

Reacciones en disolución acuosa



Magnesio quemándose en aire para formar óxido de magnesio (MgO) y nitruro de magnesio (Mg_3N_2).

Introducción

Muchas reacciones químicas y prácticamente todos los procesos biológicos se llevan a cabo en un medio acuoso. En este capítulo se estudiarán los tres principales grupos de reacciones que se efectúan en disoluciones acuosas: reacciones de precipitación, reacciones ácido-base y reacciones redox. En capítulos posteriores se estudiarán las características estructurales y las propiedades del agua, también llamada *disolvente universal*, y de sus disoluciones.

- 4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas
- 4.2 Reacciones de precipitación
- 4.3 Reacciones ácido-base
- 4.4 Reacciones de oxidación-reducción
- 4.5 Concentración de disoluciones
- 4.6 Análisis gravimétrico
- 4.7 Valoraciones ácido-base
- 4.8 Valoraciones redox

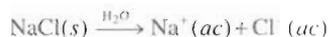
4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas

Una **disolución** es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. El **soluto** es la sustancia presente en menor cantidad, y el **disolvente** es la sustancia que está en mayor cantidad. Una disolución puede ser gaseosa (como el aire), sólida (como una aleación) o líquida (agua de mar, por ejemplo). En esta sección se analizarán únicamente las **disoluciones acuosas**, en las que el soluto inicialmente es un líquido o un sólido y el disolvente es agua.

Propiedades electrolíticas

Todos los solutos que se disuelven en agua se agrupan en dos categorías: electrólitos y no electrólitos. Un **electrólito** es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una disolución que conduce la electricidad. Un **no electrólito** no conduce la corriente eléctrica cuando se disuelve en agua. La figura 4.1 muestra un método sencillo y directo para distinguir entre electrólitos y no electrólitos. Un par de electrodos inertes (de cobre o de platino) se sumerge en un vaso con agua. Para que el foco se encienda, la corriente eléctrica debe fluir de un electrodo al otro, para cerrar así el circuito. El agua pura es un conductor deficiente de la electricidad; sin embargo, al añadirle una pequeña cantidad de cloruro de sodio (NaCl), el foco se enciende tan pronto como la sal se disuelve en el agua. El NaCl sólido es un compuesto iónico que al disolverse en agua se disocia en iones Na^+ y Cl^- . Los iones Na^+ se dirigen hacia el electrodo negativo y los iones Cl^- hacia el electrodo positivo. Este movimiento establece una corriente eléctrica que equivale al flujo de electrones a través de un alambre metálico. Como la disolución de NaCl conduce la electricidad, se dice que el NaCl es un electrólito. El agua pura contiene muy pocos iones, por lo que no puede conducir la electricidad.

Al comparar la brillantez del foco para las mismas cantidades molares de las sustancias disueltas, se puede distinguir entre electrólitos fuertes y débiles. Una característica de los electrólitos fuertes es que en disolución se supone que el soluto se disocia 100% en sus iones. (Se entiende por **disociación** la separación del compuesto en cationes y aniones.) Por tanto, la disociación del cloruro de sodio en agua se puede representar como



Esta ecuación señala que todo el cloruro de sodio que entra a la solución termina como iones Na^+ y Cl^- ; no existen unidades de NaCl no disociadas en la solución.

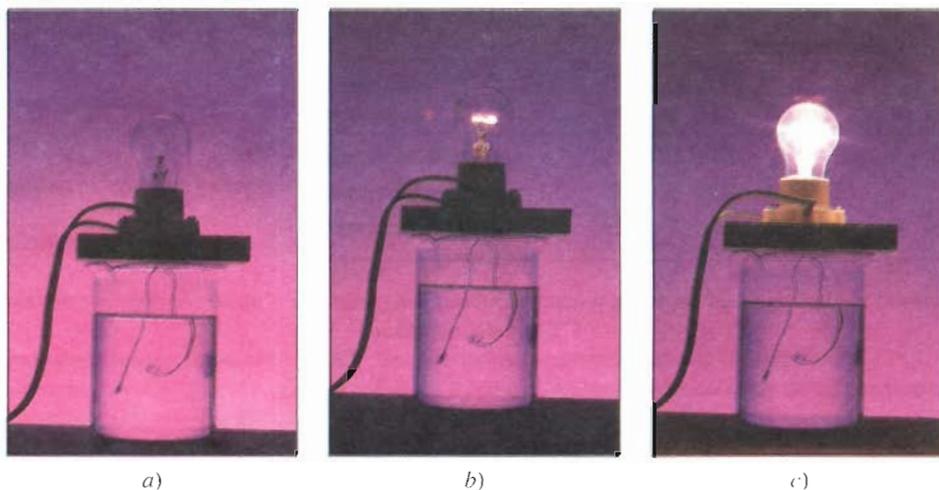


FIGURA 4.1 Un dispositivo para distinguir entre electrólitos y no electrólitos. La capacidad de una disolución para conducir la electricidad depende del número de iones que contiene. a) Una disolución de un no electrólito no contiene iones y el foco no se enciende. b) La disolución de un electrólito débil contiene un pequeño número de iones y la luz del foco es tenue. c) La disolución de un electrólito fuerte contiene un gran número de iones y la luz del foco es muy brillante. Las cantidades molares de los solutos disueltos son iguales en los tres casos.

Tabla 4.1 Clasificación de solutos en disolución acuosa

Electrólito fuerte	Electrólito débil	No electrólito
HCl	CH ₃ COOH	(NH ₂) ₂ CO (urea)
HNO ₃	HF	CH ₃ OH (metanol)
HClO ₄	HNO ₂	C ₂ H ₅ OH (etanol)
H ₂ SO ₄ *	NH ₃	C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucosa)
NaOH	H ₂ O [†]	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sacarosa)
Ba(OH) ₂		
Compuestos iónicos		

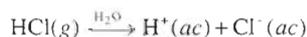
* El H₂SO₄ tiene dos iones H⁺ ionizables.

† El agua pura es un electrólito extremadamente débil.

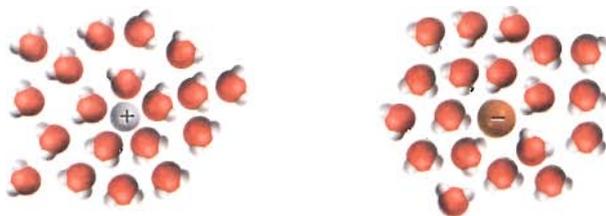
En la tabla 4.1 se muestran ejemplos de electrólitos fuertes, electrólitos débiles y no electrólitos. Los compuestos iónicos como el cloruro de sodio, yoduro de potasio (KI) y nitrato de calcio [Ca(NO₃)₂], son electrólitos fuertes. Es interesante notar que los líquidos del cuerpo humano contienen muchos electrólitos fuertes y débiles.

El agua es un disolvente muy efectivo de compuestos iónicos. Aunque el agua es una molécula eléctricamente neutra, tiene una región positiva (los átomos de H) y otra negativa (el átomo de O). Estas regiones se denominan “polos” positivo y negativo, por ello es un disolvente *polar*. Cuando un compuesto iónico como el cloruro de sodio se disuelve en agua, se destruye la red tridimensional de iones en el sólido. Los iones Na⁺ y Cl⁻ se separan mediante la *hidratación*, proceso en el que un ion se ve rodeado por moléculas de agua acomodadas de una manera específica. Cada ion Na⁺ se rodea de varias moléculas de agua con su polo negativo orientado hacia el catión. De igual manera, cada ion Cl⁻ está rodeado por varias moléculas de agua con su polo positivo orientado hacia este anión (figura 4.2). La hidratación ayuda a estabilizar los iones en disolución y evita que los cationes se combinen con los aniones.

Los ácidos y las bases también son electrólitos. Algunos ácidos, como el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido nítrico (HNO₃), son electrólitos fuertes. Se supone que estos ácidos se ionizan completamente en agua. Por ejemplo, cuando el cloruro de hidrógeno gaseoso se disuelve en agua, forma iones H⁺ y Cl⁻ hidratados:



En otras palabras, *todas* las moléculas de HCl disueltas se separan en iones H⁺ y Cl⁻ hidratados. Así, cuando se escribe HCl(ac), se entiende que es una disolución que únicamente tiene iones H⁺(ac) y Cl⁻(ac) y que no hay moléculas de HCl hidratadas. Por otro lado, ciertos ácidos como el ácido acético (CH₃COOH), que le confiere el sabor al vinagre, no se ionizan por completo, es decir, son electrólitos débiles. La ionización del ácido acético se representa como



Hidratación

FIGURA 4.2 Hidratación de los iones Na⁺ y Cl⁻.

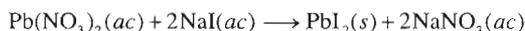
donde CH_3COO^- , es el ion acetato. El término *ionización* se utiliza para describir la separación de ácidos y bases en iones. Al escribir la fórmula del ácido acético como CH_3COOH , se indica que el protón ionizable está en el grupo COOH .

La ionización del ácido acético se escribe con doble flecha para indicar que la **reacción es reversible**, es decir, *la reacción puede suceder en ambos sentidos*. Inicialmente, varias moléculas de CH_3COOH se separan en iones CH_3COO^- e H^+ . Con el tiempo, algunos iones CH_3COO^- e H^+ vuelven a combinarse para formar moléculas de CH_3COOH . Finalmente, se llega a un estado en el que las moléculas de ácido se ionizan con la misma rapidez con la que vuelven a combinarse los iones. A este estado químico, en el que no se observa cambio neto alguno (aunque a un nivel molecular continúa la actividad) se le llama *equilibrio químico*. El ácido acético es, entonces, un electrólito débil porque su ionización en agua es incompleta. En contraste, en una disolución de ácido clorhídrico los iones H^+ y Cl^- no tienden a volver a combinarse para formar HCl molecular. Por tanto, se utiliza una sola flecha para indicar que su ionización es completa.

Existen diferentes tipos de equilibrio químico. En el capítulo 14 se revisará este tema tan importante.

4.2 Reacciones de precipitación

La **reacción de precipitación** es un tipo común de reacción en disolución acuosa que se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado. Un **precipitado** es un sólido insoluble que se separa de la disolución. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos. Por ejemplo, cuando se agrega una disolución acuosa de nitrato de plomo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] a una disolución acuosa de yoduro de sodio (NaI), se forma un precipitado amarillo de yoduro de plomo (PbI_2):



El nitrato de sodio queda en solución. La figura 4.3 muestra el progreso de esta reacción.



FIGURA 4.3 Formación de un precipitado amarillo de PbI_2 al agregar una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a una disolución de NaI .

Solubilidad

¿Cómo se puede predecir la formación de un precipitado cuando se añade un compuesto a una disolución o cuando se mezclan dos disoluciones? Esto depende de la **solubilidad** del soluto, que se define como *la máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica*. Los químicos describen a las sustancias como solubles, ligeramente solubles o insolubles en términos cualitativos. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve visiblemente una cantidad suficiente cuando se agrega al agua. Si no es así, la sustancia se describe como ligeramente soluble o insoluble. Aunque todos los compuestos iónicos son electrólitos fuertes, no todos tienen la misma solubilidad.

En la tabla 4.2 se clasifican algunos compuestos iónicos como solubles o insolubles. Sin embargo, conviene recordar que aun los compuestos insolubles se disuelven en un cierto grado. En la figura 4.4 se muestran varios precipitados.

En los ejemplos siguientes se aplican las reglas de solubilidad descritas en la tabla 4.2.

Ejemplo 4.1 Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles: a) sulfato de plata (Ag_2SO_4), b) carbonato de calcio (CaCO_3) y c) fosfato de sodio (Na_3PO_4).

Razonamiento y solución Se hace referencia a la tabla 4.2 para determinar cuáles compuestos son insolubles.



Reacciones de precipitación

Tabla 4.2 Reglas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua a 25°C

Compuestos solubles	Excepciones
Compuestos que contengan iones de metales alcalinos (Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺) y el ion amonio (NH ₄ ⁺) Nitratos (NO ₃ ⁻), bicarbonatos (HCO ₃ ⁻) y cloratos (ClO ₃ ⁻) Halogenuros (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻) Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	Halogenuros de Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ y Pb ²⁺ Sulfatos de Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ y Pb ²⁺
Compuestos insolubles	Excepciones
Carbonatos (CO ₃ ²⁻), fosfatos (PO ₄ ³⁻), cromatos (CrO ₄ ²⁻), sulfuros (S ²⁻) Hidróxidos (OH ⁻)	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion amonio Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion Ba ²⁺

a) De acuerdo con la tabla 4.2, el Ag₂SO₄ es insoluble. b) Éste es un carbonato y el Ca es un metal del grupo 2A; por tanto, el CaCO₃ es insoluble. c) El sodio es un metal alcalino (grupo 1A), entonces el Na₃PO₄ es soluble.

Ejercicio Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles; a) CuS, b) Ca(OH)₂, c) Zn(NO₃)₂.

Problemas similares: 4.15, 4.16.

Ecuaciones moleculares y ecuaciones iónicas

La ecuación que describe la precipitación del yoduro de plomo de la página 108 se denomina *ecuación molecular* porque las fórmulas de los compuestos están escritas como si

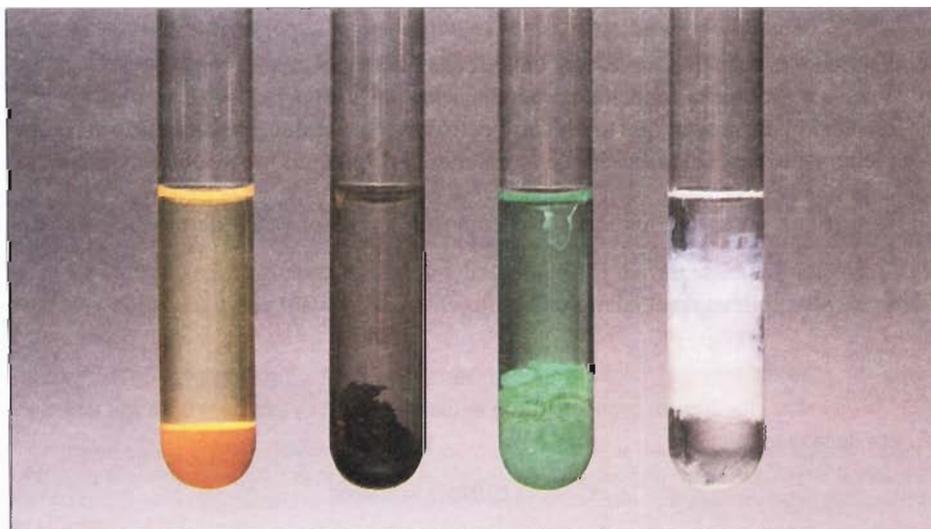


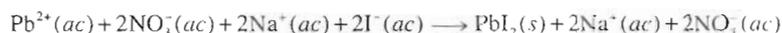
FIGURA 4.4 Aspecto de algunos precipitados. De izquierda a derecha: CdS, PbS, Ni(OH)₂ y Al(OH)₃.



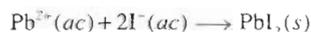
FIGURA 4.5 Formación del precipitado de BaSO_4 .

todas las especies existieran como moléculas o entidades completas. Una ecuación molecular es útil porque aclara la identidad de los reactivos (es decir, nitrato de plomo y yoduro de sodio). Si se quisiera llevar a cabo esta reacción en el laboratorio, ésta es la ecuación molecular que debería utilizarse. Sin embargo, una ecuación molecular no describe con exactitud lo que realmente está sucediendo a nivel microscópico.

