños para el galvanizado para la preparación de recubrimientos electrolíticos de Ag y Au (plateados y dorados). Para obtener la plata y el oro se someten los minerales finamente molidos a la acción del aire y una disolución de cianuro sódico. Los metales se disuelven en forma de cianocomplejos que pasan a la disolución:

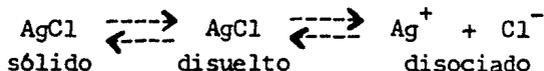


Aún cuando los complejos cianados de Ag y Au son bastante estables. Sus disoluciones son muy venenosas y deben manejarse con las debidas precauciones.

REACCIONES DE PRECIPITACION.

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

Consideremos un compuesto de los que analíticamente - pueden considerarse como insolubles, por ejemplo, el cloruro de plata. Este compuesto, al igual que todos los demás, no es totalmente insoluble, y así al añadir AgCl al agua o al provocar su precipitación en medio acuoso, una parte muy pequeña del mismo permanecerá, disuelta hasta que la disolución esté saturada. En este momento existe un equilibrio dinámico, característico de la solución saturada; por un lado, entre la parte disuelta y la parte insoluble (en la superficie límite del cristal); por otro lado, entre la parte disuelta "no disociada", con iones inmovilizados, y la disociada. Es decir, se tiene:



Aplicando a este equilibrio la Ley de las Masas:

$$\frac{|\text{Ag}^+| \times |\text{Cl}^-|}{|\text{AgCl}|} = K$$

La cantidad de substancia disuelta, sin disociar independientemente de la concentración de la fase sólida, se puede considerar prácticamente constante, K_1 y, por consiguiente, se tiene:

$$|\text{Ag}^+| \times |\text{Cl}^-| = K \cdot K_1 = P_s$$

Por tanto, en una solución acuosa pura (ausencia de otros electrólitos) saturada de una sal poco soluble, a una temperatura dada, se verifica el producto de las concentra--

ciones totales de los iones originados por dicha sal, es - - constante a una determinada temperatura. Esta constante recibe el nombre de producto de solubilidad, P_s .

En general, una substancia poco soluble, $AmBn$, cuya - parte disuelta está disociada según:



tendrá un producto de solubilidad definido por:

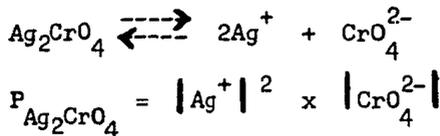
$$P_s = |A^{n-}|^m \times |B^{m+}|^n$$

en la que cada concentración iónica, expresada en moles, se eleva a una potencia cuyo exponente es igual al número de moles respectivos que se originan en la disolución de un mol de la substancia considerada.

Ejemplos: El producto de solubilidad del $BaSO_4$, será:

$$P_{BaSO_4} = |Ba^{2+}| \times |SO_4^{2-}|$$

y el del Ag_2CrO_4 , disociado según:



$$P_{Ag_2CrO_4} = |Ag^+|^2 \times |CrO_4^{2-}|$$

y el del Bi_2S_3 :

$$P_{Bi_2S_3} = |Bi^{3+}|^2 \times |S^{2-}|^3$$

CONSECUENCIAS.- Puesto que el producto de solubilidad rige un equilibrio que se establece en una disolución saturada, si este equilibrio se rompe por disminución de las concentraciones iónicas de la parte disuelta, se disolverá más sólido hasta recuperar el equilibrio; si aumentan dichas concentraciones iónicas, precipitará la parte disuelta hasta al

canzar nuevamente el citado equilibrio.

Por tanto:

a) Para que una sustancia precipite es necesario que el producto de las concentraciones de los iones formados en su disociación iónica, elevadas a sus respectivos coeficientes, sea mayor que su producto de solubilidad.

b) Para que un precipitado se disuelva, es necesario que el producto de las concentraciones de sus iones sea inferior al que define su producto de solubilidad.

c) Cuando el indicado producto de sus concentraciones iónicas es igual al determinado por el producto de solubilidad, se tiene una disolución saturada de la sustancia.

VALIDEZ.- El valor del producto de solubilidad (como el de la constante de ley de masas) sólo es constante para una temperatura dada. Como en general la solubilidad de muchas sustancias aumenta con la temperatura, el valor de los productos de solubilidad también aumenta con ella. Así el P_{AgCl} adquiere los valores siguientes: $3,7 \cdot 10^{-11}$ a 10°C ; $1,57 \cdot 10^{-10}$ a 25°C ; y $1,32 \cdot 10^{-9}$ a 50°C .

A su vez, conviene recordar que el uso de concentraciones en lugar de actividades, sólo es correcto para sales poco solubles y en solución acuosa pura. En el caso de sales bastante solubles o de aquellas otras que, aunque sean poco solubles, se encuentran en presencia de gran concentración de sales extrañas (efecto salino) es imprescindible el uso de las actividades. Por ejemplo:

En solución acuosa pura es correcto:

$$P_{\text{AgCl}} = |\text{Ag}^+| |\text{Cl}^-| \text{ o bien } P_{\text{AgCl}} = (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-)$$

En presencia de electrólitos fuertes sólo es correcto:

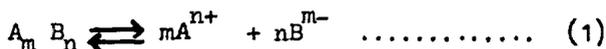
$$P_{AgCl} = |Ag^+| |Cl^-| = (Ag^+)_{Ag^+} (Cl^-)_{Cl^-}$$

A pesar de estas limitaciones, la ley del producto de solubilidad es de gran utilidad en Química Analítica, ya que permite prever muchas reacciones de precipitación; de la interpretación de los fenómenos de precipitación y disolución de los precipitados y proporciona una idea clara sobre la solubilidad de los mismos.

RELACIONES ENTRE SOLUBILIDAD, PRODUCTO DE SOLUBILIDAD Y CONCENTRACIONES IONICAS.- En una sal poco soluble AB, cuya parte disuelta está completamente disociada, $AB \rightleftharpoons A^- + B^+$, la concentración $|AB|$ de la parte disuelta mide la solubilidad, S, en solución acuosa saturada, en moles por litro, - solubilidad que, a su vez, será igual a la concentración del anión $|A^-|$ y a la concentración del catión $|B^+|$, puesto que un mol de AB origina un mol de A^- y otro de B^+ . Por consiguiente:

$$S = |AB| = |A^+| = |B^-|$$

En general, en una sal $A_m B_n$, que se disocia conforme:



la solubilidad será igual:

$$S = |A_m B_n| = \frac{|A^{n+}|}{m} = \frac{|B^{m-}|}{n}; |A^{n+}| = mS; |B^{m-}| = nS$$

porque una mol de $A_m B_n$ origina m moles de A^{n+} y n moles de B^{m-} . El producto de solubilidad correspondiente a la ecuación (1) será:

$$P_S = |A^{n+}|^m \times |B^{m-}|^n$$

y sustituyendo las concentraciones por las solubilidades, se tiene:

$$P_s = (mS)^m \cdot (nS)^n = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m} \quad (2)$$

$$\text{de donde, } S = \sqrt[n+m]{\frac{P_s}{n^n \cdot m^m}} \quad (3)$$

Las fórmulas (2) y (3) permiten resolver todos los problemas en que se trata de hallar el P_s , conocida la solubilidad o viceversa; o bien, relacionar las concentraciones iónicas con cualquiera de las otras constantes, cuando se trata de soluciones acuosas puras.

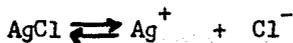
Hay que tener en cuenta que las solubilidades se expresan en g/litro, las concentraciones iónicas en moles/litro y, que, entre ellas, existe la siguiente relación:

$$\frac{\text{g/litro}}{\text{peso molecular}} = \text{moles/litro}$$

EJEMPLO: 1o. la solubilidad del AgCl es de 0,0020 g/litro.

Calcular el producto de solubilidad. Peso molecular del AgCl = 143.3.

$$S = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ g/litro} = \frac{2.0 \cdot 10^{-3}}{143.3} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/litro.}$$



$$\text{Aplicando (2): } P_{\text{AgCl}} = (1.4 \cdot 10^{-5})^2 = 2 \cdot 10^{-10}$$

2o. La solubilidad del Ag_2CrO_4 es igual a $3.3 \cdot 10^{-2}$ g/litro.

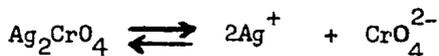
Hallar el producto de solubilidad. Peso molecular del $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 332$.

$$S = \frac{3.3 \cdot 10^{-2}}{332} = 9.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/litro.}$$

$$\text{Según (3): } S = \sqrt[5]{\frac{10 \times 10^{-32}}{2^2 \times 3^3}} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/litro.}$$

Multiplicando este valor por el peso molecular del fosfato de plomo, se tendría la solubilidad en g/litro.

60. Sabiendo que el producto de solubilidad del Ag_2CrO_4 es igual a 3.9×10^{-12} , hallar las concentraciones iónicas en una solución saturada de Ag_2CrO_4



La solubilidad es igual a la concentración de Ag_2CrO_4 disueltos, e igual a

$$\frac{|\text{Ag}^+|}{2} \quad \text{a} \quad |\text{CrO}_4^{2-}|$$

Luego, según (3):

$$|\text{CrO}_4^{2-}| = \sqrt[3]{\frac{3.9 \cdot 10^{-12}}{2^2}} = 9.9 \times 10^{-5} \text{ ión g/litro.}$$

$$|\text{Ag}^+| = 2 |\text{CrO}_4^{2-}| = 2.0 \times 10^{-4} \text{ ión g/litro.}$$

APLICACIONES ANALITICAS DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

a) FORMACION DE PRECIPITADOS.- Ya se ha indicado como una consecuencia inmediata de la ley del producto de solubilidad, que para que se forme un precipitado es necesario que el producto de las concentraciones iónicas sea superior a la constante de su P_s (a veces, se forman soluciones sobresaturadas, lo que no implica que se cumpla la ley).

El siguiente ejemplo pone de manifiesto claramente la influencia de las concentraciones en la precipitación:

$$P_s = (mS)^m \cdot (nS)^n = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m} \quad (2)$$

$$\text{de donde, } S = \sqrt[n+m]{\frac{P_s}{n^n \cdot m^m}} \quad (3)$$

Las fórmulas (2) y (3) permiten resolver todos los problemas en que se trata de hallar el P_s , conocida la solubilidad o viceversa; o bien, relacionar las concentraciones iónicas con cualquiera de las otras constantes, cuando se trata de soluciones acuosas puras.

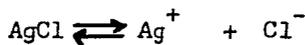
Hay que tener en cuenta que las solubilidades se expresan en g/litro, las concentraciones iónicas en moles/litro y, que, entre ellas, existe la siguiente relación:

$$\frac{\text{g/litro}}{\text{peso molecular}} = \text{moles/litro}$$

EJEMPLO: 1o. la solubilidad del AgCl es de 0,0020 g/litro.

Calcular el producto de solubilidad. Peso molecular del AgCl = 143.3.

$$S = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ g/litro} = \frac{2.0 \cdot 10^{-3}}{143.3} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/litro.}$$



$$\text{Aplicando (2): } P_{\text{AgCl}} = (1.4 \cdot 10^{-5})^2 = 2 \cdot 10^{-10}$$

2o. La solubilidad del $\text{Ag}_2 \text{CrO}_4$ es igual a $3.3 \cdot 10^{-2}$ g/litro.

Hallar el producto de solubilidad. Peso molecular del $\text{Ag}_2 \text{CrO}_4 = 332$.

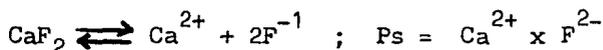
$$S = \frac{3.3 \cdot 10^{-2}}{332} = 9.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/litro.}$$

Según (2): $P_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 2^2 \cdot (9.9 \cdot 10^{-5})^3 = 3.9 \cdot 10^{-12}$

Este problema puede resolverse también teniendo en cuenta que la concentración de cromato es igual a la solubilidad, y que Ag^+ es doble de la del cromato. Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad, se tiene:

$$P_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9.9 \cdot 10^{-5} (2.9.9 \times 10^{-5})^2 = 3.9 \times 10^{-12}$$

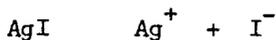
3o. La concentración de ión flúor en una disolución acuosa saturada de CaF_2 es igual a $4.3 \cdot 10^{-4}$ mol/litro. Hallar el producto de solubilidad del fluoruro cálcico:



$$|\text{Ca}^{2+}| = 1/2 |\text{F}^{-}| = 2.15 \times 10^{-4} \text{ luego.}$$

$$P_{\text{CaF}_2} = (4.3 \cdot 10^{-4})^2 \times (2.15 \times 10^{-4}) = 4.0 \times 10^{-n}$$

4o. El producto de solubilidad de AgI es 1.5×10^{-16} . Averiguar su solubilidad.



$$\text{Aplicando (3): } S = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{1} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ mol/litro.}$$

Multiplicando por el peso molecular del AgI se tendría la solubilidad expresada en g/litro.

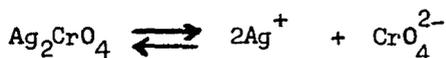
5o. El producto de solubilidad del $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ vale 1.0×10^{-32} ; calcular la solubilidad:



$$\text{Según (3): } S = \sqrt[5]{\frac{10 \times 10^{-32}}{2^2 \times 3^3}} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/litro.}$$

Multiplicando este valor por el peso molecular del fosfato de plomo, se tendría la solubilidad en g/litro.