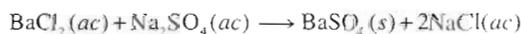
Como se señaló antes, cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua, se separan por completo en los cationes y aniones que los componen. Por ello, para que las ecuaciones se apeguen más a la realidad, deberán indicar la disociación de los compuestos iónicos en sus iones. Así, regresando a la reacción entre yoduro de sodio y nitrato de plomo, se escribiría:



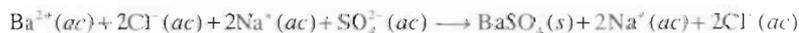
Esta ecuación ejemplifica una **ecuación iónica**, en la que se muestran las especies disueltas como iones libres. Una ecuación iónica también incluye a los **iones espectadores**, es decir, los iones que no participan en la reacción global, en este caso los iones Na^+ y NO_3^- . Como los iones espectadores aparecen en ambos lados de la ecuación y no cambian durante la reacción química, se pueden cancelar. Para centrarse en los cambios que ocurren, se escribe la **ecuación iónica neta**, que únicamente muestra las especies que realmente participan en la reacción:



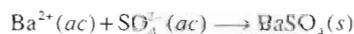
Analizando otro ejemplo, se observa que cuando se agrega una disolución acuosa de cloruro de bario (BaCl_2) a una disolución de sulfato de sodio (Na_2SO_4), se forma un precipitado blanco de sulfato de bario (BaSO_4) (figura 4.5). La ecuación molecular para esta reacción es



Y la ecuación iónica para la reacción es



Al cancelar los iones espectadores (Na^+ y Cl^-) en ambos lados de la ecuación, se obtiene la ecuación iónica neta



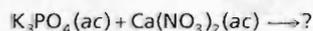
Los siguientes pasos resumen el procedimiento para escribir ecuaciones iónicas y iónicas netas.



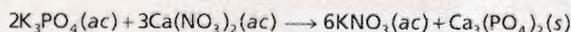
- Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción.
- Vuelva a escribir la ecuación para indicar los iones disociados que se forman en la disolución. Se supone que todos son electrólitos fuertes que, en solución, están completamente disociados en cationes y aniones. Este procedimiento conduce a la ecuación iónica.
- Identifique y cancele los iones espectadores en ambos lados de la ecuación para obtener la ecuación iónica neta.

Estos pasos se aplican en el ejemplo 4.2.

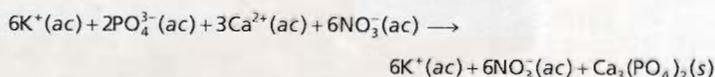
Ejemplo 4.2 Prediga los productos de la siguiente reacción y escriba la ecuación iónica neta de la reacción



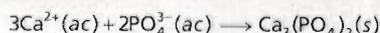
Razonamiento y solución Se analiza la tabla 2.3 para las cargas de los cationes y de los aniones. Cuando estos compuestos iónicos se disuelven en agua, forman los siguientes iones: K^+ , PO_4^{3-} , Ca^{2+} y NO_3^- . De acuerdo con la tabla 4.2, los iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} pueden formar un compuesto insoluble, el fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$]. Por tanto, ésta es una reacción de precipitación. El otro producto, el nitrato de potasio (KNO_3), es soluble y por tanto permanece en disolución. La ecuación molecular es



y la ecuación iónica es

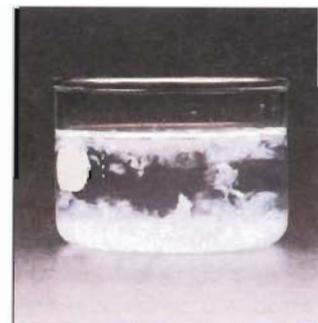
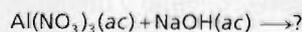


Cancelando los iones espectadores K^+ y NO_3^- , se obtiene la ecuación iónica neta



Observe que debido a que primero se hizo el balance de la ecuación molecular, la ecuación iónica neta queda balanceada en términos del número de átomos en ambos lados de la ecuación y de cargas positivas y negativas en el lado izquierdo.

Ejercicio Prediga el precipitado que se forma en la siguiente reacción y escriba la ecuación iónica neta para la reacción



Precipitado formado por la reacción entre $K_3PO_4(ac)$ y $Ca(NO_3)_2(ac)$.

Problemas similares: 4.17, 4.18.

En la sección La química en acción de la página 112, se estudian algunos problemas prácticos relacionados con las reacciones de precipitación.

4.3 Reacciones ácido-base

Los ácidos y las bases son tan comunes como la aspirina y la leche de magnesia, aunque mucha gente desconozca sus nombres químicos, ácido acetilsalicílico (aspirina) e hidróxido de magnesio (leche de magnesia). Además de ser la base de muchos productos medicinales y domésticos, la química de ácidos y bases es importante en los procesos industriales y es fundamental en los sistemas biológicos. Antes de estudiar las reacciones ácido-base, es necesario conocer las propiedades de los ácidos y de las bases.

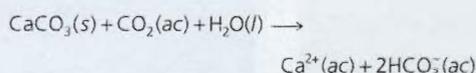
Propiedades generales de ácidos y bases

En la sección 2.7 se definió a los ácidos como sustancias que se ionizan en agua para formar iones H^+ y a las bases como sustancias que se ionizan en agua para formar iones OH^- . El químico sueco Svante Arrhenius¹ formuló estas definiciones a finales del siglo XIX para clasificar a las sustancias cuyas propiedades en disolución acuosa eran bien conocidas.

¹ Svante August Arrhenius (1859-1927). Químico sueco. Arrhenius hizo importantes contribuciones al estudio de la cinética química y de soluciones de electrolitos. También especuló acerca de que la vida en la Tierra llegó de otros planetas, teoría que hoy se conoce como *panspermia*. Arrhenius recibió el Premio Nobel de Química en 1903.

Una indeseable reacción de precipitación

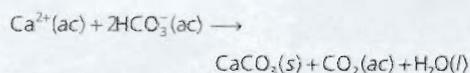
La piedra caliza (CaCO_3) y la dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), que se encuentran bastante extendidas en la superficie de la Tierra, a menudo penetran en los suministros de agua. De acuerdo con la tabla 4.2, el carbonato de calcio es insoluble en agua. Sin embargo, en presencia de dióxido de carbono disuelto (de la atmósfera), el carbonato de calcio se transforma en bicarbonato de calcio soluble [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$]:



donde HCO_3^- es el ion bicarbonato.

El agua que contiene iones Ca^{2+} y/o Mg^{2+} se conoce como *agua dura* y el agua que prácticamente está libre de estos iones recibe el nombre de *agua blanda*. El agua dura es inadecuada para algunos usos domésticos e industriales.

Cuando el agua que contiene iones Ca^{2+} y HCO_3^- se calienta o se hierve, se invierte la reacción de disolución para producir el precipitado de CaCO_3



y el dióxido de carbono gaseoso es expulsado de la disolución:

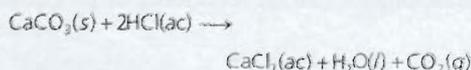


El carbonato de calcio sólido así formado es el componente principal de la incrustación que se acumula en



La incrustación en el calentador casi obtura esta tubería de agua caliente. El depósito consiste principalmente en CaCO_3 con algo de MgCO_3 .

los calentadores, calderas, tuberías y cafeteras. Esta gruesa capa de incrustación reduce la transferencia de calor y disminuye la eficiencia y durabilidad de calentadores, tuberías y utensilios. En las tuberías domésticas de agua caliente puede restringir o bloquear totalmente el flujo de agua. Para eliminar estos depósitos, los plomeros utilizan un método sencillo que consiste en introducir una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, que reacciona con el CaCO_3 y lo disuelve:



De esta forma, el CaCO_3 se convierte en CaCl_2 soluble.

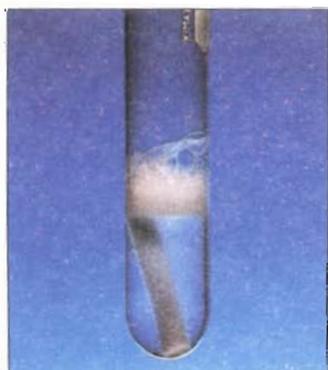


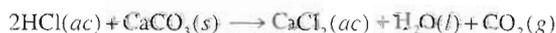
FIGURA 4.6 Un trozo de greda, que principalmente es CaCO_3 , reacciona con ácido clorhídrico.

Ácidos

- Los ácidos tienen sabor agrio; por ejemplo, el vinagre debe su sabor al ácido acético, y los limones y otros frutos cítricos contienen ácido cítrico.
- Los ácidos ocasionan cambios de color en los pigmentos vegetales; por ejemplo, cambian el color del papel tornasol de azul a rojo.
- Los ácidos reaccionan con algunos metales como el zinc, magnesio o hierro para producir hidrógeno gaseoso. Una reacción típica es la que sucede entre el ácido clorhídrico y el magnesio:



- Los ácidos reaccionan con los carbonatos y bicarbonatos, como Na_2CO_3 , CaCO_3 y NaHCO_3 , para formar dióxido de carbono gaseoso (figura 4.6). Por ejemplo,



- Las soluciones acuosas de los ácidos conducen la electricidad.

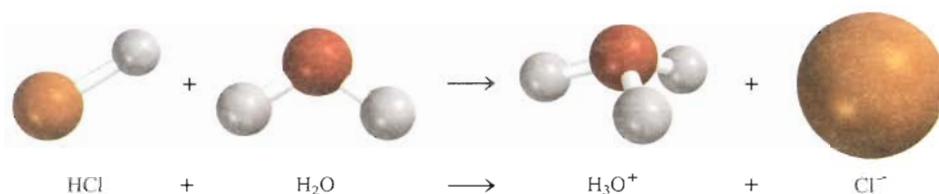


FIGURA 4.7 Ionización de HCl en agua para formar el ion hidronio y el ion cloruro.

Bases

- Las bases tienen sabor amargo.
- Las bases se sienten resbaladizas; por ejemplo, los jabones, que contienen bases, muestran esta propiedad.
- Las bases producen cambios de color en los colorantes vegetales; por ejemplo, cambian el color del papel tornasol de rojo a azul.
- Las disoluciones acuosas de las bases conducen la electricidad.

Ácidos y bases de Brønsted

Las definiciones de Arrhenius de ácidos y bases son limitadas en el sentido de que sólo se aplican a disoluciones acuosas. En 1932, el químico danés Johannes Brønsted², propuso una definición más amplia de ácidos y bases que no requiere que estén en disolución acuosa. Un **ácido de Brønsted** es un donador de protones, y una **base de Brønsted** es un aceptor de protones.

El ácido clorhídrico es un ácido de Brønsted puesto que dona un protón al agua:



Observe que el ion H^+ es un átomo de hidrógeno que perdió su electrón, es decir, es únicamente un protón. El tamaño de un protón es de aproximadamente 10^{-15} m, mientras que el diámetro de un átomo o ion promedio es de 10^{-10} m. Con un tamaño tan pequeño, esta partícula cargada no puede existir como una entidad aislada en una disolución acuosa debido a su fuerte atracción por el polo negativo del H_2O (el átomo de O). Por consiguiente, el protón existe en forma hidratada, como se muestra en la figura 4.7. Así, la ionización del ácido clorhídrico deberá escribirse como



El **protón hidratado** H_3O^+ , se denomina **ion hidronio**. Esta ecuación muestra una reacción en la cual un ácido de Brønsted (HCl) dona un protón a una base de Brønsted (H_2O).

Los experimentos han demostrado que el ion hidronio se sigue hidratando, de manera que puede tener asociadas varias moléculas de agua. Como las propiedades ácidas del protón no se alteran por el grado de hidratación, por conveniencia, en este texto se usará $\text{H}^+(ac)$ para representar al protón hidratado, aunque la notación H_3O^+ es más cercana a la realidad. Recuerde que las dos notaciones representan la misma especie en disolución acuosa.

Entre los ácidos comúnmente utilizados en el laboratorio se encuentran el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido acético (CH_3COOH), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido fosfórico (H_3PO_4). Los tres primeros son **ácidos monopróticos**, es decir, cada unidad de ácido libera un ion hidrógeno tras la ionización:

² Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947). Químico danés. Además de su teoría de ácidos y bases, Brønsted trabajó en termodinámica y en la separación de los isótopos de mercurio.

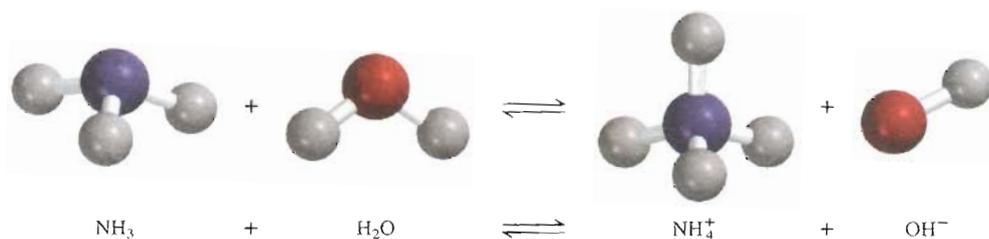
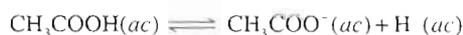
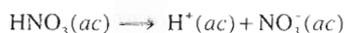
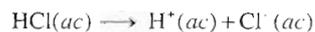
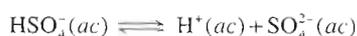
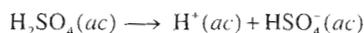


FIGURA 4.8 Ionización de amoníaco en agua para formar el ion amonio y el ion hidróxido.



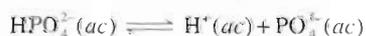
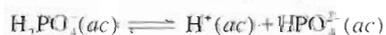
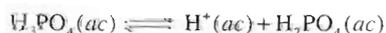
Como se mencionó antes, el ácido acético es un electrólito débil debido a que su ionización es incompleta (observe la doble flecha). Por esta razón se dice que es un ácido débil (véase tabla 4.1). Por otro lado, el HCl y el HNO₃ son ácidos fuertes porque son electrólitos fuertes, por lo que se ionizan completamente en disolución (observe el uso de las flechas sencillas).

El ácido sulfúrico (H₂SO₄) es un **ácido diprótico** porque cada unidad del ácido produce dos iones H⁺ en dos etapas:



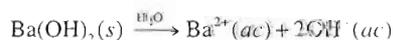
El H₂SO₄ es un electrólito fuerte o ácido fuerte (la primera etapa de ionización es completa), pero el HSO₄⁻ es un ácido débil o electrólito débil, y se requiere una doble flecha para representar su ionización incompleta.

Existen relativamente pocos **ácidos tripróticos**, los cuales producen tres iones H⁺. El ácido triprótico mejor conocido es el ácido fosfórico, cuyas ionizaciones son

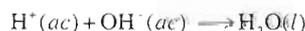


En este caso, las tres especies (H₃PO₄, H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻) son ácidos débiles y se utilizan dobles flechas para representar cada etapa de ionización. Los aniones H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻ están presentes en disoluciones acuosas de fosfatos, como NaH₂PO₄ y Na₂HPO₄.

En la tabla 4.1 se muestra que el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de bario [Ba(OH)₂] son electrólitos fuertes. Esto significa que en disolución están completamente ionizados:



El ion OH⁻ puede aceptar un protón en la siguiente forma:



Por tanto, el ion OH⁻ es una base de Brønsted.

El amoníaco (NH₃) se clasifica como base de Brønsted porque puede aceptar un ion H⁺ (figura 4.8):



El amoníaco es un electrólito débil (y por tanto, una base débil) porque sólo una pequeña fracción de las moléculas de NH_3 disueltas reacciona con agua para formar los iones NH_4^+ y OH^- .

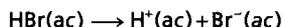
La base fuerte que más se utiliza en el laboratorio es el hidróxido de sodio. Es barato y soluble. (De hecho, todos los hidróxidos de metales alcalinos son solubles.) La base débil que más se utiliza en el laboratorio es la disolución acuosa de amoníaco, a la que en ocasiones se llama erróneamente hidróxido de amonio, ya que no hay evidencia que demuestre la existencia de la especie NH_4OH . Todos los elementos del grupo 2A forman hidróxidos del tipo $\text{M}(\text{OH})_2$, donde M denota un metal alcalinotérreo. De estos hidróxidos, sólo el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ es soluble. Los hidróxidos de magnesio y de calcio se utilizan en medicina y en la industria. Los hidróxidos de otros metales, como $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ son insolubles y se utilizan con menor frecuencia.

El siguiente ejemplo clasifica las sustancias como ácidos o bases de Brønsted.

Ejemplo 4.3 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido o una base de Brønsted: a) HBr , b) NO_2^- y c) HCO_3^- .

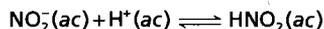
Razonamiento y solución Recuerde que un ácido de Brønsted debe contener por lo menos un protón ionizable. Si un compuesto o un ion no contiene átomos de H, no puede ser un ácido de Brønsted.

a) El HBr , un ácido fuerte, se disuelve en agua para formar iones H^+ y Br^- :



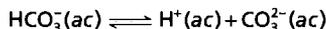
Por tanto, el HBr es un ácido de Brønsted.

b) El ion nitrito en disolución puede aceptar un protón para formar ácido nitroso:

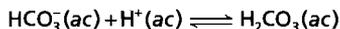


Esta propiedad hace al NO_2^- una base de Brønsted.

c) El ion bicarbonato es un ácido de Brønsted porque se ioniza en disolución de la siguiente manera:



También es una base de Brønsted porque puede aceptar un protón para formar ácido carbónico:



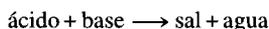
Comentario Se dice que la especie HCO_3^- es un anfótero porque posee ambas propiedades, ácidas y básicas. La doble flecha indica que ambas reacciones son reversibles.

Problemas similares: 4.27, 4.28.

Ejercicio Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido o una base de Brønsted: a) SO_4^{2-} , b) HI .

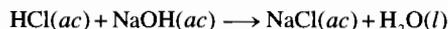
Neutralización ácido-base

Una *reacción de neutralización* es una reacción entre un ácido y una base. Generalmente, en las reacciones acuosas ácido-base se forma agua y una *sal*, que es un compuesto iónico formado por un catión distinto del H^+ y un anión distinto del OH^- u O^{2-} :

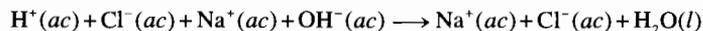


Por lo general, las reacciones ácido-base se completan.

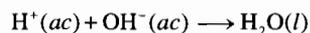
Todas las sales son electrólitos fuertes. La sustancia que se conoce como sal de mesa, NaCl, es un ejemplo familiar de una sal. Es el producto de la reacción ácido-base



Sin embargo, puesto que tanto el ácido como la base son electrólitos fuertes, están completamente ionizados en la disolución. La ecuación iónica es



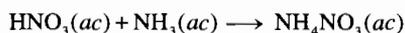
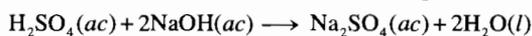
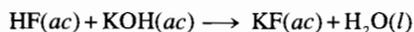
Por tanto, la reacción se puede representar por la ecuación iónica neta



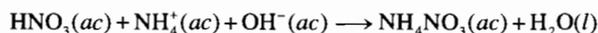
Tanto el Na^+ como el Cl^- son iones espectadores.

Si en la reacción anterior se hubiera iniciado con iguales cantidades molares del ácido y de la base, al final de la reacción únicamente se tendría una sal y no habría ácido o base remanentes. Ésta es una característica de las reacciones de neutralización ácido-base.

Los siguientes ejemplos también son reacciones de neutralización ácido-base, representadas por las ecuaciones moleculares:



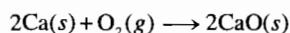
La última ecuación se ve distinta porque no muestra al agua como producto. Sin embargo, si el $\text{NH}_3(ac)$ se expresa como $\text{NH}_4^+(ac)$ y $\text{OH}^-(ac)$, como se mencionó antes, la ecuación se convierte en



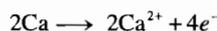
4.4 Reacciones de oxidación-reducción

Mientras que las reacciones ácido-base se caracterizan por un proceso de transferencia de protones, las *reacciones de oxidación-reducción*, o *reacciones redox*, se consideran como reacciones de *transferencia de electrones*. Las reacciones de oxidación-reducción forman una parte importante del mundo que nos rodea. Abarcan desde la combustión de combustibles fósiles hasta la acción de los blanqueadores domésticos. Asimismo, la mayoría de los elementos metálicos y no metálicos se obtienen a partir de sus minerales por procesos de oxidación o de reducción.

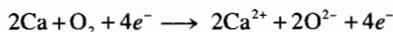
Muchas reacciones redox importantes se llevan a cabo en agua, pero esto no implica que todas las reacciones redox sucedan en medio acuoso. Considere, por ejemplo, la formación de óxido de calcio (CaO) a partir de calcio y oxígeno:



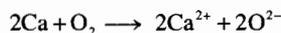
El óxido de calcio (CaO) es un compuesto iónico formado por iones Ca^{2+} y O^{2-} . En esta reacción, dos átomos de Ca ceden o transfieren cuatro electrones a dos átomos de O (en el O_2). Por conveniencia, este proceso se visualiza como dos etapas, una implica la pérdida de cuatro electrones por los dos átomos de Ca, y la otra, la ganancia de los cuatro electrones por una molécula de O_2 :



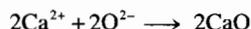
Cada una de estas etapas se denomina **semirreacción**, y *explícitamente muestra los electrones transferidos en la reacción redox*. La suma de las semirreacciones produce la reacción global:



o, si se cancelan los electrones que aparecen en ambos lados de la ecuación,



Por último, los iones Ca^{2+} y O^{2-} se combinan para formar CaO :



Por convenio, no se muestran las cargas en la fórmula de un compuesto iónico, por lo que el óxido de calcio normalmente se representa como CaO y no como $\text{Ca}^{2+} \text{O}^{2-}$.

El término **reacción de oxidación** se refiere a la *semirreacción que implica la pérdida de electrones*. Antiguamente, los químicos empleaban el término “oxidación” para expresar la combinación de elementos con oxígeno. Sin embargo, actualmente tiene un significado más amplio ya que también incluye reacciones en las que no participa el oxígeno. Una **reacción de reducción** es una *semirreacción que implica una ganancia de electrones*. En la formación del óxido de calcio, el calcio se oxida. Se dice que actúa como **agente reductor** porque *don*a electrones al oxígeno y hace que se reduzca. El oxígeno se reduce y actúa como un **agente oxidante** porque *acepta* electrones del calcio y hace que éste se oxide. Observe que la magnitud de la oxidación en una reacción redox debe ser igual a la magnitud de la reducción, es decir, el número de electrones que pierde un agente reductor debe ser igual al número de electrones ganados por un agente oxidante.

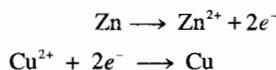
El proceso de transferencia de electrones es más notorio en unas reacciones redox que en otras. Cuando se agrega zinc metálico a una disolución que contiene sulfato de cobre(II) (CuSO_4), el zinc reduce al Cu^{2+} al donarle dos electrones:



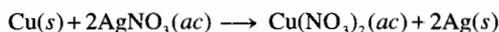
En el proceso, la disolución pierde el color azul que denota la presencia de iones Cu^{2+} hidratados (figura 4.9):



Las semirreacciones de oxidación y reducción son



De igual manera, el cobre metálico reduce a los iones plata en una disolución de nitrato de plata (AgNO_3):



o



Número de oxidación

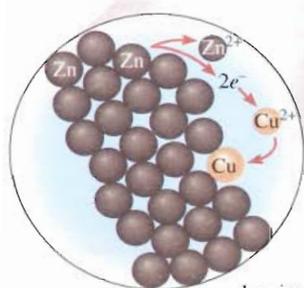
Las definiciones de oxidación y reducción, en términos de pérdida y ganancia de electrones, se aplican a la formación de compuestos iónicos como el CaO y a la reducción de iones Cu^{2+} por el Zn . Sin embargo, estas definiciones no se aplican a la formación del cloruro de hidrógeno (HCl) ni del dióxido de azufre (SO_2):

Los agentes oxidantes siempre se reducen, mientras que los agentes reductores siempre se oxidan. Este principio puede resultar confuso, pero simplemente es una consecuencia de las definiciones de los dos procesos.

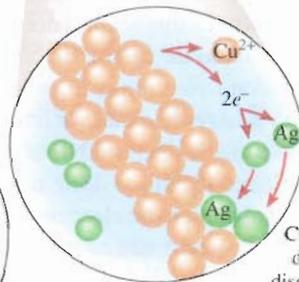
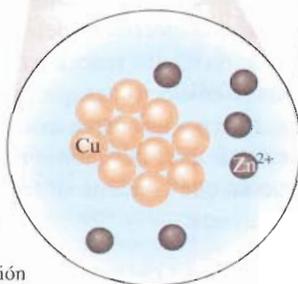
Un ejercicio mnemotécnico útil para el término redox es OEPREG: La Oxidación Es Pérdida (de electrones) y la Reducción es Ganancia (de electrones).



Un trozo de zinc metálico se coloca en una disolución acuosa de CuSO_4

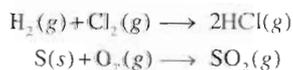


Los iones Cu^{2+} se convierten en átomos de Cu. Los átomos de Zn entran a la disolución como iones Zn^{2+} .



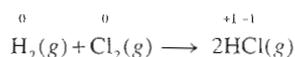
Cuando se coloca un trozo de alambre de Cu en una disolución acuosa de AgNO_3 , los átomos de Cu entran a la disolución como iones Cu^{2+} y los iones Ag^+ se convierten en Ag metálica.

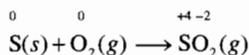
FIGURA 4.9 Reacciones de desplazamiento metálico en disolución.



Como el HCl y el SO_2 no son compuestos iónicos, sino moleculares, en realidad no se transfieren electrones durante la formación de estos compuestos, lo que sí sucede en el caso del CaO. No obstante, los químicos tratan estas reacciones como reacciones redox porque experimentalmente se observa que hay una transferencia parcial de electrones (del H al Cl en el HCl, y del S al O en el SO_2).

Para tener un seguimiento de los electrones en las reacciones redox, es conveniente asignar números de oxidación a los reactivos y productos. El número de oxidación de un átomo, también llamado estado de oxidación, significa el número de cargas que tendría un átomo en una molécula (o en un compuesto iónico) si los electrones fueran transferidos completamente. Por ejemplo, las ecuaciones anteriores para la formación de HCl y SO_2 se podrían escribir como:





Los números colocados encima de los símbolos de los elementos son los números de oxidación. En ninguna de las dos reacciones hay cargas en los átomos de las moléculas de reactivos. Por tanto, su número de oxidación es cero. Sin embargo, para las moléculas de los productos se supone que ha habido una transferencia completa de electrones y los átomos ganaron o perdieron electrones. Los números de oxidación reflejan el número de electrones “transferidos”.

Los números de oxidación permiten identificar, a simple vista, los elementos que se han oxidado y reducido. Los elementos que muestran un aumento en el número de oxidación, el hidrógeno y el azufre en los ejemplos anteriores, se han oxidado. El cloro y el oxígeno se han reducido, por lo que sus números de oxidación son menores que al inicio de la reacción. Observe que la suma de los números de oxidación del H y del Cl en el HCl (+1 y -1) es cero. Asimismo, si se añaden cargas (+4) en el S y en los dos átomos de O [$2 \times (-2)$], el total es cero. La razón de esto es que las moléculas de HCl y SO_2 son neutras y por tanto se deben cancelar las cargas.

En este texto se utilizan las siguientes reglas para asignar el número de oxidación:

1. En los elementos libres (es decir, en estado no combinado), cada átomo tiene un número de oxidación de cero. Así, cada átomo en H_2 , Br_2 , Na, Be, K, O_2 y P_4 tiene el mismo número de oxidación: cero. 
2. Para los iones constituidos por un solo átomo (es decir, iones monoatómicos), el número de oxidación es igual a la carga del ion. Entonces, el ion Li^+ tiene un número de oxidación de +1; el ion Ba^{2+} , +2; el ion Fe^{3+} , +3; el ion I^- , -1; el ion O^{2-} , -2 y así sucesivamente. Todos los metales alcalinos tienen un número de oxidación de +1, y todos los metales alcalinotérreos tienen un número de oxidación de +2 en sus compuestos. El aluminio tiene un número de oxidación de +3 en todos sus compuestos.
3. El número de oxidación del oxígeno es -2 en la mayoría de los compuestos (por ejemplo, MgO y H_2O), pero en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y en el ion peróxido (O_2^{2-}) es -1.
4. El número de oxidación del hidrógeno es +1, excepto cuando está enlazado con metales en compuestos binarios. En estos casos (por ejemplo, LiH , NaH , CaH_2), su número de oxidación es -1.
5. El flúor tiene un número de oxidación de -1 en *todos* sus compuestos. Los otros halógenos (Cl, Br y I) tienen números de oxidación negativos cuando se encuentran como iones halogenuro en los compuestos. Cuando están combinados con oxígeno, por ejemplo en los oxiácidos y oxianiones (véase sección 2.7), tienen números de oxidación positivos.
6. En una molécula neutra, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser cero. En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación de todos los elementos debe ser igual a la carga neta del ion. Por ejemplo, en el ion amonio, NH_4^+ , el número de oxidación del N es -3 y el del H es +1. Por tanto, la suma de los números de oxidación es $-3 + 4(+1) = +1$, que es igual a la carga neta del ion.
7. Los números de oxidación no tienen que ser enteros. Por ejemplo, el número de oxidación del O en el ion superóxido, O_2^- es $-\frac{1}{2}$.

En el ejemplo 4.4 se aplican estas reglas para asignar números de oxidación.

Ejemplo 4.4 Asigne el número de oxidación a todos los elementos en los siguientes compuestos y en el ion: a) Li_2O , b) HNO_3 y c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Razonamiento y solución Para asignar el número de oxidación de los elementos se hace referencia a las reglas anteriores. Recuerde que la suma de los números de oxidación de los elementos en una especie debe ser igual a la carga neta de dicha especie.

- a) De acuerdo con la regla 2, se ve que el litio tiene número de oxidación de +1 (Li^+) y el oxígeno tiene número de oxidación de -2 (O^{2-}).
- b) Ésta es la fórmula del ácido nítrico que, en solución, forma un ion H^+ y un ion NO_3^- . De la regla 4 se ve que el H tiene un número de oxidación de +1, por tanto, el otro grupo (el ion nitrato) debe tener un número de oxidación de -1 . Puesto que el oxígeno tiene un número de oxidación de -2 , el número de oxidación del nitrógeno (señalado como x) está dado por

$$-1 = x + 3(-2)$$

$$\circ \quad \quad \quad x = +5$$

- c) De la regla 6 se ve que la suma de los números de oxidación en el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ debe ser -2 . Se sabe que el número de oxidación del O es -2 , así que todo lo que resta es determinar el número de oxidación del Cr, al cual se llamará y . La suma de los números de oxidación del ion es

$$-2 = 2(y) + 7(-2)$$

$$\circ \quad \quad \quad y = +6$$

Problemas similares: 4.43, 4.45.

Ejercicio Asignar números de oxidación a todos los elementos del compuesto y del ion siguientes: a) PF_3 , b) MnO_4^- .

En la figura 4.10 se muestran los números de oxidación conocidos de los elementos comunes, ordenados de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica. El contenido de esta figura se puede resumir así:

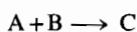
- Los elementos metálicos sólo tienen números de oxidación positivos, mientras que los elementos no metálicos pueden tener números de oxidación positivos o negativos.
- El máximo número de oxidación que puede tener un elemento de los grupos 1A al 7A es el número de su grupo en la tabla periódica. Por ejemplo, los halógenos están en el grupo 7A, por tanto su máximo número de oxidación posible es +7.
- Los metales de transición (grupos 1B, 3B al 8B) por lo general tienen varios números de oxidación.

Tipos de reacciones redox

Existen cuatro tipos comunes de reacciones redox: reacciones de combinación, reacciones de descomposición, reacciones de desplazamiento y reacciones de desproporción. Las reacciones de desplazamiento tienen una gran aplicación en la industria, por lo que se estudiarán con cierto detalle.