60. Sabiendo que el producto de solubilidad del Ag_2CrO_4 es igual a 3.9×10^{-12} , hallar las concentraciones iónicas en una solución saturada de Ag_2CrO_4



La solubilidad es igual a la concentración de Ag_2CrO_4 disueltos, e igual a

$$\frac{|\text{Ag}^+|}{2} \quad \text{a} \quad |\text{CrO}_4^{2-}|$$

Luego, según (3):

$$|\text{CrO}_4^{2-}| = \sqrt[3]{\frac{3.9 \cdot 10^{-12}}{2^2}} = 9.9 \times 10^{-5} \text{ ión g/litro.}$$

$$|\text{Ag}^+| = 2 |\text{CrO}_4^{2-}| = 2.0 \times 10^{-4} \text{ ión g/litro.}$$

APLICACIONES ANALITICAS DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

a) FORMACION DE PRECIPITADOS.- Ya se ha indicado como una consecuencia inmediata de la ley del producto de solubilidad, que para que se forme un precipitado es necesario que el producto de las concentraciones iónicas sea superior a la constante de su P_s (a veces, se forman soluciones sobresaturadas, lo que no implica que se cumpla la ley).

El siguiente ejemplo pone de manifiesto claramente la influencia de las concentraciones en la precipitación:

Si se mezcla una solución 0.1 M de AgNO_3 con un volumen igual de HCl también 0.1 M, se produce un precipitado in_{mediato} de AgCl .

Pero si ahora se diluyen los mismos volúmenes de ambas soluciones hasta hacerlos 10^{-5} M y se mezclan nuevamente, no precipita AgCl , aún cuando las cantidades de Ag^+ y de Cl^- sean las mismas que antes. En efecto, el P_s del AgCl es 10^{-10} , y en el primer caso las concentraciones iónicas serán iguales a 0.05 M (como al mezclar las soluciones el volumen se hace doble, la concentración será la mitad), y, por tanto:

$$(5 \times 10^{-2})^2 = 25 \times 10^{-4} P_{\text{AgCl}}, \text{ se origina precipitado.}$$

En el segundo caso, las concentraciones iónicas valen 5×10^{-6}

$$(5 \times 10^{-6})^2 = 25 \times 10^{-12} P_{\text{AgCl}}, \text{ no hay precipitado.}$$

Otra consecuencia importante es que la solubilidad de un precipitado disminuye por adición de un ligero exceso de reactivo precipitante, y, en general, por adición de reactivos con un ión común con el precipitado, siempre que dicho exceso no origine la formación de un complejo soluble, o dé lugar a fenómenos notables de adsorción, o produzca un efecto salino. Si a una solución 0.001 M respecto al ión Cl^- , disminuye la solubilidad y precipita más AgCl . En efecto, en solución acuosa la $S = \sqrt{P_{\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ mol/litro.

Al añadir KCl la solubilidad será igual a la concentración de iones Ag^+ , que, en este caso, vale:

$$|\text{Ag}^+| = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7}$$

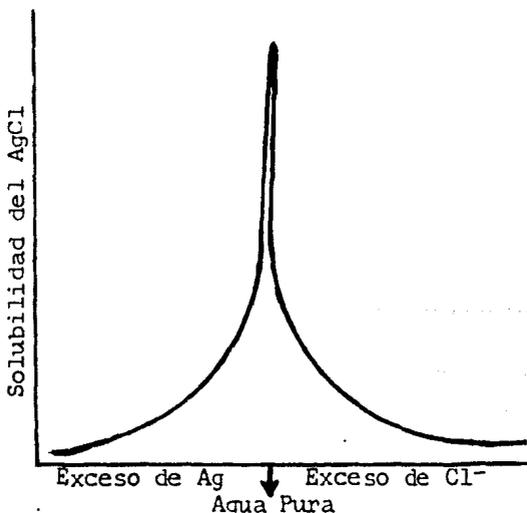
o sea, que la solubilidad se ha hecho 100 veces más pequeña.

Si se sigue paso a paso la formación de un precipitado, por ejemplo la formación del citado AgCl por adición de-

un cloruro se representan gráficamente los valores que va tomando la solubilidad del cloruro de plata, cuando hay un ligero exceso de Ag^+ , en agua pura, o con un ligero exceso de reactivo ión Cl^- , se obtiene la curva que indica la figura.

El centro de la curva marca el máximo de solubilidad y corresponde a la solubilidad en agua pura del AgCl , sin exceso de ión Ag^+ , o de reactivo ión Cl^- .

Si aumentan las concentraciones de Ag^+ , o de Cl^- , la solubilidad disminuye bruscamente sin llegar a anularse, y para determinados valores de Ag^+ y de Cl^- la curva se hace asintótica con el eje de las abscisas, como lo muestra la figura.



Cálculo de la solubilidad en presencia de iones comunes: Anteriormente se ha indicado el valor de la solubilidad en función del producto de solubilidad cuando se trata de soluciones acuosas del precipitado sin exceso de precipitante o de ión común. Pero en estos últimos casos esta fórmula no es aplicable porque la concentración de alguno de los iones en que se disocia la substancia poco soluble está incrementada por el ión común.

Para una sustancia poco soluble AB que se disocia en A^+ y B^- y que se encuentra en solución como un exceso del anión o del catión la solubilidad corresponderá a la concentración del ión que se encuentra en menor proporción en la solución, porque la cantidad de este ión se originará sólo por la solubilidad de la sustancia. Si dicha sustancia es del tipo A_mB_n , que se disocia en mA^{n+} y nB^{m-} , la solubilidad será igual a la concentración del ión que se halle en menor proporción, partida por el coeficiente correspondiente.

EJEMPLOS:

10. ¿Cuál será la solubilidad, en gramos por litro, del cromato de plata en una solución de 0.01 M de Ag_2CrO_4 ?

$$P_{Ag_2CrO_4} = 3.9 \times 10^{-12}; \text{ peso molecular del } Ag_2CrO_4 = 332$$

En un problema de los ya expuestos se ha dicho que la solubilidad del cromato de plata es igual a la concentración del ión cromato, por ser el ión que en menor concentración haya. Pero si esto es cierto en soluciones acuosas puras, no puede serlo en este problema en el que existe ya un exceso de cromato. Aquí de acuerdo con lo dicho, la solubilidad ha de ser igual a $1/2$ de la concentración de Ag^+ , porque $P_{Ag_2CrO_4} = |Ag^+|^2 \times |CrO_4^{2-}|$, y $Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons |CrO_4^{2-}| + 2 Ag^+$

$$s = 1/2 |Ag^+| = 1/2 \sqrt{\frac{P_s}{CrO_4}} = 1/2 \sqrt{\frac{3.9 \times 10^{-12}}{0.01}} = 9.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

20. ¿Cuál es la solubilidad, en gramos por litro, del $Fe(OH)_3$ en solución 0.2 M de KOH?

$$P_{Fe(OH)_3} = 10^{-36}; \text{ Peso molecular} = 106,8$$

$$\text{Análogamente, } S = \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{OH}^{3-}|} = \frac{P_{\text{Fe(OH)}_3}}{(0,2)^3} = \frac{10^{-36}}{(0,2)^3} \text{ M}$$

$$S = \frac{10^{-36}}{(0,2)^3} \approx 106,8 \text{ g/litro.}$$

b) PRECIPITACION FRACCIONADA.- Cuando en una solución hay varios iones capaces de precipitar con un reactivo común (I^- , Br^- y Cl^- con Ag^+ ; Sr^{2+} y Ba^{2+} con SO_4^{2-} , etc.) es posible precipitar escalonadamente dichos iones en determinadas condiciones, hasta llegar a un punto en que la precipitación puede ser simultánea, y que queda caracterizado por un equilibrio iónico entre ellos.