Reacciones de combinación

Una reacción de combinación puede representarse como



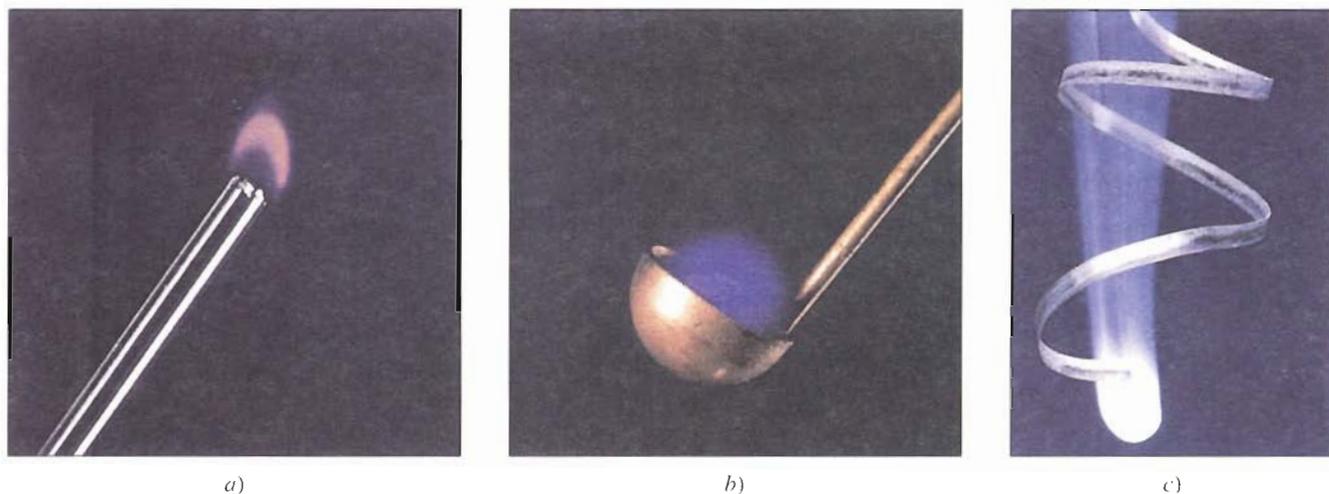
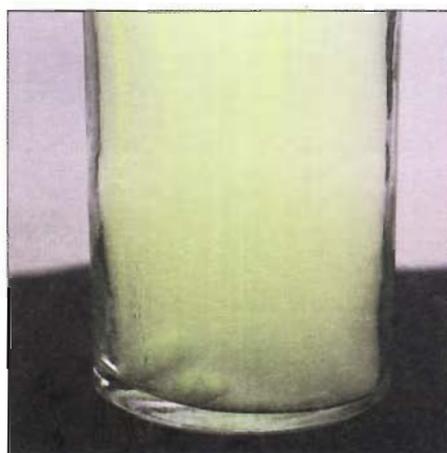
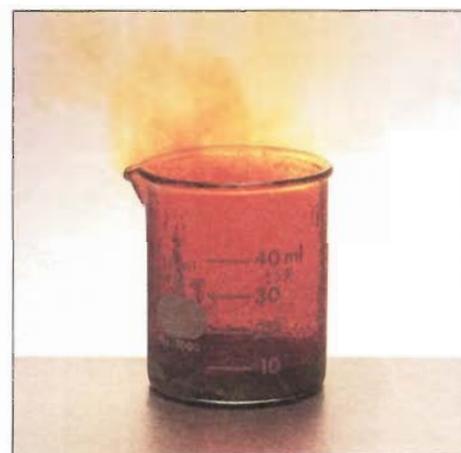


FIGURA 4.11 Algunas reacciones redox de combinación. a) Hidrógeno gaseoso quemándose en aire para formar agua. b) Azufre quemándose en aire para formar dióxido de azufre. c) Magnesio quemándose en aire para formar óxido de magnesio y nitruro de magnesio. d) Sodio quemándose en cloro para formar cloruro de sodio. e) Aluminio reaccionando con bromo para formar bromuro de aluminio.

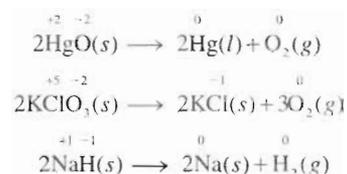


d)



e)

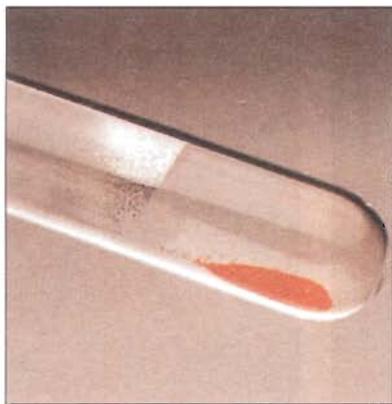
Si cualquiera de los productos A o B es un elemento, entonces la reacción es redox por naturaleza (figura 4.12). Por ejemplo



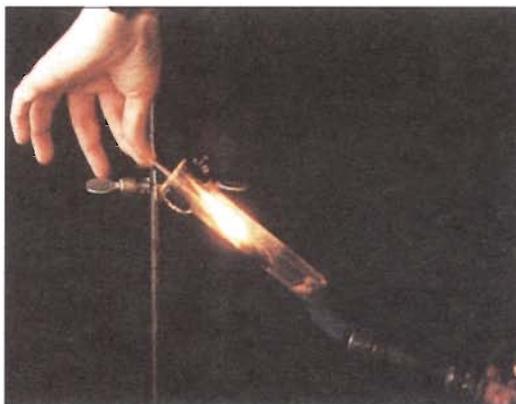
Observe que sólo se indican los números de oxidación en los elementos que se oxidan o se reducen. Así, en la descomposición del KClO_3 no se indica el número de oxidación del potasio.

Reacciones de desplazamiento

En una **reacción de desplazamiento**, un ion (o átomo) de un compuesto se reemplaza por un ion (o átomo) de otro elemento:



a)



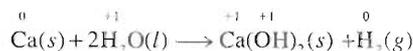
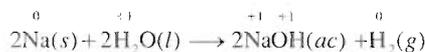
b)

FIGURA 4.12 a) Con el calentamiento, el óxido de mercurio(II) (HgO) se descompone para formar mercurio y oxígeno. b) Al calentar el clorato de potasio (KClO_3) se forma oxígeno, que permite la combustión de la astilla.

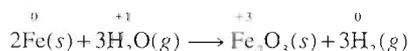
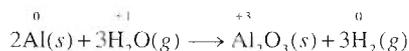


La mayoría de las reacciones de desplazamiento se agrupan en tres categorías: desplazamiento de hidrógeno, desplazamiento de metal y desplazamiento de halógeno.

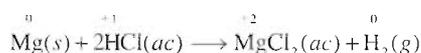
1. Desplazamiento de hidrógeno. Todos los metales alcalinos y algunos metales alcalinotérreos (Ca, Sr y Ba), que son los más reactivos de los elementos metálicos, desplazarán al hidrógeno del agua fría (figura 4.13):



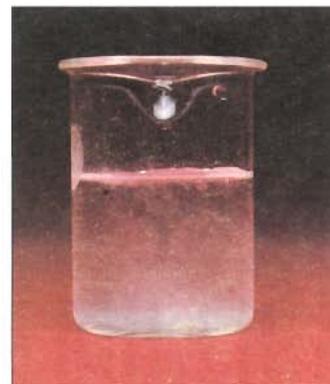
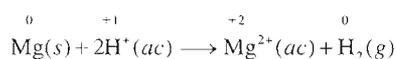
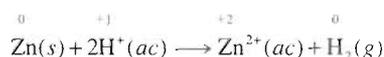
Los metales menos reactivos, como el aluminio y el hierro, reaccionan con vapor de agua para formar hidrógeno gaseoso:



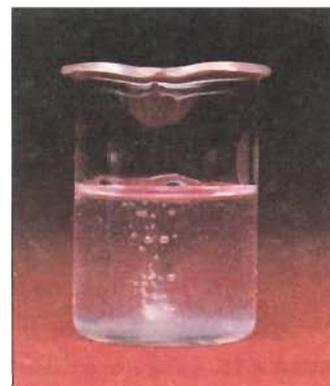
Muchos metales, incluidos los que no reaccionan con el agua, son capaces de desplazar al hidrógeno de los ácidos. Por ejemplo, el zinc (Zn) y el magnesio (Mg) no reaccionan con el agua, pero sí con el ácido clorhídrico, como se muestra:



Las ecuaciones iónicas son



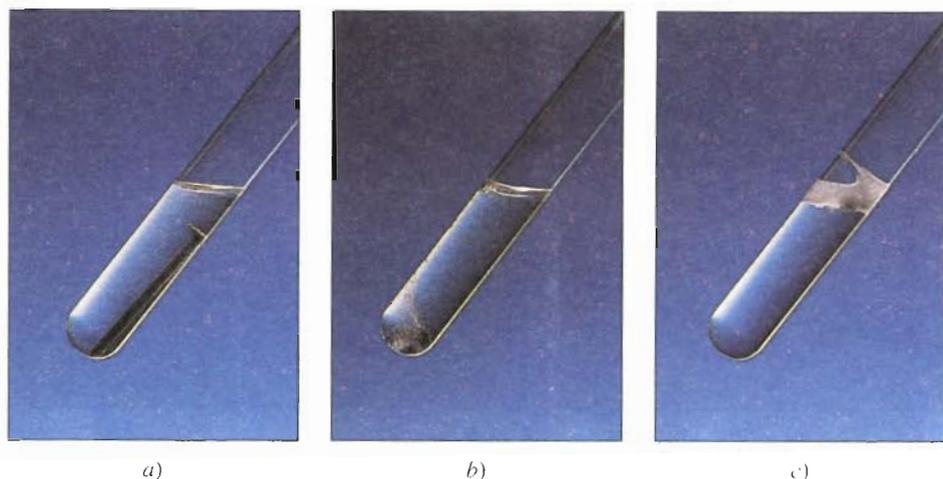
a)



b)

FIGURA 4.13 Reacciones de a) sodio (Na) y b) calcio (Ca) con agua fría. Observe que la reacción es más violenta con Na que con Ca.

FIGURA 4.14 Reacciones de a) hierro (Fe), b) zinc (Zn) y c) magnesio (Mg) con ácido clorhídrico para formar hidrógeno gaseoso y los cloruros metálicos (FeCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2). La reactividad de estos metales se manifiesta en la velocidad con que se desprende el hidrógeno gaseoso, que es más lenta para el metal menos reactivo, el Fe, y más rápida para el Mg, un metal más reactivo.



En la figura 4.14 se muestran las reacciones entre el ácido clorhídrico (HCl) y el hierro (Fe), el zinc (Zn) y el magnesio (Mg). Estas reacciones se utilizan para preparar hidrógeno gaseoso en el laboratorio. Algunos metales como cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au), no desplazan al hidrógeno cuando se ponen en contacto con ácido clorhídrico.

2. Desplazamiento de metal. Un metal de un compuesto también puede ser desplazado por otro metal en estado libre. Ya se han visto ejemplos de reemplazo de iones de cobre por zinc y de iones de plata por cobre (véase página 117). Si se invierten los papeles de los metales, la reacción no se lleva a cabo. Así, el cobre metálico no desplazará a los iones de zinc del sulfato de zinc y la plata metálica no desplazará a los iones de cobre del nitrato de cobre.

Una forma sencilla de predecir si realmente va a ocurrir una reacción de desplazamiento de un metal o una reacción de desplazamiento de hidrógeno, es referirse a una **serie de actividad** (algunas veces denominada *serie electroquímica*). Esta serie se muestra en la figura 4.15. Una serie de actividad es, básicamente, un resumen conveniente de los resultados de muchas posibles reacciones de desplazamiento semejantes a las ya descritas. De acuerdo con esta serie, cualquier metal que se ubique arriba del hidrógeno lo desplazará del agua o de un ácido, pero los metales situados abajo del hidrógeno no reaccionarán ni con agua ni con ácidos. De hecho, cualquier especie de la serie reaccionará con alguna otra especie (en un compuesto) que se encuentre abajo de ella. Por ejemplo, el Zn está arriba del Cu, por tanto, el zinc metálico desplazará a los iones cobre del sulfato de cobre.

Las reacciones de desplazamiento de metal tienen muchas aplicaciones en los procesos metalúrgicos, en los cuales es importante separar metales puros de sus minerales. Por ejemplo, el vanadio se obtiene por tratamiento de óxido de vanadio (V) con calcio metálico:



De igual manera, el titanio se obtiene a partir del cloruro de titanio (IV), de acuerdo con la reacción



En cada caso, el metal que actúa como agente reductor está situado arriba del metal que ha sido reducido (es decir, el Ca está arriba del V, y el Mg está arriba del Ti) en la serie de actividad. En el capítulo 20 se verán más ejemplos de este tipo de reacción.

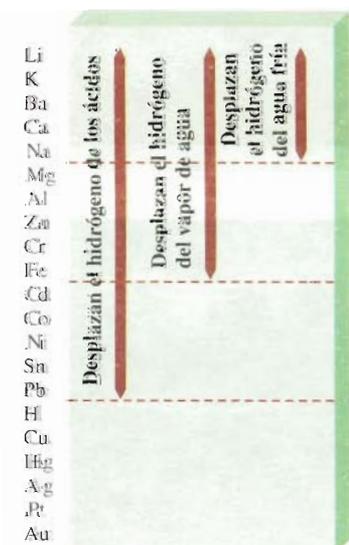


FIGURA 4.15 La serie de actividad de los metales. Los metales están ordenados de acuerdo con su capacidad para desplazar al hidrógeno de un ácido o del agua. El Li (litio) es el metal más reactivo; el Au (oro) es el menos reactivo.

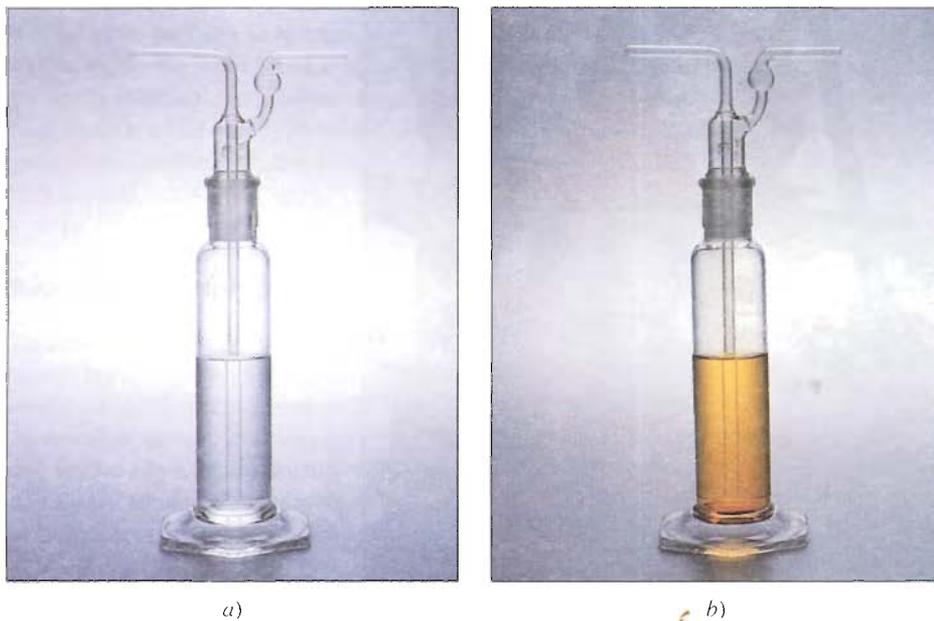
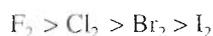
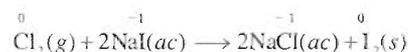
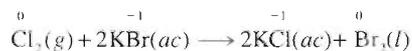


FIGURA 4.16 a) Una disolución acuosa de KBr. b) Después de burbujear cloro gaseoso a la disolución, la mayor parte de los iones bromuro se convierten en bromo líquido (se oxidan), que es ligeramente soluble en agua.