Consideremos los monovalentes B_1^- y B_2^- , que precipitan con la segunda. Si las concentraciones de los aniones no difieren mucho, al añadir A^+ precipitará primero la substancia más insoluble A B_1 , pero no totalmente, sino que antes de llegar a la precipitación total puede empezar a precipitar B_2 simultáneamente. Al llegar a este punto hay un equilibrio entre las distintas concentraciones iónica $|\text{B}_1^-|$, $|\text{B}_2^-|$ y $|\text{A}^+|$, cuyo equilibrio queda regulado por los productos de solubilidad respectivos.

En efecto:

$$\begin{aligned} P_{S^1} &= |\text{A}^+| \times |\text{B}_1^-| \\ P_{S^2} &= \text{A}^+ \times \text{B}_2^- \end{aligned} \quad \text{dividiendo ordenadamente: } \frac{|\text{B}_1^-|}{|\text{B}_2^-|} = \frac{P_{S^1}}{P_{S^2}} \quad (1)$$

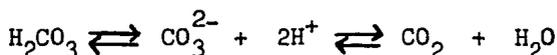
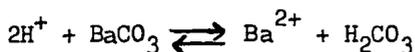
Como la relación $\frac{|\text{CrO}_4^{2-}|}{|\text{Cl}^-|}$ que nos da el problema es inferior a esa cantidad tiene que precipitar AgCl .

c) SOLUBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS.- Si se disminuye la concentración de alguno, o de todos los iones que entran a formar parte de un precipitado, hasta el punto de que el -

producto de sus concentraciones no supere la constante del producto de solubilidad, se disolverá dicho precipitado, o si éste no se ha originado, es evitará su formación.

Esta concentración puede disminuir por alguno de los siguientes procedimientos.

1o. Por formación de un ácido débil.- Los precipitantes por un anión correspondiente a un ácido débil, se disolverán en ácidos fuertes. Por ejemplo, el $BaCO_3$ se disuelve en los ácidos minerales porque se forma H_2CO_3 muy poco disociado y volátil:

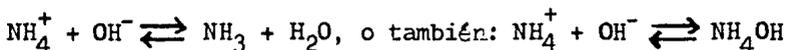


Un aumento en la concentración de H^+ disminuye la concentración de CO_3^{2-} lo suficiente para no permitir la persistencia de $BaCO_3$ precipitado.

Análogamente, los oxalatos, boratos y cromatos, etc.- se han de disolver en ácidos fuertes, y si el anión procede de un ácido muy débil, como el H_2CO_3 , HBO_2 , etc. incluso son solubles en ácido acético.

Hacen excepción algunos sulfuros (HgS , As_2S_3 , etc.) - que a pesar de proceder del ácido débil H_2S , sólo se disuelven en el agua regia.

2o. Por formación de una base débil.- El caso más típico es el de la disolución de algunos hidróxidos en sales amónicas. El catión NH_4^+ , procedente de la disolución de la sal amónica, se combina con los OH^- para originar la base débil NH_3 :

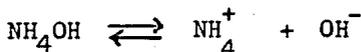
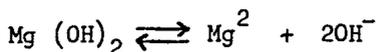


hidróxido poco disociado, equilibrio muy desplazado hacia la

derecha en ambas ecuaciones, lo que implica la desaparición de iones OH^- hasta el punto de que no se alcanza el producto de solubilidad del hidróxido respectivo, por lo que éste se disuelve o no precipita.

Análogamente, si se añade una concentración moderada de ión OH^- a una solución que contiene los iones Mg^{2+} y NH_4^+ , no precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, cosa que ocurre inmediatamente en ausencia de sales amónicas.

En efecto: Aplicando las leyes de las masas y del producto de solubilidad, a las disoluciones del NH_4OH y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivamente:



se tiene que

$$P_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = |\text{Mg}^{2+}| \times |\text{OH}^-|^2 \quad (1), \quad \text{y} \quad K = \frac{|\text{NH}_4^+| \times |\text{OH}^-|}{|\text{NH}_4\text{OH}|}$$

2o.- Si se añade ahora un exceso de NH_4Cl , sal muy disociada, se obtiene un aumento grande en la concentración de NH_4^+ , que provocará los siguientes desplazamientos de los anteriores equilibrios:

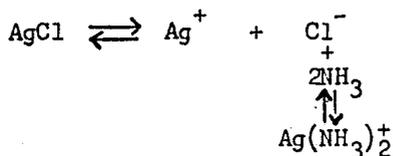
En (2), si K ha de permanecer constante según la ley de las masas al aumentar grandemente NH_4^+ tendrá que disminuir OH^- en la misma proporción. Por tanto, esta considerable disminución de OH^- aplicada a (1) provocará como consecuencia, y por las mismas razones anteriores, un aumento también grande de Mg^{2+} , es decir que la disociación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aumenta enormemente, y para concentración grande de NH_4Cl es fácil predecir la solubilidad total del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o lo que es lo mismo, la imposibilidad de que precipite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en un me

dio amoniacal en el que se agregue un exceso de sal amónica. Casos análogos les ocurre a los hidróxidos de Mn^{2+} y de Fe^{2+} .

En todo caso, se observa la disolución de los precipitados por formación de un ácido o base débil depende de los valores relativos de las constantes del producto de solubilidad y de disociación respectiva.

30.- Por formación de un complejo de estabilidad suficiente.- Por ejemplo, el cloruro de plata se disuelve en el amoniaco porque el complejo $Ag(NH_3)_2^+$ está tan poco disociado que no libera los suficientes iones Ag^+ para rebasar el producto de solubilidad del $AgCl$.

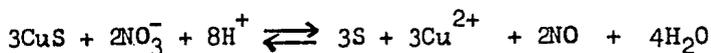
La solubilidad de un compuesto poco soluble en un reactivo que forme con el primero un ión complejo, dependerá del valor de la constante de estabilidad del complejo. Así, el $AgCl$ se disuelve en amoniaco o cianuro potásico porque la concentración de Ag^+ que da el $AgCl$ disociado es mayor que la concentración correspondiente en equilibrio con el ión complejo respectivo, es decir:



y con suficiente cantidad de amoniaco el ión Ag^+ se empleará en formar el ión $Ag(NH_3)_2^+$, desplazando el equilibrio de la disociación del $AgCl$ hasta llegar a su completa ionización, disolviéndose, por tanto, todo el $AgCl$.

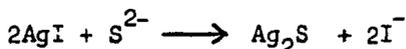
Análogamente, pero en sentido negativo, se podría demostrar la insolubilidad del AgI y Ag_2S en amoniaco, a causa de la pequeñísima disociación de esas dos sales de plata. Por este motivo, se explica fácilmente que el H_2S y el ión I^- precipiten Ag_2S y AgI , respectivamente de una solución conteniendo $Ag(NH_3)_2^+$.

40.- Por un proceso rédox que cambia la valencia de alguno de los iones que forman el precipitado.- Así el CuS no se disuelve en HCl o H_2SO_4 diluido; pero sí lo hace en HNO_3 , diluido, porque este ácido oxida los muy escasos iones S^{2-} , procedentes de la pequeña disociación del CuS , produciéndose azufre elemental:



La desaparición de iones S^{2-} obliga a disociarse más CuS sólido hasta llegar a su completa disolución.

50.- Por formación de otro compuesto más insoluble.-- El ejemplo más típico de este caso es la solubilización de los haluros de plata por tratamiento con sulfuro sódico o con sulfhídrico. El Ag_2S tiene un producto de solubilidad inferior al de los haluros de plata, y por esta razón se forma dicho sulfuro dejando en libertad el correspondiente halogenuro:



De este hecho se hace uso en la marcha analítica de aniones para la separación de cloruros, bromuros, ioduros y tiocianatos.

OTROS FACTORES QUE AFECTAN LA PRECIPITACION

En los párrafos anteriores se ha considerado la precipitación como un fenómeno que tiene lugar en presencia de los iones precipitados y de los iones precipitantes, viéndose la influencia de la concentración de ambos (ión común) sobre este fenómeno.

Un factor que también ha de tenerse en cuenta es la influencia de los iones extraños, es decir, aquellos iones que no reaccionen químicamente con los iones precipitados o

con los del reactivo, pero que pueden originar un efecto salino.

Otro factor de interés analítico, que actúa sobre la insolubilidad de los precipitados, es el determinado por cambios de disolvente. Consideramos brevemente la acción de estos factores:

EFECTO SALINO.- La presencia de sales extrañas aumenta la solubilidad de un precipitado. Así, la solubilidad del cloruro de plata aumenta en presencia de ácido nítrico o sulfúrico a pesar de que ninguno de estos ácidos reaccionan con los iones Cl^- o Ag^+ .

Esto no es más que una consecuencia de que en presencia de fuerte concentración salina, con o sin ión común, aumenta la fuerza iónica de la disolución, y, por tanto disminuyen los factores de actividad.

Así en el caso del AgCl , en suspensión acuosa, se tiene el equilibrio:

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-10}$$

que expresado en concentraciones resulta:

$$(\text{Ag}^+) \cdot f_{\text{Ag}^+} + (\text{Cl}^-) \cdot f_{\text{Cl}^-} = 2 \cdot 10^{-10}$$

y por tanto:

$$(\text{Ag}^+) \cdot (\text{Cl}^-) = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}$$

Como al aumentar la concentración salina disminuyen los valores de los factores de actividad, aumentará, por tanto, el valor de (Ag^+) y (Cl^-) ; es decir, que el cloruro de plata se disolverá en mayor proporción.

Por consiguiente, un gran exceso salino produce un au

mento de la solubilidad de los precipitados.

El efecto salino aumenta con el número de cargas eléctricas de los iones que producen dicho efecto. Así, la acción de un gran exceso de $MgSO_4$ sobre la solubilidad del sulfato de bario es mayor que el efecto que produce un exceso de $NaCl$ sobre la del cloruro de plata.

La solubilidad del $TlCl$ y, por tanto, su producto de solubilidad, aumenta en presencia de KNO_3 o de K_2SO_4 pero dicho aumento es mayor con la segunda sal que con la primera. El producto de solubilidad del $TlCl$ que en solución acuosa saturada, sin otras sales, vale $2,6 \cdot 10^{-4}$, aumenta a $9,4 \cdot 10^{-4}$ en solución 1N de KNO_3 y a $12,0 \cdot 10^{-4}$ en solución 1N de K_2SO_4 .

CAMBIO DE DISOLVENTE..- Es muy útil en análisis químico recurrir, a veces, a una oportuna adición de un disolvente distinto del agua para observar mejor una determinada reacción de precipitación o para asegurar una separación analítica de varios precipitados. Por ejemplo, la adición de etanol a un líquido acuoso permite la precipitación del sulfato de calcio, la insolubilización del sulfato de plomo o la del iodato de bario.

L A A D S O R C I O N

Entre las propiedades de las superficies de separación de diferentes fases se encuentra la adsorción como especialmente interesante en Química Analítica.

De los cinco casos posibles más importantes de superficies límites, a saber: gas-líquido, gas-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido y sólido-sólido, es el correspondiente al líquido el más corriente a considerar en análisis, particularmente en el caso de la precipitación de una sustancia (sólido) en el seno de una disolución (líquido).

Los iones o sustancias disueltas en la disolución pueden ser retenidos por la superficie del precipitado. Esta retención superficial es la que recibe el nombre de adsorción.

Este importante fenómeno de superficie está sujeto a leyes que determinan la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y la concentración de dicha sustancia en la disolución. La más sencilla y conocida de estas leyes es la isoterma de adsorción de FREUNDLICH:

$x = \alpha C^\beta$ en la que la x es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de sustancia sólida adsorbente (precipitado), C es la concentración de la sustancia en la disolución después de establecido el equilibrio de adsorción, y α y β son dos constantes características para cada sistema.

La naturaleza electrostática de la adsorción de iones por las redes cristalinas de los precipitados es de especial interés para explicar la influencia de este fenómeno en los procesos analíticos. Las fuerzas electrostáticas residuales en la superficie de una red cristalina provocan la atracción de los iones de carga contraria presentes en la disolución. Así, al precipitar Ag^+ con I^- , la red cristalina del AgI inicialmente formado adsorbe los iones Ag^+ que aún se encuentran en la disolución.

En la formación de precipitados coloides, la adsorción juega un papel muy importante debido a la gran superficie que ofrecen las micelas en el seno de la disolución iónica donde se forman. La estabilidad de un coloide, la fuerza de los precipitados analíticos, especialmente los de evolución lenta hacia el estado cristalino, son propiedades íntimamente ligadas al fenómeno de adsorción.

Generalmente, la adsorción dificulta las separaciones

analíticas y es causa principal de los fenómenos de coprecipitación, precipitación inducida, y, en general, de la impurificación de los precipitados. Esta circunstancia obliga, a veces a recurrir a laboriosos procesos para conseguir precipitados puros, principalmente en las determinaciones gravimétricas del análisis cuantitativo.