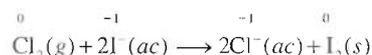
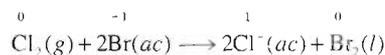
3. Desplazamiento de halógeno. El comportamiento de los halógenos en las reacciones de desplazamiento de halógenos se puede resumir en otra serie de actividad:



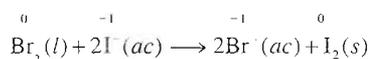
La fuerza de estos elementos como agentes oxidantes disminuye conforme se avanza del flúor al yodo en el grupo 7A, así el flúor molecular puede reemplazar a los iones cloruro, bromuro y yoduro en disolución. De hecho, el flúor molecular es tan reactivo que también ataca al agua, por lo que estas reacciones no pueden efectuarse en disolución acuosa. Por otro lado, el cloro molecular puede desplazar a los iones bromuro y yoduro en disolución acuosa, como se muestra en la figura 4.16. Las ecuaciones de desplazamiento son



Las ecuaciones iónicas son



En cambio, el bromo molecular puede desplazar al ion yoduro en disolución:



Si se invierten los papeles de los halógenos, la reacción no se produce. Así, el bromo no puede desplazar a los iones cloruro y el yodo no puede desplazar a los iones bromuro y cloruro.

1A	2A					3A	4A	5A	6A	7A	8A
										F	
										Cl	
										Br	
										I	

Los halógenos.

FIGURA 4.17 *Manufactura industrial de bromo líquido mediante la oxidación, con cloro gaseoso, de una disolución acuosa que contiene iones Br^- .*



Las reacciones de desplazamiento de halógeno tienen una aplicación industrial directa. Los halógenos, como grupo, son los elementos no metálicos más reactivos. Todos ellos son agentes oxidantes fuertes. Como consecuencia, se encuentran en la naturaleza en forma combinada (con metales) como halogenuros pero nunca como elementos libres. De estos cuatro elementos, el cloro es, con mucho, la sustancia química industrial más importante. En 1999 su producción anual en Estados Unidos fue de 25 mil de millones de toneladas, ocupando el décimo lugar entre los productos químicos industriales más importantes. La producción anual de bromo es de sólo una centésima parte de la del cloro, y la producción de flúor y de yodo es aun menor.

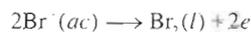
Para recuperar los halógenos de sus halogenuros se requiere de un proceso de oxidación, el cual se representa como



donde X indica un halógeno. El agua de mar y la salmuera natural (por ejemplo, el agua subterránea en contacto con depósitos salinos) son fuentes ricas en iones Cl^- , Br^- y I^- . Los minerales como la fluorita (CaF_2) y la creolita (Na_3AlF_6) se utilizan en la obtención de flúor. Como el flúor es el agente oxidante más fuerte conocido, no hay manera de convertir los iones F^- en F_2 por medios químicos. La única manera de efectuar la oxidación es mediante procesos electrofíticos, que se estudiarán con detalle en el capítulo 19. El cloro, al igual que el flúor, se produce en la industria por medio de procesos electrofíticos.

El bromo es un líquido fumante de color rojizo.

El bromo se prepara industrialmente por la oxidación de iones Br^- con cloro, que es un agente oxidante lo suficientemente fuerte como para oxidar a los iones Br^- pero no al agua:

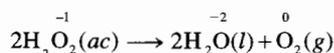


Una de las fuentes más ricas de iones Br^- es el Mar Muerto, aproximadamente 4 000 partes por millón (ppm) en masa de todas las sustancias disueltas es Br^- . Después de la oxidación de los iones Br^- , el bromo se separa de la solución insuflando aire sobre ella y, posteriormente, la mezcla de aire y bromo se enfría para condensar el bromo (figura 4.17).

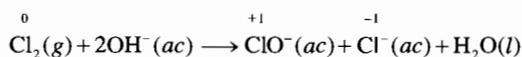
El yodo también se prepara a partir del agua de mar y de la salmuera natural, por oxidación de los iones I^- con cloro. Como invariablemente están presentes los iones Br^- y I^- en la misma fuente, ambos son oxidados con cloro. Sin embargo, es relativamente fácil separar el Br_2 del I_2 porque el yodo es un sólido escasamente soluble en agua. El proceso de insuflado de aire removerá la mayor parte del bromo formado, pero no afectará al yodo.

Reacción de desproporción

La reacción de desproporción (o de dismutación) es un tipo especial de reacción de desproporción redox. En una **reacción de desproporción**, un mismo elemento en un estado de oxidación se oxida y se reduce al mismo tiempo. En una reacción de desproporción un reactivo *siempre* contiene un elemento que puede tener por lo menos tres estados de oxidación. El elemento mismo está en un estado de oxidación intermedio, es decir, pueden existir estados de oxidación superior e inferior para el mismo elemento. La descomposición del peróxido de hidrógeno es un ejemplo de una reacción de desproporción:



Aquí, el número de oxidación del oxígeno en el reactivo (-1) puede aumentar a cero en el O_2 y, al mismo tiempo, disminuir a -2 en el H_2O . Otro ejemplo es la reacción entre el cloro molecular y el NaOH en disolución:



Esta reacción describe la formación de los agentes blanqueadores caseros. El ion hipoclorito (ClO^-) es el que oxida las sustancias coloridas en las manchas, convirtiéndolas en compuestos incoloros.

Por último, es interesante comparar las reacciones redox con las reacciones ácido-base. Ambas reacciones son similares en cuanto a que las reacciones ácido-base implican la transferencia de protones, en tanto que en las reacciones redox se transfieren electrones. Sin embargo, mientras que las reacciones ácido-base son fáciles de reconocer (ya que en ellas siempre participa un ácido y una base), no hay un procedimiento sencillo que permita identificar un proceso redox. La única manera segura es comparando los números de oxidación de todos los elementos presentes en los reactivos y los productos. Cualquier cambio en el número de oxidación *garantiza* que la reacción es de carácter redox, por naturaleza.

Los distintos tipos de reacciones redox se ilustran con los ejemplos siguientes.

Ejemplo 4.5 Clasifique las siguientes reacciones redox e indique los cambios ocurridos en los números de oxidación de los elementos:

- $2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$
- $6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$
- $Ni(s) + Pb(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Pb(s) + Ni(NO_3)_2(ac)$
- $2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$

Razonamiento y solución a) Ésta es una reacción de descomposición ya que un solo tipo de reactivo se convierte en dos productos distintos. El número de oxidación del N cambia desde +1 a 0, mientras que el del O cambia de -2 a 0.

Elementos que es más probable que experimenten dismutación.

- b) Ésta es una reacción de combinación (dos reactivos forman un solo producto). El número de oxidación del Li cambia desde 0 a +1, mientras que el del N cambia de 0 a -3.
- c) Ésta es una reacción de desplazamiento de metal. El Ni metálico reemplaza (reduce) al ion Pb^{2+} . El número de oxidación del Ni aumenta desde 0 a +2 mientras que el del Pb disminuye desde +2 a 0.
- d) El número de oxidación del N es +4 en el NO_2 , +3 en HNO_2 y +5 en HNO_3 . Puesto que el número de oxidación del N aumenta y disminuye, ésta es una reacción de desproporción.

Problemas similares: 4.51, 4.52.

Ejercicio Identifique los siguientes tipos de reacciones redox:

- a) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$
- b) $\text{S} + 3\text{F}_2 \longrightarrow \text{SF}_6$
- c) $2\text{CuCl} \longrightarrow \text{Cu} + \text{CuCl}_2$
- d) $2\text{Ag} + \text{PtCl} \longrightarrow 2\text{AgCl} + \text{Pt}$

En la sección La química en acción de la página 129 se describe la forma en que la ley hace uso de una reacción redox para aprehender a los conductores ebrios.

4.5 Concentración de disoluciones

Para estudiar la estequiometría en disoluciones, es necesario conocer la cantidad de los reactivos presentes en una disolución y saber controlar las cantidades utilizadas de reactivos para llevar a cabo una reacción en disolución acuosa.

La **concentración de una disolución** es la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente o de disolución. (Para este análisis se supondrá que el soluto es un líquido o un sólido y el disolvente es un líquido). La concentración de una disolución se puede expresar en muchas formas distintas, como se verá en el capítulo 12. Aquí, se va a considerar una de las unidades más utilizadas en la química, la **molaridad (M)**, o **concentración molar**, que es el número de moles de soluto en 1 litro (L) de disolución. La molaridad se define por la ecuación

$$M = \text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de soln}} \quad (4.1)$$

donde “soln” significa “disolución”. Así, una disolución 1.46 molar de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), escrita como 1.46 M de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, contiene 1.46 moles de soluto ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en 1 L de la disolución; una disolución 0.52 molar de urea [$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$], escrita como 0.52 M de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, contiene 0.52 moles de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (el soluto) en 1 L de disolución y así sucesivamente.

Por supuesto que no siempre se trabaja con volúmenes de disolución exactamente de 1 L. Esto no representa problema alguno si se hace la conversión del volumen de la disolución a litros. Así, una disolución de 500 mL que contiene 0.730 moles de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ también tiene una concentración 1.46 M:

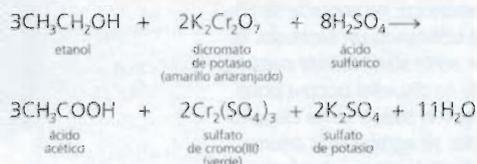
$$\begin{aligned} M = \text{molaridad} &= \frac{0.730 \text{ mol}}{0.500 \text{ L}} \\ &= 1.46 \text{ mol / L} = 1.46 \text{ M} \end{aligned}$$

La química en acción

Analizador del aliento

Cada año, en Estados Unidos mueren aproximadamente 25 000 personas y más de 50 000 resultan lesionadas a causa de los conductores ebrios. A pesar de los esfuerzos realizados para educar al público acerca del peligro que representa manejar cuando se está intoxicado y de las sanciones que se imponen a los conductores ebrios, las autoridades aún tienen mucho por hacer para quitar de las carreteras de este país a los conductores ebrios.

La policía utiliza a menudo un dispositivo llamado analizador de aliento para examinar a los conductores que se sospecha están ebrios. El fundamento químico de este dispositivo es una reacción redox. Una muestra de aliento del conductor se introduce en el analizador de aliento, donde se trata con una disolución ácida de dicromato de potasio. El alcohol (etanol) en el aliento es convertido en ácido acético, como se muestra en la siguiente ecuación:



En esta reacción, el etanol se oxida hasta ácido acético y el cromo(VI) del ion dicromato, de color amarillo anaranjado, se reduce a ion crómico(III), de color verde, (véase figura 4.22). El nivel de alcohol en la sangre del conductor se puede determinar fácilmente midiendo la magnitud de este cambio de color (el cual se lee en una escala calibrada del instrumento). El límite legal aceptado para el contenido de alcohol en la sangre en Estados Unidos es de 0.1% en masa. Cualquier valor que exceda este límite se considera como intoxicación.

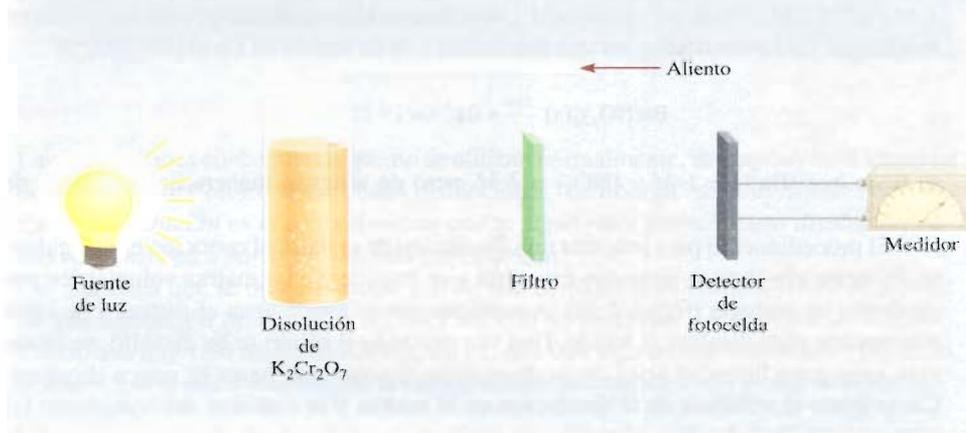
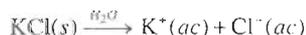


Diagrama de un analizador de aliento. El alcohol presente en el aliento del conductor se hace reaccionar con una disolución de dicromato de potasio. El cambio de absorción de luz se registra en el detector y se muestra en un dispositivo donde se lee directamente el contenido de alcohol en la sangre. El filtro selecciona la longitud de onda a la cual se hace la medición.

Como se puede ver, la unidad de molaridad es moles por litro, por lo que una disolución de 500 mL que contiene 0.730 moles de C₆H₁₂O₆ equivale a 1.46 mol/L o 1.46 M. Observe que, al igual que la densidad, la concentración es una propiedad intensiva, por lo que su valor no depende de la cantidad de disolución.

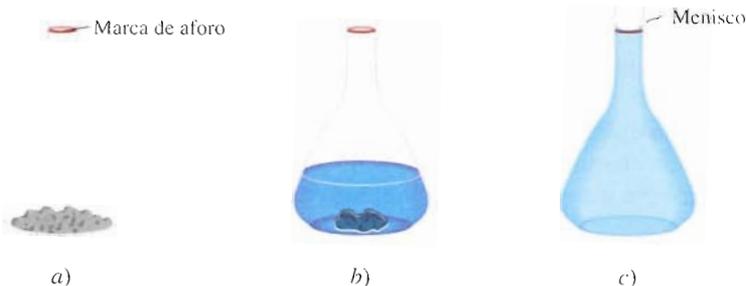
Es importante recordar que la molaridad sólo se refiere a la cantidad de soluto originalmente disuelto en agua y no toma en cuenta los procesos subsecuentes, como la disociación de una sal o la ionización de un ácido. Tanto la glucosa como la urea son no electrólitos, por lo que una disolución 1.00 M de urea tiene 1.00 mol de moléculas de urea en 1 L de disolución. Sin embargo, considere lo que sucede cuando una muestra de cloruro de potasio (KCl), un electrólito fuerte, se disuelve en suficiente agua para hacer una disolución 1 M:



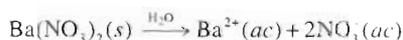
Puesto que el KCl es un electrólito fuerte, se disocia totalmente en la disolución. Entonces, una disolución de KCl 1 M contiene 1 mol de iones K⁺ y 1 mol de iones Cl⁻; no hay unidades de KCl presentes. La concentración de los iones puede expresarse como [K⁺] =

El número de moles está dado por el producto del volumen (L) · la molaridad.

FIGURA 4.18 Procedimiento para preparar una disolución de molaridad conocida. a) Una cantidad conocida de un soluto sólido se coloca en el matraz volumétrico; en seguida se añade agua utilizando un embudo. b) El matraz se agita suavemente para que el sólido se disuelva poco a poco. c) Una vez que el sólido se ha disuelto por completo, se agrega más agua hasta el nivel de la marca de aforo. Conociendo el volumen de la disolución y la cantidad de soluto disuelto, se puede calcular la molaridad de la solución preparada.



1 M y $[\text{Cl}^-] 1 M$, donde los corchetes [] indican que la concentración está expresada en molaridad. En forma similar, en una disolución 1 M de nitrato de bario $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$



se tiene que $[\text{Ba}^{2+}] = 1 M$ y $[\text{NO}_3^-] = 2 M$, pero de ninguna manera hay unidades de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

El procedimiento para preparar una disolución de molaridad conocida es el siguiente. Primero, el soluto se pesa con exactitud y se transfiere a un matraz volumétrico por medio de un embudo (figura 4.18). A continuación se añade agua al matraz y se agita suavemente para disolver el sólido. Una vez que *todo* el sólido se ha disuelto, se añade más agua para llevar el nivel de la disolución exactamente hasta la marca de aforo. Conociendo el volumen de la disolución en el matraz y la cantidad del compuesto (el número de moles) disuelto, se puede calcular la molaridad de la disolución empleando la ecuación (4.1). Observe que en este procedimiento no es necesario conocer la cantidad de agua agregada, en tanto se conozca el volumen final de la disolución.

El ejemplo 4.6 muestra cómo preparar una disolución de molaridad conocida.

Por lo general, es más conveniente medir el volumen de un líquido que determinar su masa.



Preparación de una disolución



Disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Ejemplo 4.6 ¿Cuántos gramos de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) se requieren para preparar 250 mL de una disolución cuya concentración sea 2.16 M?

Razonamiento y solución Para este problema es necesario hacer la conversión de volumen y concentración a número de moles y, después, a gramos. Primero se determina el número de moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que hay en 250 mL de disolución 2.16 M:

$$\begin{aligned} \text{moles de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &= 250 \text{ mL soln} \times \frac{2.16 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1000 \text{ mL soln}} \\ &= 0.540 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{aligned}$$

La masa molar del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es 294.2 g, por lo que, la masa necesaria se calcula



FIGURA 4.19 En la dilución de una disolución más concentrada a) a una menos concentrada b) no cambia el número total de partículas (18) de soluto.

$$\begin{aligned} \text{gramos de } K_2Cr_2O_7 \text{ requeridos} &= 0.540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \times \frac{294.2 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} \\ &= 159 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \end{aligned}$$

Problemas similares: 4.58, 4.59.

Ejercicio ¿Cuál es la molaridad de una disolución de 85.0 mL de etanol (C_2H_5OH) que contiene 1.77 g de etanol?

Dilución de disoluciones

Las disoluciones concentradas que no se utilizan normalmente, se guardan en el almacén del laboratorio. Con frecuencia estas disoluciones “de reserva” se diluyen antes de utilizarlas. La **dilución** es el procedimiento que se sigue para preparar una disolución menos concentrada a partir de una más concentrada.

Suponga que se desea preparar 1 L de una disolución de $KMnO_4$ 0.400 M a partir de una disolución de $KMnO_4$ 1.00 M. Para ello se necesitan 0.400 moles de $KMnO_4$. Puesto que hay 1.00 moles de $KMnO_4$ en 1 L (o 1 000 mL) de una disolución 1.00 M, en $0.400 \times 1\,000$ mL o 400 mL, de la misma disolución, habrá 0.400 moles de $KMnO_4$:

$$\frac{1.00 \text{ mol}}{1\,000 \text{ mL soln}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{400 \text{ mL soln}}$$

Por tanto, se deben tomar 400 mL de la disolución de $KMnO_4$ 1.00 M y diluirlos hasta 1 000 mL adicionando agua (en un matraz volumétrico de 1 L). Este método da 1 L de la solución deseada de $KMnO_4$ 0.400 M.

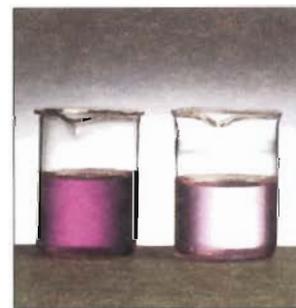
Al efectuar un proceso de dilución, conviene recordar que al agregar más disolvente a una cantidad dada de la disolución concentrada, su concentración cambia (disminuye) sin que cambie el número de moles de soluto presente en la disolución (figura 4.19). En otras palabras,

$$\text{moles de soluto antes de la dilución} = \text{moles de soluto después de la dilución}$$

Puesto que la molaridad se define como los moles de soluto en un litro de disolución, el número de moles de soluto está dado por

$$\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de soln}} \times \underbrace{\text{volumen de soln (en litros)}}_V = \text{moles de soluto}$$

M V



Las disoluciones de $KMnO_4$ de diferente concentración.

o

$$MV = \text{moles de soluto}$$

Como todo el soluto proviene de la disolución concentrada original, se concluye que

$$\begin{array}{ccc} M_i V_i & = & M_f V_f \\ \text{Moles de soluto} & & \text{moles de soluto} \\ \text{antes de la dilución} & & \text{después de la dilución} \end{array} \quad (4.2)$$

donde M_i y M_f son las concentraciones molares de la disolución inicial y final, y V_i y V_f son los volúmenes respectivos de la disolución inicial y final. Desde luego, las unidades de V_i y V_f deben ser las mismas (mL o L) para que los cálculos funcionen. Para verificar que los resultados sean razonables, se debe asegurar que $M_i > M_f$ y $V_i > V_f$.

En el siguiente ejemplo se muestra la aplicación de la ecuación (4.2).

Ejemplo 4.7 Describa cómo prepararía 5.00×10^2 mL de una disolución de H_2SO_4 1.75 M, a partir de una disolución concentrada de H_2SO_4 8.61 M.

Razonamiento y solución Como la concentración de la disolución final es menor que la de la disolución original, éste es un proceso de dilución. Se inician los cálculos anotando los datos del modo siguiente:

$$\begin{array}{ll} M_i = 8.61 \text{ M} & M_f = 1.75 \text{ M} \\ V_i = ? & V_f = 5.00 \times 10^2 \text{ mL} \end{array}$$

Sustituyendo en la ecuación (4.2)

$$\begin{aligned} (8.61 \text{ M})(V_i) &= (1.75 \text{ M})(5.00 \times 10^2 \text{ mL}) \\ V_i &= \frac{(1.75 \text{ M})(5.00 \times 10^2 \text{ mL})}{8.61 \text{ M}} \\ &= 102 \text{ mL} \end{aligned}$$

Por tanto, para obtener la concentración deseada se deben diluir 102 mL de la disolución de H_2SO_4 8.61 M con suficiente agua para obtener un volumen final de 5.00×10^2 mL en un matraz volumétrico de 500 mL.

Comentario El volumen final es mayor que el volumen inicial, por lo tanto la respuesta es razonable.

Ejercicio ¿Cómo prepararía 2.00×10^2 mL de una disolución de NaOH 0.866 M, a partir de una disolución concentrada 5.07 M?

Problemas similares: 4.67, 4.68.

Ahora que se ha estudiado la concentración y dilución de las disoluciones, se analizarán los aspectos cuantitativos de las reacciones que ocurren en disolución acuosa, es decir, la *estequiometría de las disoluciones*. Las secciones 4.6 a 4.8 se centran en dos técnicas para estudiar la estequiometría de las disoluciones: el análisis gravimétrico y la valoración. Estas dos técnicas son las herramientas básicas del *análisis cuantitativo*, que se ocupa de la *determinación de la cantidad o concentración de una sustancia en una muestra*.

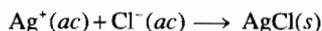
4.6 Análisis gravimétrico

El *análisis gravimétrico* es una técnica analítica que se basa en la medición de masa. Un tipo de experimento en análisis gravimétrico implica la formación, separación y determinación de la masa de un precipitado. Generalmente este procedimiento se aplica a compuestos iónicos. Una muestra de una sustancia de composición desconocida se disuelve en agua y se convierte en precipitado al hacerla reaccionar con otra sustancia. El precipitado se filtra, se seca y se pesa. Conociendo la masa y la fórmula química del precipitado formado, es posible calcular la masa de un componente químico determinado (es decir, el catión o el anión) en la muestra original. Por último, a partir de la masa del componente y de la masa de la muestra original, se determina la composición porcentual en masa del componente en el compuesto original.

La siguiente reacción se estudia con mucha frecuencia en el análisis gravimétrico debido a que los reactivos se pueden obtener en forma pura



La ecuación iónica neta es



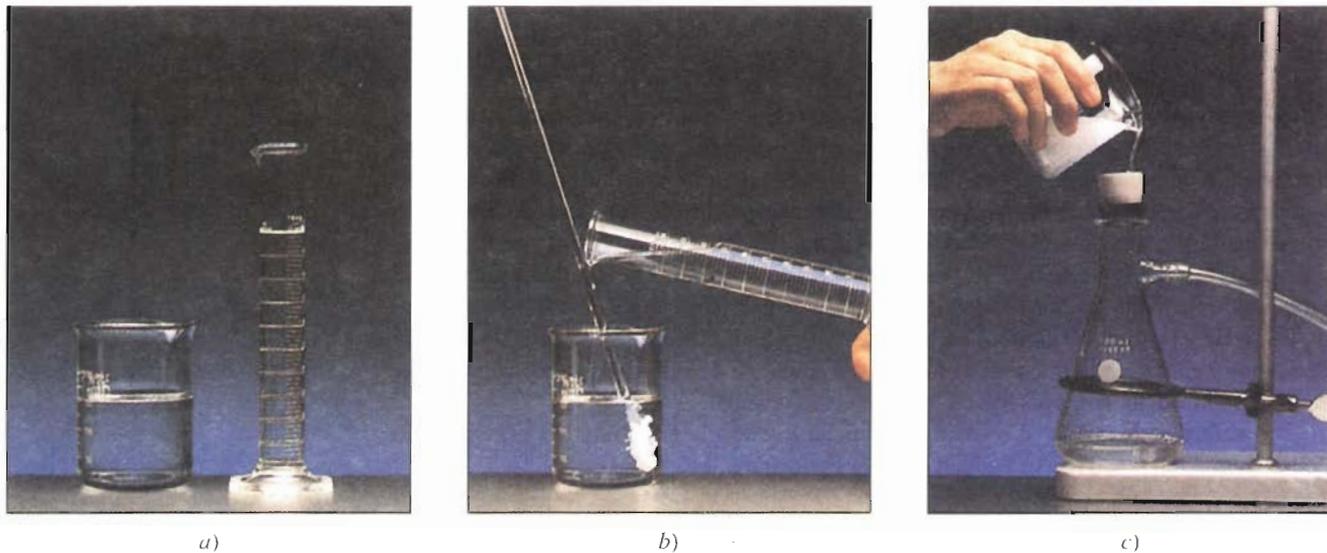
El precipitado es el cloruro de plata (véase tabla 4.2). Por ejemplo, si se quiere determinar *experimentalmente* el porcentaje en masa de Cl en una muestra de NaCl, primero se pesará con exactitud la muestra de NaCl y luego se disolverá en agua. A continuación se agrega suficiente disolución de AgNO_3 a la disolución de NaCl para precipitar, como AgCl, todos los iones Cl^- que se encuentren en la disolución. En este procedimiento, el NaCl es el reactivo limitante y el AgNO_3 es el reactivo en exceso. El precipitado de AgCl se separa de la disolución por filtración, se seca y se pesa. Con los datos de la masa de AgCl se puede calcular la masa de Cl, utilizando para ello el porcentaje en masa de Cl en el AgCl. Puesto que esta misma cantidad de Cl estaba presente en la muestra original de NaCl, se puede calcular el porcentaje en masa de Cl en el NaCl. En la figura 4.20 se muestra este procedimiento.

El análisis gravimétrico es una técnica muy exacta, ya que la masa de la muestra se puede medir con bastante exactitud. Sin embargo, este procedimiento sólo puede aplicarse en reacciones que llegan a completarse o tienen un rendimiento cercano al 100%. Así, si el AgCl fuera ligeramente soluble en lugar de ser insoluble, no sería posible eliminar todos los iones Cl^- de la disolución de NaCl y los cálculos subsecuentes serían erróneos.

El siguiente ejemplo muestra los cálculos implicados en un experimento gravimétrico.

Ejemplo 4.8 Una muestra de 0.5662 g de un compuesto iónico que contiene iones cloruro y un metal desconocido se disuelve en agua y se trata con un exceso de AgNO_3 . Si se forma un precipitado de AgCl que pesa 1.0882 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Cl en el compuesto original?

Razonamiento y solución Primero se determina la masa del Cl en el AgCl (que es, también la masa de Cl en el compuesto original debido a que todos los iones Cl^- se convierten en AgCl) de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3.10. Se multiplica la masa de AgCl por el porcentaje en masa de Cl en el AgCl:



a)

b)

c)

FIGURA 4.20 Etapas fundamentales del análisis gravimétrico. a) Una disolución que contiene una cantidad conocida de NaCl en un vaso de precipitados. b) Precipitación de AgCl al agregar una disolución de AgNO₃ por medio de una probeta. En esta reacción, el AgNO₃ es el reactivo en exceso y el NaCl es el reactivo limitante. c) La disolución que contiene el precipitado de AgCl se filtra a través de un crisol de disco sinterizado previamente pesado, que permite el paso del líquido (pero no del precipitado). El crisol se quita del aparato, se seca en una estufa y se pesa de nuevo. La diferencia entre esta masa y la del crisol vacío es la masa del precipitado de AgCl.

$$\begin{aligned} \text{masa de Cl} &= 1.0882 \text{ g AgCl} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143.4 \text{ g AgCl}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}}{1 \text{ mol AgCl}} \times \frac{35.45 \text{ g Cl}}{1 \text{ mol Cl}} \\ &= 0.2690 \text{ g Cl} \end{aligned}$$

A continuación se calcula el porcentaje en masa del Cl en la muestra desconocida

$$\begin{aligned} \% \text{ en masa de Cl} &= \frac{\text{masa de Cl}}{\text{masa de la muestra}} \times 100\% \\ &= \frac{0.2690 \text{ g}}{0.5662 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 47.51\% \end{aligned}$$

Problema similar: 4.74.

Comentario Para comparar, calcule el porcentaje en masa de Cl en el KCl.

Ejercicio Una muestra de 0.3220 g de un compuesto iónico que contiene el ion bromuro (Br⁻) se disuelve en agua y se trata con un exceso de AgNO₃. Si la masa del precipitado de AgBr formado es de 0.6964 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Br en el compuesto original?

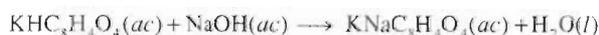
Observe que el análisis gravimétrico no establece totalmente la identidad de la sustancia desconocida. Así, en el ejemplo 4.8 no se sabe cuál es el catión. Sin embargo, conocer el porcentaje en masa de Cl ayuda bastante a limitar las posibilidades. Como no

hay dos compuestos que teniendo el mismo anión (o catión) tengan la misma composición porcentual en masa, la comparación del porcentaje en masa obtenido del análisis gravimétrico con la masa calculada a partir de una serie de compuestos conocidos revelará la identidad del compuesto desconocido.

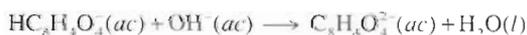
4.7 Valoraciones ácido-base

Los estudios cuantitativos de las reacciones de neutralización ácido-base se llevan a cabo en forma adecuada por medio de una técnica conocida como valoración. En una **valoración**, una disolución de concentración exactamente conocida, denominada **disolución patrón**, se agrega en forma gradual a otra disolución de concentración desconocida hasta que la reacción química entre las dos disoluciones se complete. Si se conoce el volumen de la disolución patrón y de la disolución desconocida que se utilizaron en la valoración, además de conocer la concentración de la disolución patrón, se puede calcular la concentración de la disolución desconocida.