Pero la adsorción también es aprovechable con fines analíticos. En ella se fundamentan los indicadores de adsorción y de oxiadsorción empleados en análisis volumétrico, así como la recuperación cuantitativa de cantidades muy pequeñas de elementos en solución mediante la precipitación en su seno de sustancias adsorbentes coloidales.

En análisis cualitativo, se basan en fenómenos de adsorción los siguientes hechos y técnicas:

a) Formación de lacas coloreadas. Algunos precipitados poco visibles o incoloros se manifiestan ostensiblemente si pueden adsorber algún producto coloreado generalmente orgánico. Como la adsorción es función de la superficie, las lacas se originarán perfectamente en aquellos precipitados que inicialmente son coloides o que tengan tendencia a formar geles. Así por ejemplo, el hidróxido de aluminio, recién precipitado, adsorbe el rojo congo o el aluminón, coloreándose de rojo o de rosa, respectivamente, y reteniendo tan fuertemente estos colorantes orgánicos que ya no pueden ser eliminados por el lavado. Análogamente, el hidróxido de magnesio, adsorbe el magnesón; la eosina y la fluoresceína son adsorbidas por el AgCl , etc. En todos estos casos, los precipitados blancos se colorean intensamente por un fenómeno de adsorción, ya que no puede hablarse de una reacción química entre adsorbente y adsorbido.

b) Análisis de la Gota.- Un medio de aumentar la sensibilidad y selectividad de ciertas reacciones, en el análisis a la Gota se aprovechan analíticamente los fenómenos de-

difusión (capilaridad) y de adsorción, que se ponen de manifiesto cuando se mezclan gotas sobre papel de filtro, puesto que, al fin y al cabo, el papel puede considerarse como un gel de celulosa.

c) Cromatografía.- Se basa en la adsorción selectiva de ciertas sustancias sólidas para los diversos iones contenidos en una solución, la cual se hace fluir a través de una columna vertical que contienen el sólido adsorbente.

d) Procesos de separación o de identificación.- Entre los primeros, es ejemplo típico la eliminación del ión fosfato por el gel del ácido metaestánnico precipitado en el seno de la solución que contiene el fosfato y que es adsorbido por dicho gel. Ejm. de los segundos, aparte de la formación de lacas, ya citado, se encuentra la identificación de los acetatos por el nitrato de lantano y iodo; la reacción de BODECKER para sulfitos; la coloración del sulfato de bario por el permanganato, etc., en todos los cuales intervienen fenómenos de adsorción.

EL ESTADO COLOIDAL

Como es sabido, el estado coloidal es un estado de dispersión intermedio entre las soluciones verdaderas y las suspensiones groseras. Según el tamaño de las partículas, pueden considerarse tres grados de dispersión:

1o.- Dispersión grosera o suspensión, con partículas de diámetro mayor de 10^{-5} cm. Las partículas de estas suspensiones son bien retenidas por los filtros ordinarios y son visibles a simple vista o a los microscopios ordinarios, según su tamaño.

2o.- Dispersión coloidal, con partículas (micelas) de diámetro comprendido entre 10^{-5} cm. Las dispersiones coloidales, por el pequeño tamaño de sus partículas, atraviesan los

filtros ordinarios: presentan el movimiento browniano y el fenómeno de Tyndall, sus partículas son visibles al ultramicroscopio y pueden ser retenidas por los ultramicrofiltros.

3o.- Dispersión molecular o soluciones verdaderas, con diámetro de partículas inferiores a 10^{-7} cm.

En esta clasificación hay que hacer la excepción de aquellos coloides constituidos por macromoléculas de disposición lineal, como la celulosa, y en las que en virtud de dicha disposición no alcanzan el tamaño de diámetro en el que se incluyen las dispersiones coloidales.

Las dispersiones coloidales suelen clasificarse en dos tipos:

a) Coloides hidrófobos (enemigos del agua) o suspensiones, caracterizados por su poca afinidad por el agua, por su escasa viscosidad y porque, generalmente, son irreversibles; es decir, que una vez que han pasado de la dispersión coloidal o sol al de sólido por el proceso de floculación y desecación posterior, no pueden fácilmente tomar el estado coloidal o peptizarse. A este grupo pertenecen los coloides más frecuentes en Química Mineral, como son los sulfuros metálicos, los haluros de plata, el azul de Prusia, etc.

b) Coloides hidrófilos (amigos del agua) o emulsoides, caracterizados por su gran viscosidad, su gran afinidad por el agua lo que es causa de que formen masas gelatinosas (gels) y porque son reversibles. De este tipo son los coloides del ácido silícico, estánnico y de muchas sustancias orgánicas, como almidón, gelatinas, etc.

Característica importante de las soluciones coloidales es la carga eléctrica que manifiestan, particularmente los coloides hidrófobos y a la cual parece que deben su estabilidad. En efecto, en la evolución natural de los precipitados, al llegar a la fase micelar, la gran superficie que pre

sentan las partículas sólidas en virtud de su extraordinario grado de división, hace que se pongan de manifiesto fenómenos de adsorción, en virtud de los cuales son adsorbidos en la superficie de la micela iones de mismo signo existentes en la solución. Al quedar cargadas las micelas con el mismo signo, la repulsión impide el agrupamiento en partículas de mayor tamaño y, en consecuencia, estabiliza el coloide.

Por consiguiente, para destruir un coloide, o flocularle; la mejor manera de conseguirlo será la adición de un electrólito con iones de signo adecuado que neutralice la carga del coloide. Por esta razón se lavan los sulfuros metálicos con soluciones que contienen nitrato amónico. Dichos sulfuros están cargados negativamente y el catión amonio NH_4^+ , descarga el posible coloide e impide que al lavar los sulfuros se pepticen.

El poder floculante de los electrólitos es tanto mayor cuanto mayor es la carga del ión de signo contrario al del coloide que se quiere flocular. Así, para coagular un coloide cargado negativamente será más eficaz el cloruro férrico que el cálcico o efectivo un arseniato que un sulfato o un cloruro.

En análisis químico, la formación de soluciones coloidales es generalmente perjudicial, porque, aparte del entorpecimiento técnico que significa la difícil o imposible separación de la fase sólida por filtración, la adsorción es frecuente y, en consecuencia, la impurificación de los precipitados. De aquí la adición de electrólitos adecuados, tanto al líquido donde se efectúa la precipitación, como a los líquidos de lavado de los precipitados. Pero, en determinadas circunstancias, la formación de un coloide puede ser analíticamente aprovechable. Así ocurre en todas las reacciones en las que intervengan fenómenos de adsorción, porque la misma favorece con el incremento de superficie, o sea, con el -

estado coloidal. Por ejemplo, en las reacciones de formación de lacas y también en aquellas otra en que la dispersión coloidal origina colores intensos, como son los de algunos metales nobles (púrpura de Casius, etc.)

Los coloides de tipo hidrófilo, como algunas dextrinas, almidones, albúminas, etc., actúan como coloides protectores de otros hidrófobos del mismo signo, proporcionándoles una gran resistencia a su floculación. Este hecho es sumamente perjudicial en análisis cuantitativo mineral y es la razón por la que debe eliminarse la materia orgánica antes de someter el problema a la marcha analítica.

OTROS ASPECTOS DE LA PRECIPITACION

EVOLUCION DE LOS PRECIPITADOS.- La substancia que se precipita está en evolución durante un cierto tiempo. El sistema formado por problema y reactivo es homogéneo hasta la aparición de la fase sólida. Esta fase sólida pasa por varios estados; desde el inicial, casi siempre coloide, hasta llegar, en un plazo más o menos largo, según la naturaleza del precipitado, al estado cristalino propiamente dicho, estado final de dicha evolución.

Esta evolución ha sido muy bien estudiada en algunos precipitados, como AgCl , AgBr , AgI , BaSO_4 , $\text{Mg}(\text{NH}_4)$, PO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, y se ha observado que en los diferentes estados de su evolución suele haber variación de color, estructura, solubilidad, etc. Así, por ejemplo, el cloruro de plata presenta cuatro estados diferentes; primero, estado gelatinoso (coloidal); segundo, estado gaseoso; tercero, estado pulverulento, y cuarto, estado gramudocristalino, cada uno con variaciones en el tono de color, en la solubilidad, en la pureza, en la estabilidad y en el tamaño del grano.

En análisis químico interesa una evolución rápida de-

los precipitados a formas puras y fácilmente filtrables. Particularmente se tiende a evitar los estados coloidales para disminuir los fenómenos de adsorción y de impurificación de los precipitados. En general, esto se consigue mediante agitación, elevación de la temperatura, adición lenta del reactivo precipitante, previa adición al sistema de electrólitos adecuados y, en ciertos casos, técnicas apropiadas que consigan, siempre que ellos sea posible, el estado cristalino, que, por ser el de mayor tamaño de partículas, menor solubilidad y mayor pureza, es el preferido en toda precipitación.

En análisis químico cualitativo, como regla general, las precipitaciones se hacen en soluciones diluídas y en caliente, con rápida agitación para destruir estados metaestables y evitar la adsorción. La filtración debe hacerse después de enfriar si el precipitado es cristalino, o en caliente si el precipitado se estabiliza en la fase amorfa (precipitados gelatinosos, como hidróxido aluminico, ácido silícico, etc.).

PUREZA DE LOS PRECIPITADOS.- A pesar de que la precipitación se efectúa en las condiciones más adecuadas para obtener precipitados puros, no siempre se consigue obtenerlos. Un efecto perturbador notable en este aspecto tiene lugar por el fenómeno llamado precipitación inducida, consistente en el arrastre del precipitado o aparición insólita de los mismos en medios que teóricamente son disolventes de dichos precipitados. Por precipitación inducida se trata de explicar que un precipitado contenga sustancias que, por sí mismas, estando solas, no precipitarían con el reactivo precipitante. La naturaleza físicoquímica de este fenómeno no es bien conocida.

Parece ser que la mayor parte de los procesos de co-precipitación y postprecipitación se deben a una precipitación inducida.

COPRECIPITACION.- Constituye el caso en que la impurificación del precipitado tiene lugar durante su formación. - Por ejemplo, una disolución diluída de ión cálcico no precipita con ácido sulfúrico. Sin embargo, cuando una disolución de ión bórico se precipita con ácido sulfúrico en presencia de ión cálcico, el sulfato bórico, formado contiene siempre sulfato cálcico "coprecipitado", que es difícilmente eliminable por lavado.

El fenómeno sucede análogamente cuando se emplean - reactivos orgánicos. Así, el α -nitroso- β naftol, en medio clorhídrico, no precipita el ión crómico. Sin embargo, si una disolución clorhídrica de ión crómica contiene ión férrico y se añade α -nitroso- β naftol, el precipitado que éste reactivo forma con el ión férrico contiene una importante cantidad de cromo.

El fenómeno de coprecipitación puede tener diversos - orígenes: bien puede ser como consecuencia de una adsorción, en cuyo caso la impureza sólo se encuentra en la superficie del precipitado; bien se produce un fenómeno de oclusión, en cuyo caso la impureza más importante se encuentra en toda la masa interna del precipitado, o bien se debe a la formación de un compuesto químico o cristales mixtos entre el precipitado y la impureza.

POSTPRECIPITACION.- En este caso el precipitado sufre una impurificación con posterioridad a su formación. Así, el ión zinc no precipita con ácido sulfhídrico en presencia de ácido sulfúrico 0,2 N; sin embargo, si en este medio se pasa una corriente de ácido sulfhídrico sobre una disolución de ión mercuríco e ión zinc, precipita primero sulfuro mercuríco puro, pero posteriormente empieza a precipitar lentamente el sulfuro de zinc sobre el sulfuro de mercurio. Al parecer, este fenómeno está relacionado con un aumento, debido a fenómenos de adsorción, de la concentración de ión sulfuro en la

superficie del sulfuro mercúrico, hasta alcanzar un valor su ficiente para que precipite en dicha superficie el sulfuro - de zinc.

LAVADO Y PURIFICACION DE LOS PRECIPITADOS.- El lavado y purificación de precipitados tiene como finalidad liberar a los mismos de las substancias que contiene la disolución - que los impregna y la posible eliminación de algunas moléculas o iones contenidas en el mismo precipitado. El lavado, - generalmente, es una operación exclusivamente de tipo fisi-- co, mientras que la purificación en muchos casos incluye, - además, operaciones químicas. El lavado es necesario casi - siempre, mientras que la purificación, en análisis cualitativo, sólo debe realizarse en contadas ocasiones.

La técnica del lavado de precipitados será descrita - desde el punto de vista teórico que ahora nos ocupa, sólo es interesante hacer constar la importancia que el principio - del producto de solubilidad tiene en la elección del líquido del lavado. Al lavar un precipitado ha de cuidarse que éste no se disuelva en cantidad apreciable, ni pase al estado coloidal (peptización). En consecuencia, se debe lavar siempre con un electrólito fuerte conteniendo un ión común con el - precipitado, generalmente una solución diluida del reactivo-precipitadamente. Por su carácter de electrólito evita el pa so del precipitado al estado coloidal; por su ión común disminuye la solubilidad. Así, el cloruro de plata se lava con solución diluida de ácido clorhídrico, los sulfuros metáli-- cos con solución de cloruro amónico (electrólito fuerte) saturada de ácido sulfhídrico (ión común), etc.