El hidróxido de sodio es una de las bases más utilizadas en el laboratorio. Sin embargo, es difícil obtener el hidróxido de sodio sólido en forma pura porque tiende a absorber agua del aire y sus disoluciones reaccionan con dióxido de carbono. Por ello, una disolución de hidróxido debe ser *valorada* antes de utilizarse en un trabajo analítico preciso. Las disoluciones de hidróxido de sodio se pueden valorar al titularlas contra una disolución ácida de concentración exactamente conocida. El ácido que se elige con mayor frecuencia es un ácido monoprótico llamado ftalato ácido de potasio (KHF), cuya fórmula molecular es $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$. El KHF es un sólido blanco, soluble, que se consigue comercialmente en forma muy pura. La reacción entre el KHF y el hidróxido de sodio es



y la ecuación iónica neta es



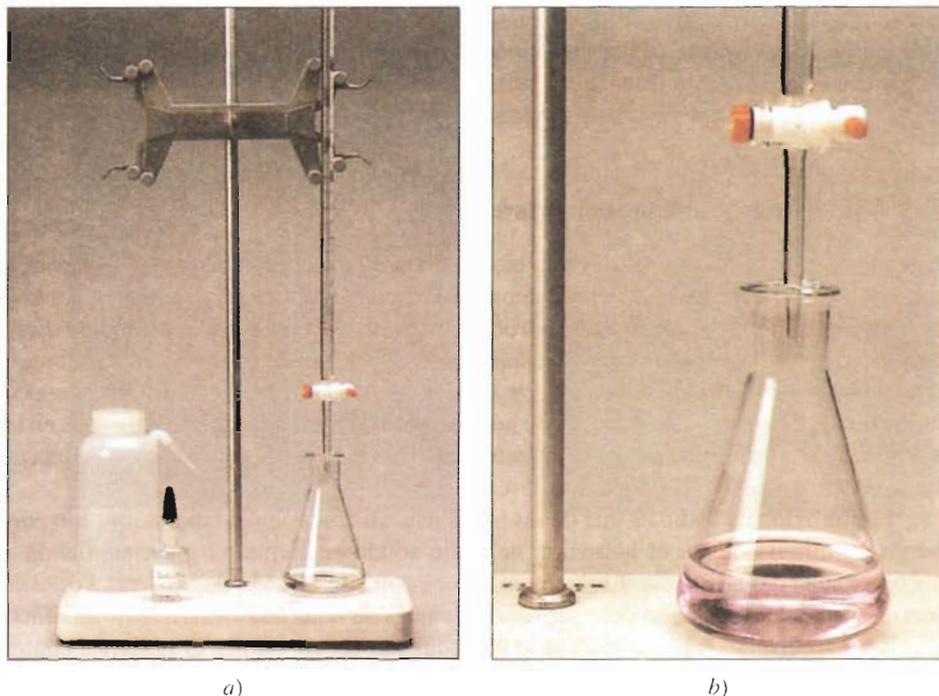
El procedimiento para la valoración se muestra en la figura 4.21. Primero se transfiere a un matraz Erlenmeyer una cantidad conocida de KHF y se le agrega algo de agua destilada para disolverlo. A continuación se le agrega cuidadosamente una disolución de NaOH contenida en una bureta hasta que se alcanza el **punto de equivalencia**, es decir, el punto en el cual el ácido ha reaccionado o neutralizado completamente a la base. El punto de equivalencia se detecta por un cambio brusco de color de un indicador que se ha añadido a la disolución del ácido. En las valoraciones ácido-base, los **indicadores** son sustancias que tienen colores muy distintos en medios ácido y básico. La fenolftaleína es un indicador muy utilizado que en medio ácido o neutro es incoloro pero adquiere un color rosa intenso en disoluciones básicas. En el punto de equivalencia, todo el KHF presente ha sido neutralizado por el NaOH añadido y la disolución sigue siendo incolora. Sin embargo, con una sola gota más de la disolución de NaOH de la bureta, la disolución de inmediato se torna de un color rosa intenso porque ahora es básica. En el ejemplo 4.9 se ilustra esta valoración.



Ftalato ácido de potasio.

Ejemplo 4.9 En un experimento de valoración, un estudiante encuentra que se necesitan 0.5468 g de KHF para neutralizar completamente 23.48 mL de una disolución de NaOH. ¿Cuál es la concentración (en molaridad) de la disolución de NaOH?

FIGURA 4.21 a) Aparato para realizar una valoración ácido-base. Una disolución de NaOH, contenida en la bureta, se agrega a una disolución de ftalato ácido de potasio (KHF) del matraz Erlenmeyer. b) Al llegar al punto de equivalencia se observa una tenue coloración rosa. El color se ha intensificado aquí con fines ilustrativos.



Razonamiento y solución A partir de la ecuación balanceada puede verse que 1 mol de KHF neutraliza 1 mol de NaOH. Por tanto, el número de moles que hay en 0.5468 g de KHF indica el número de moles de NaOH en 23.48 mL de la disolución. Con esta información puede calcularse el número de moles de NaOH en 1 000 mL o en un L de disolución y, por tanto, la molaridad.

Primero se calcula el número de moles de KHF utilizados en la valoración:

$$\begin{aligned} \text{moles de KHF} &= 0.5468 \text{ g KHF} \times \frac{1 \text{ mol KHF}}{204.2 \text{ g KHF}} \\ &= 2.678 \times 10^{-3} \text{ mol KHF} \end{aligned}$$

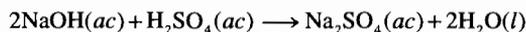
Como 1 mol de KHF \Leftrightarrow 1 mol de NaOH, debe haber 2.678×10^{-3} moles de NaOH en 23.48 mL de la disolución de NaOH. Por último, se calcula la molaridad de esta disolución como sigue:

$$\begin{aligned} \text{molaridad de la disolución de NaOH} &= \frac{2.678 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{23.48 \text{ mL soln}} \times \frac{1000 \text{ mL soln}}{1 \text{ L soln}} \\ &= 0.1141 \text{ M} \end{aligned}$$

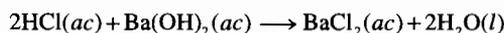
Problemas similares: 4.79, 4.80.

Ejercicio ¿Cuántos gramos de KHF se necesitan para neutralizar 18.64 mL de una disolución de NaOH 0.1004 M?

La reacción de neutralización entre NaOH y KHF es uno de los tipos más sencillos de reacciones ácido-base que se conocen. Suponga, sin embargo, que en lugar de KHF, se quisiera utilizar en la valoración un ácido diprótico, como el H_2SO_4 . La reacción se puede representar como



Como 2 moles de NaOH \approx 1 mol de H₂SO₄, se necesita el doble de NaOH para reaccionar completamente con el mismo volumen de una disolución de H₂SO₄ de la *misma* concentración molar que la disolución de KHF. Por otro lado, se necesitaría el doble de HCl para neutralizar una disolución de Ba(OH)₂ que tuviera la misma concentración y volumen que una disolución de NaOH, puesto que 1 mol de Ba(OH)₂ produce dos moles de iones OH⁻:



En los cálculos implicados en las valoraciones ácido-base, independientemente del ácido o de la base que participen en la reacción, se debe tomar en cuenta que el número total de moles de iones H⁺ que han reaccionado en el punto de equivalencia debe ser igual al número de moles totales de los iones OH⁻ que han reaccionado. El número de moles de un ácido en cierto volumen está dado por

$$\begin{aligned} \text{moles de ácido} &= \text{molaridad (mol/L)} \times \text{volumen (L)} \\ &= MV \end{aligned}$$

donde *M* es la molaridad y *V* el volumen en litros. Se puede escribir una expresión similar para una base.

En el siguiente ejemplo se muestra la valoración de una disolución de NaOH con un ácido diprótico.

Ejemplo 4.10 ¿Cuántos mL de una disolución de NaOH 0.610 *M* se necesitan para neutralizar completamente 20.0 mL de una disolución de H₂SO₄ 0.245 *M*? La ecuación para la reacción de neutralización se mostró anteriormente.

Razonamiento y solución Este problema es semejante al ejemplo 4.9, pero la estequiometría es diferente. Debido a que se proporciona tanto el volumen como la concentración de la disolución de H₂SO₄, se puede calcular el número de moles de H₂SO₄ consumidos en la reacción:

$$\begin{aligned} \text{moles de H}_2\text{SO}_4 &= \frac{0.245 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ L soln}}{1000 \text{ mL soln}} \times 20.0 \text{ mL soln} \\ &= 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

De la estequiometría se observa que 1 mol de H₂SO₄ \approx 2 moles de NaOH. Por tanto, el número de moles de NaOH que ha reaccionado debe ser $2 \times 4.90 \times 10^{-3}$ moles = 9.80×10^{-3} moles. De la definición de molaridad [véase ecuación (4.1)] se tiene que

$$\text{litros de soln} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{molaridad}}$$

o

$$\begin{aligned} \text{volumen de NaOH} &= \frac{9.80 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0.610 \text{ mol/L}} \\ &= 0.0161 \text{ L o } 16.1 \text{ mL} \end{aligned}$$

Problemas similares: 4.79, 4.80.

Ejercicio ¿Cuántos mililitros de una disolución de H₂SO₄ 1.28 *M* se requieren para neutralizar 60.2 mL de una disolución de KOH 0.427 *M*?

No existen tantos indicadores redox como los que hay para las reacciones ácido-base.

4.8 Valoraciones redox

Como se mencionó antes, en las reacciones redox se transfieren electrones, mientras que en las reacciones ácido-base se transfieren protones. Del mismo modo en que un ácido se puede valorar con una base, un agente oxidante se puede valorar con un agente reductor, utilizando un procedimiento semejante. Así, por ejemplo, se puede añadir con cuidado una disolución que contenga un agente oxidante a una disolución que contenga un agente reductor. El *punto de equivalencia* se alcanza cuando el agente reductor es completamente oxidado por el agente oxidante.

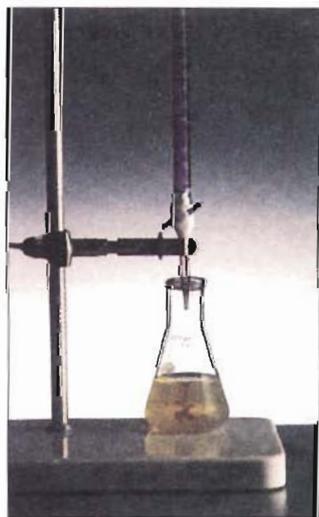
Igual que las valoraciones ácido-base, las valoraciones redox por lo general requieren de un indicador que tenga un cambio de color nítido. En presencia de una gran cantidad de agente reductor, el color del indicador es característico de su forma reducida. El indicador adopta el color que tiene en su forma oxidada cuando está presente en un medio oxidante. En el punto de equivalencia o cercano a éste, ocurrirá un cambio nítido del color del indicador al pasar de una forma a la otra, por lo que el punto de equivalencia se puede identificar fácilmente.

El dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y el permanganato de potasio (KMnO_4) son dos agentes oxidantes muy comunes. Como se muestra en la figura 4.22, los colores de los aniones dicromato y permanganato son muy diferentes de los colores que tienen las especies reducidas:



Por ello, estos agentes oxidantes se pueden utilizar por sí mismos como indicador *interno* en una valoración redox, ya que los colores de las formas oxidada y reducida son muy distintos.

Las valoraciones redox requieren del mismo tipo de cálculos (basados en el método del mol) que las neutralizaciones ácido-base. Sin embargo, la diferencia entre éstas radica en que las ecuaciones y la estequiometría tienden a ser más complejas en las reacciones redox. En el siguiente ejemplo se ilustra una valoración redox.



Añadición de una disolución de KMnO_4 de una bureta, a una disolución de FeSO_4 .

Ejemplo 4.11 Se necesita un volumen de 16.42 mL de una disolución de KMnO_4 0.1327 M para oxidar 20.00 mL de una disolución de FeSO_4 en medio ácido. ¿Cuál es la concentración de la disolución de FeSO_4 ? La ecuación iónica neta es



Razonamiento y solución El procedimiento para resolver la estequiometría de las reacciones redox es semejante al de las reacciones ácido-base. La referencia es la ecuación balanceada, a partir de la que se determina el número de moles del agente oxidante y el número de moles del agente reductor que reaccionan. Del volumen y la concentración de la disolución de KMnO_4 se calcula el número de moles de KMnO_4 que reaccionan, de la siguiente manera:

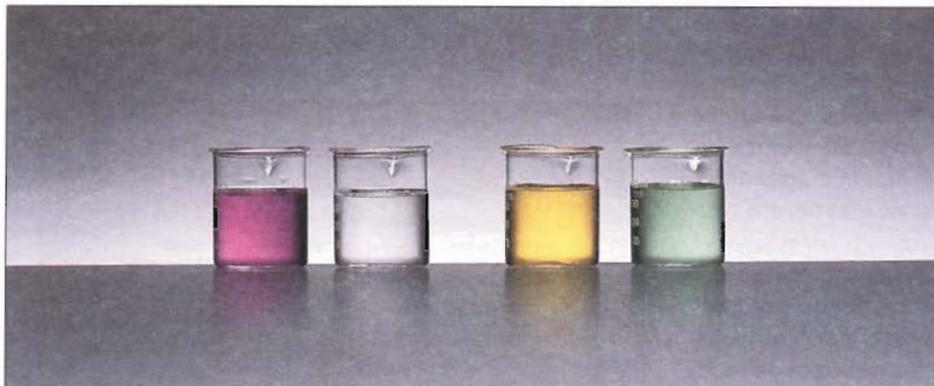


FIGURA 4.22 De izquierda a derecha: Disoluciones que contienen iones MnO_4^- , Mn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y Cr^{3+} .

$$\begin{aligned} \text{moles de KMnO}_4 &= 16.42 \text{ mL} \times \frac{0.1327 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ L soln}}{1000 \text{ mL soln}} \\ &= 2.179 \times 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4 \end{aligned}$$

De la ecuación se observa que 5 moles de $\text{Fe}^{2+} \approx 1$ mol de MnO_4^- . Por tanto, el número de moles de FeSO_4 oxidado es

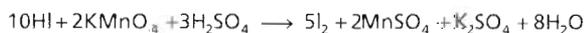
$$\begin{aligned} \text{moles FeSO}_4 &= 2.179 \times 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} \\ &= 1.090 \times 10^{-2} \text{ mol FeSO}_4 \end{aligned}$$

La concentración de la disolución de FeSO_4 , en moles de FeSO_4 por litro de disolución, es

$$\begin{aligned} [\text{FeSO}_4] &= \frac{1.090 \times 10^{-2} \text{ mol FeSO}_4}{20.00 \text{ mL soln}} \times \frac{1000 \text{ mL soln}}{1 \text{ L soln}} \\ &= 0.5450 \text{ M} \end{aligned}$$

Problemas similares: 4.83, 4.84.

Ejercicio ¿Cuántos mililitros de una disolución de HI 0.206 M se necesitan para reducir 22.5 mL de una disolución de KMnO_4 0.374 M, de acuerdo con la ecuación siguiente:



En la sección “La química en acción” de la página 140 se describe un proceso industrial en el que participan los tipos de reacciones que se analizaron en este capítulo.

La química en acción

Metal a partir del mar

El magnesio es un valioso metal ligero que se utiliza como material estructural y también en aleaciones, en baterías y en síntesis química. Aunque el magnesio es abundante en la corteza terrestre, es más barato "explotarlo" del agua de mar. El magnesio constituye el segundo catión más abundante del mar (después del sodio); hay alrededor de 1.3 g de magnesio por kilogramo de agua de mar. El proceso para obtener magnesio del agua de mar utiliza los tres tipos de reacciones que se estudiaron en este capítulo: de precipitación, ácido-base y redox.

En la primera etapa de recuperación del magnesio, la piedra caliza (CaCO_3) se calienta a temperaturas elevadas para formar cal viva u óxido de calcio (CaO):



Cuando el óxido de calcio se trata con agua de mar forma hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], un compuesto ligeramente soluble que se ioniza para formar iones Ca^{2+} y OH^- :



El exceso de iones hidróxido ocasiona que precipite el hidróxido de magnesio, un compuesto mucho menos soluble:

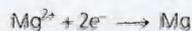


El hidróxido de magnesio sólido se filtra y se hace reaccionar con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio (MgCl_2):



El hidróxido de magnesio se obtiene del agua de mar en los depósitos construidos por la Dow Chemical Company, en Freeport, Texas.

Después de evaporar el agua, el cloruro de magnesio sólido se funde en una celda de acero. El cloruro de magnesio fundido contiene iones Mg^{2+} así como iones Cl^- . En un proceso denominado *electrólisis* se hace pasar una corriente eléctrica a través de la celda para reducir los iones Mg^{2+} y oxidar a los iones Cl^- . Las semirreacciones son:



La reacción global es



Ésta es la forma en que se produce el magnesio metálico. El cloro gaseoso generado se puede convertir en ácido clorhídrico y reciclarse en el proceso.