La purificación de precipitados puede hacerse por métodos físicos (digestión prolongada, redisolución física, - etc.), o por métodos químicos. Estos son los más interesan-- tes en análisis cualitativo. El precipitado, una vez filtrado y lavado, se disuelve en un disolvente adecuado y se vuele

ve a precipitar. El precipitado así obtenido es ya más puro y, eventualmente, se puede volver a disolver y precipitar. - De esta forma, en cada redisolución se obtiene una solución en que la concentración de la impureza es menor. Un ejemplo típico es el de los hidróxidos del tercer grupo de la marcha sistemática de cationes.

Al precipitar, por ejemplo, una disolución de iones férricos en presencia de ión cobaltoso con hidróxido amónico, el hidróxido férrico formado contiene cantidades importantes de cobalto. El precipitado puede lavarse y redisolverse en ácido clorhídrico. En esta disolución la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es mucho menor que en la disolución inicial. Al precipitar nuevamente con hidróxido amónico el hidróxido férrico obtenido estará casi exento de ión cobaltoso.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- ADDISON, WILLIAM E.
Structural Principles in Inorganic Compounds
Wiley
New York, (1961)
- 2.- BABOR, JOSEPH A.
Química General Moderna. Tr. y Amp. en su Parte General
e Inorgánica del "Basic College Chemistry"
Ed. Nacional
México, (1960)
- 3.- BARGALLO, M.
Tratado de Química Inorgánica, Fundamental y Sistemática
2a. Edición
Ed. Porrúa
México, (1972)
- 4.- BELL, C.F., and LOTT, K.A.K.
Un Esquema Moderno de la Química Inorgánica
Ed. Alhambra
Madrid, (1978)
- 5.- BLAEDEL, W.J., and MELOCHE, V.W.
Elementary Quantitative Analysis, Theory and Practice
2nd. Edition
Harper International
New York, (1966)
- 6.- CASTILLO. LUIET F.
Demostraciones de Práctica de Procesos Redox en Química
Inorgánica.
Tesis México, (1972)

- 7.- CHOPPIN, GREGORY R.
Química, Ciencia de la Materia, La Energía y El Cambio
Tr. Jorge A. Domínguez
Ed. Cultura
México, (1977)
- 8.- CLARK, H.C., and O'BRIEN, R.J.
Inorganic Chemistry
2, 740 (1963)
- 9.- COTTON, F.A., and WILKINSON
Advanced Inorganic Chemistry
Interscience Publishers
New York, (1962)
- 10.- COTTON - LYNCH - MACEDO
Curso de Química
Forum Editora
Río - Sao Paulo, (1968)
- 11.- DAY M.C., Jr., and SELBIN J.
Theoretical Inorganic Chemistry
4th. Ed.
Reinhold Publishing Corporation
New York, (1965)
- 12.- DRAGO, RUSSELL S.
Enlace Químico y Estructura Molecular
Ed. Limusa, S.A.
México, (1973)

- 13.- EPHRAIN, F.
Inorganic Chemistry.
6th. Ed. Rev.
Oliver and Boyd Ltd.
Edinburgh, (1954)
- 14.- EVANS, R.C.
An Introduction to Crystal Chemistry
Cambridge, (1964)
- 15.- FENSKE, R.W., and SWEENEY, C.C.
Inorganic Chemistry
3, 1105 (1964)
- 16.- GAIMES, JUAN S.J.
Química Inorgánica
2a. Ed.
Salvat
Barcelona, (1955)
- 17.- HANS, RUDOLF C.
Química General
Editorial Reverté, S.A.
Barcelona, (1967)
- 18.- HESLOP, R.B., and ROBINSON, P.I.
Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study
2nd. Edition
Elsevier
Amsterdam, (1963)

- 19.- LATIMER, W.M.
Oxidation Potentials
2nd. Edition
Prentice-Hall Inc.
New York, (1938)
- 20.- LATIMER and HIDELEBRAND
Reference Book of Inorganic Chemistry
3th. Edition
Mc. Millan
New York, (1951)
- 21.- LATIMER, W.M.
The Oxidation States of The Elements and Their Potentials in Aqueous Solution
2nd. Edition
Prentice Hall
Englewood Cliffs, N.J. (1952)
- 22.- LOWRY and CAVELL
Intermediate Chemistry
9th. Edition
Mc. Millan
New York, (1968)
- 23.- MANTELL. C. L.
Ingeniería Electroquímica
Ed. Reverté, S.A.
Barcelona, (1962)
- 24.- MASON, BRIAN
Principles of Geochemistry
3th. Edition
John Wiley and Sons, Inc.
New York, (1966).

- 25.- MASTERTON, WILLIAM L.
Química General Superior
3a. Edición
Editorial Interamericana
México, (1960)
- 26.- MECKLENBURG, H.
Tratado de Química, Para Escuelas Superiores
2nd. Ed.
G. Gili
Barcelona, (1941)
- 27.- MOELLER, THERALD
Química Inorgánica
Ed. Reverté
Barcelona, (1959)
- 28.- MULLIKEN, R.S.
Journal Chem. Phys.
2, 782 (1934), 3, 573 (1935)
- 29.- NEBERGALL, W.H., SCHMIDT F.C. and HOLTZCLAW, H.F.
General Chemistry
5th. Ed.
D.C. Heath and Company
Lexington, Massachusetts, (1976)
- 30.- NEKRASOV, BORIS V.
Química General
Moscu, Emir, (1969)
- 31.- PAULING, LINUS
The Nature of The Chemical Bond
2nd. Edition
Cornell University Press
New York, (1945)

- 32.- PARTINGTON, JAMES R.
A Text Book of Inorganic Chemistry for University Students
3th. Edition
Mc. Millan
London, (1958)
- 33.- QUAGLIANO, JAMES V.
Chemistry
2nd. Edition
Prentice Hall
Englewood Cliffs, (1965)
- 34.- RIOS, GUERRERO L.
Reducción de Metales
Tesis México, (1974)
- 35.- SHARPE, A.G.
Principles of Oxidation and Reduction
The Royal Institute of Chemistry
London, (1959)
- 36.- SIDWICK, N.V.
The Chemical Elements and Their Compounds
Oxford, Clarendon, (1950)
- 37.- SISLER, H.H., VANDERWERF C.A. and DAVIDSON, A.W.
College Chemistry
3th. Edition
The Mac Millan Company
New York, (1969)
- 38.- SLABAUGH, W.H. and PARSONS, T.H.
Química General
Editorial Limusa-Wiley, S.A.
México, (1969)

- 39.- TAMES GOMEZ, J.M.
Implantación Planes de Estudio
Tesis México, (1970)
- 40.- VENDRELL, S.V.
Química General y Descriptiva
Editorial Casalla
Madrid.
- 41.- WALTON, H.F.
Inorganic Preparations
Prentice Hall Inc.
New York, (1948)
- 42.- WALTON, H.F.
Principles and Methods of Chemical Analysis
Prentice Hall Inc.
Englewood Cliffs, N.J. (1958)
- 43.- WELLS, A.F.
Structural Inorganic Chemistry
Oxford, (1962)