Ecuaciones clave

• molaridad (M) = $\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$ (4.1) Cálculo de molaridad

• $M_i V_i = M_f V_f$ (4.2) Dilución de una disolución

Resumen de hechos y conceptos

1. Las disoluciones acuosas conducen la electricidad si los solutos son electrólitos. Si éstos son no electrólitos, las disoluciones no conducen la electricidad.
2. Las tres categorías principales de reacciones químicas que se llevan a cabo en disolución acuosa son las reacciones de precipitación, las reacciones ácido-base y las reacciones de oxidación-reducción.
3. A partir de las reglas generales de solubilidad de compuestos iónicos, se puede predecir si se formará un precipitado en una reacción.

4. Los ácidos de Arrhenius se ionizan en agua para dar iones H^+ ; las bases de Arrhenius se ionizan en agua para dar iones OH^- . Los ácidos de Brønsted donan protones, las bases de Brønsted aceptan protones.
5. La reacción entre un ácido y una base se denomina neutralización.
6. En las reacciones redox, la oxidación y la reducción siempre ocurren en forma simultánea. La oxidación se caracteriza por la pérdida de electrones, la reducción por la ganancia de electrones.
7. Los números de oxidación facilitan el seguimiento de la distribución de carga y se asignan a todos los átomos presentes en un compuesto o ion de acuerdo con reglas específicas. La oxidación se define como un aumento en el número de oxidación; la reducción se define como una disminución en el número de oxidación.
8. Muchas reacciones redox se pueden clasificar en subtipos: de combinación, de descomposición, de desplazamiento o de dismutación.
9. La concentración de una disolución es la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolución. La molaridad expresa la concentración como el número de moles de soluto en 1 L de disolución.
10. Cuando se añade un disolvente a una disolución, proceso conocido como dilución, disminuye la concentración (molaridad) de la disolución sin que cambie el número total de moles de soluto presente en la disolución.
11. El análisis gravimétrico es una técnica que utiliza la medición de masa para determinar la identidad de un compuesto y/o la concentración de una disolución. Los experimentos gravimétricos con frecuencia implican reacciones de precipitación.
12. En una valoración ácido-base, se agrega gradualmente una disolución de concentración conocida (por ejemplo, una base) a una disolución de concentración desconocida (por ejemplo, un ácido) con el fin de determinar la concentración que no se conoce. El punto en el cual la reacción se ha completado en la titulación, se denomina punto de equivalencia.
13. Las valoraciones redox son semejantes a las valoraciones ácido-base. El punto en el cual se completa la reacción de oxidación-reducción se denomina punto de equivalencia.

Palabras clave

Ácido de Brønsted, p. 113	Disolución, p. 106	No electrólito, p. 106	Reacción de oxidación, p. 117
Ácido diprótico, p. 114	Disolución acuosa, p. 106	Número de oxidación, p. 118	Reacción de oxidación-reducción, p. 116
Ácido monoprótico, p. 113	Disolución patrón, p. 135	Precipitado, p. 108	Reacción de precipitación, p. 108
Ácido triprótico, p. 114	Disolvente, p. 106	Punto de equivalencia, p. 135	Reacción de reducción, p. 117
Agente oxidante, p. 117	Ecuación iónica, p. 110	Reacción de combinación, p. 121	Reacción redox, p. 116
Agente reductor, p. 117	Ecuación iónica neta, p. 110	Reacción de descomposición, p. 121	Reacción reversible, p. 108
Análisis cuantitativo, p. 132	Ecuación molecular, p. 109	Reacción de desplazamiento, p. 122	Sal, p. 115
Análisis gravimétrico, p. 133	Electrólito, p. 106	Reacción de desproporción, p. 127	Semirreacción, p. 117
Base de Brønsted, p. 113	Estado de oxidación, p. 118	Reacción de neutralización, p. 115	Serie de actividad, p. 124
Concentración de una disolución, p. 128	Hidratación, p. 107		Solubilidad, p. 108
Concentración molar, p. 128	Indicador, p. 135		Soluto, p. 106
Dilución, p. 131	Ion espectador, p. 110		Valoración, p. 135
	Ion hidronio, p. 113		
	Molaridad (M), p. 128		

Preguntas y problemas

Propiedades de las disoluciones acuosas

Preguntas de repaso

- 4.1 Defina soluto, disolvente y disolución, describiendo el proceso de disolución de un sólido en un líquido.

- 4.2 ¿Cuál es la diferencia entre un no electrólito y un electrólito? ¿En qué difiere un electrólito débil de uno fuerte?
- 4.3 Describa el proceso de hidratación. ¿Qué propiedades del agua permiten que sus moléculas interactúen con iones en una disolución?

- 4.4 ¿Cuál es la diferencia entre los siguientes símbolos de las ecuaciones químicas: \longrightarrow y \rightleftharpoons ?
- 4.5 El agua es un electrólito extremadamente débil, por lo que no puede conducir la electricidad. ¿Por qué es frecuente que se prevenga para no utilizar aparatos eléctricos cuando se tienen mojadas las manos?
- 4.6 El fluoruro de litio (LiF) es un electrólito fuerte. ¿Qué especies están presentes en el LiF(ac)?

Problemas

- 4.7 Identifique cada una de las siguientes sustancias como electrólito fuerte, electrólito débil o no electrólito: a) H_2O , b) KCl, c) HNO_3 , d) CH_3COOH , e) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
- 4.8 Identifique cada una de las siguientes sustancias como electrólito fuerte, electrólito débil o no electrólito: a) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, b) Ne, c) NH_3 , d) NaOH.
- 4.9 El flujo de corriente eléctrica a través de una disolución de un electrólito se debe únicamente al movimiento de a) electrones, b) cationes, c) aniones, d) cationes y aniones.
- 4.10 Prediga y explique cuál de los sistemas siguientes son conductores de electricidad: a) NaCl sólido, b) NaCl fundido, c) NaCl en disolución acuosa.
- 4.11 A usted se le da un compuesto X soluble en agua. Describa cómo podría determinar si este compuesto es un electrólito o un no electrólito. Si es un electrólito ¿cómo sabría si es fuerte o débil?
- 4.12 Explique por qué una disolución de HCl en benceno no conduce la electricidad, mientras que sí lo hace en agua.

Reacciones de precipitación

Preguntas de repaso

- 4.13 ¿Cuál es la diferencia entre una ecuación iónica y una ecuación molecular?
- 4.14 ¿Qué ventaja tiene escribir las ecuaciones iónicas netas?

Problemas

- 4.15 Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: a) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, b) $\text{Mn}(\text{OH})_2$, c) AgClO_3 , d) K_2S .
- 4.16 Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: a) CaCO_3 , b) ZnSO_4 , c) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, d) HgSO_4 , e) NH_4ClO_4 .
- 4.17 Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta para las reacciones siguientes:
 a) $2\text{AgNO}_3(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \longrightarrow$
 b) $\text{BaCl}_2(\text{ac}) + \text{ZnSO}_4(\text{ac}) \longrightarrow$
 c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{ac}) + \text{CaCl}_2(\text{ac}) \longrightarrow$
- 4.18 Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta para las reacciones siguientes:
 a) $\text{Na}_2\text{S}(\text{ac}) + \text{ZnCl}_2(\text{ac}) \longrightarrow$
 b) $2\text{K}_3\text{PO}_4(\text{ac}) + 3\text{Sr}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) \longrightarrow$
 c) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 2\text{NaOH}(\text{ac}) \longrightarrow$
- 4.19 ¿En cuál de los procesos siguientes es más factible que se efectúe una reacción de precipitación? a) Al mezclar una disolución de NaNO_3 con una disolución de CuSO_4 . b) Al mezclar una disolución de BaCl_2 con una disolución de K_2SO_4 . Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación.

- 4.20 Consulte la tabla 4.2 y sugiera un método por el cual se pueda separar a) K^+ de Ag^+ , b) Ag^+ de Pb^{2+} , c) NH_4^+ de Ca^{2+} , d) Ba^{2+} de Cu^{2+} . Suponga que todos los cationes están en disolución acuosa y el anión común es el ion nitrato.

Reacciones ácido-base

Preguntas de repaso

- 4.21 Enumere las propiedades generales de ácidos y bases.
- 4.22 Dé las definiciones de Arrhenius y de Brønsted de un ácido y de una base. ¿Por qué son de mayor utilidad las definiciones de Brønsted para describir las propiedades ácido-base?
- 4.23 Dé un ejemplo de un ácido monoprotico, un ácido diprotico y un ácido triprotico.
- 4.24 ¿Cuáles son las características de una reacción de neutralización ácido-base?
- 4.25 ¿Qué factores califican a un compuesto como una sal? Especifique ¿cuáles de los siguientes compuestos son sales: CH_4 , NaF, NaOH, CaO, BaSO_4 , HNO_3 , NH_3 , KBr?
- 4.26 Identifique los siguientes compuestos como ácido o base fuerte o débil: a) NH_3 , b) H_3PO_4 , c) LiOH, d) HCOOH (ácido fórmico), e) H_2SO_4 , f) HF, g) $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Problemas

- 4.27 Identifique cada una de las especies siguientes como un ácido o una base de Brønsted o como ambos: a) HI, b) CH_3COO^- , c) H_2PO_4^- , d) HSO_4^- .
- 4.28 Identifique cada una de las especies siguientes como un ácido o una base de Brønsted o como ambos: a) PO_4^{3-} , b) ClO_2^- , c) NH_4^+ , d) HCO_3^- .
- 4.29 Balancee las siguientes ecuaciones y escriba las ecuaciones iónicas y las ecuaciones iónicas netas correspondientes (cuando sea apropiado):
 a) $\text{HBr}(\text{ac}) + \text{NH}_3(\text{ac}) \longrightarrow$ (el HBr es un ácido fuerte)
 b) $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{ac}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac}) \longrightarrow$
 c) $\text{HClO}_4(\text{ac}) + \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow$
- 4.30 Balancee las siguientes ecuaciones y escriba las ecuaciones iónicas y las ecuaciones iónicas netas correspondientes (cuando sea apropiado):
 a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac}) + \text{KOH}(\text{ac}) \longrightarrow$
 b) $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac}) + \text{NaOH}(\text{ac}) \longrightarrow$
 c) $\text{HNO}_3(\text{ac}) + \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{ac}) \longrightarrow$

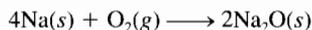
Reacciones de oxidación-reducción

Preguntas de repaso

- 4.31 Dé un ejemplo de una reacción redox de combinación, de descomposición y de desplazamiento.
- 4.32 Todas las reacciones de combustión son reacciones redox. ¿Es falso o verdadero? Explique.
- 4.33 ¿Qué es el número de oxidación? ¿Cómo se utiliza para identificar las reacciones redox? Explique por qué, con excepción de los compuestos iónicos, el número de oxidación no tiene un significado físico.
- 4.34 a) Sin consultar la figura 4.10, dé los números de oxidación de los metales alcalinos y alcalinotérreos en sus compuestos. b) Dé los números de oxidación máximos que pueden tener los elementos de los grupos 3A a 7A.

4.35 ¿Cómo está organizada la serie de actividad? ¿Cómo se utiliza para estudiar las reacciones redox?

4.36 Utilice la siguiente reacción para definir reacción redox, semirreacción, agente oxidante, agente reductor:

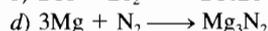
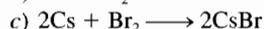
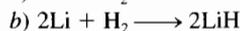
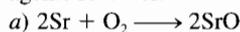


4.37 ¿Es posible tener una reacción en la cual hay la oxidación pero no reducción? Explique.

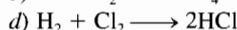
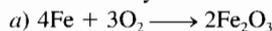
4.38 ¿Qué se requiere para que un elemento experimente reacciones de desproporción? Nombre cinco elementos comunes que sean factibles de participar en este tipo de reacciones.

Problemas

4.39 Para las reacciones redox completas que se muestran a continuación, i) divida cada reacción en sus semirreacciones; ii) identifique al agente oxidante; iii) identifique al agente reductor.



4.40 Para las reacciones redox completas que se muestran a continuación, escriba las semirreacciones e identifique los agentes oxidantes y reductores:



4.41 Ordene las siguientes especies en orden creciente del número de oxidación del átomo de azufre: a) H_2S , b) S_8 , c) H_2SO_4 , d) S^{2-} , e) HS^- , f) SO_2 , g) SO_3 .

4.42 El fósforo forma muchos oxiácidos. Indique el número de oxidación de este elemento en cada uno de los siguientes ácidos: a) HPO_3 , b) H_3PO_2 , c) H_3PO_3 , d) H_3PO_4 , e) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, f) $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

4.43 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas e iones: a) $\underline{\text{C}}\text{IF}$, b) $\text{I}\underline{\text{F}}_7$, c) $\underline{\text{C}}\text{H}_4$, d) $\underline{\text{C}}_2\text{H}_2$, e) $\underline{\text{C}}_2\text{H}_4$, f) $\text{K}_2\underline{\text{C}}\text{rO}_4$, g) $\text{K}_2\underline{\text{C}}\text{r}_2\text{O}_7$, h) $\text{K}\underline{\text{Mn}}\text{O}_4$, i) $\text{NaH}\underline{\text{C}}\text{O}_3$, j) $\underline{\text{Li}}_2$, k) $\text{Na}\underline{\text{I}}\text{O}_3$, l) $\text{K}\underline{\text{O}}_2$, m) $\text{P}\underline{\text{F}}_6^-$, n) $\text{K}\underline{\text{Au}}\text{Cl}_4$.

4.44 Dé el número de oxidación de las siguientes especies: H_2 , Se_8 , P_4 , O , U , As_4 , B_{12} .

4.45 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas e iones: a) $\underline{\text{C}}\text{S}_2\text{O}$, b) $\text{Ca}\underline{\text{I}}_2$, c) $\underline{\text{Al}}_2\text{O}_3$, d) $\text{H}_3\underline{\text{As}}\text{O}_3$, e) $\underline{\text{Ti}}\text{O}_2$, f) $\underline{\text{Mn}}\text{O}_4^{2-}$, g) $\underline{\text{Pt}}\text{Cl}_4^{2-}$, h) $\underline{\text{Pt}}\text{Cl}_6^{2-}$, i) $\underline{\text{Sn}}\text{F}_2$, j) $\underline{\text{Cl}}\text{F}_3$, k) $\underline{\text{Sb}}\text{F}_6^-$.

4.46 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas e iones: a) $\underline{\text{Mg}}_3\underline{\text{N}}_2$, b) $\text{Cs}\underline{\text{O}}_2$, c) $\text{Ca}\underline{\text{C}}_2$, d) $\underline{\text{C}}\text{O}_3^{2-}$, e) $\underline{\text{C}}_2\underline{\text{O}}_4^{2-}$, f) $\text{Zn}\underline{\text{O}}_2^{2-}$, g) $\text{Na}\underline{\text{B}}\text{H}_4$, h) $\underline{\text{W}}\text{O}_4^{2-}$.

4.47 El ácido nítrico es un agente oxidante fuerte. Deduzca cuál de las especies siguientes es la que tiene *menos* probabilidad de formarse cuando el ácido nítrico reacciona con un agente reductor fuerte como el zinc metálico; explique por qué: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , NH_4^+ .

4.48 ¿Cuáles de los metales siguientes pueden reaccionar con agua? a) Au , b) Li , c) Hg , d) Ca , e) Pt .

4.49 En los términos del número de oxidación, uno de los óxidos siguientes no reaccionaría con el oxígeno molecular: NO , N_2O , SO_2 , SO_3 , P_4O_6 . ¿Cuál es este óxido? ¿Por qué?

4.50 Prediga el resultado de las reacciones representadas por las siguientes ecuaciones utilizando la serie de actividad, y efectúe el balance de las ecuaciones.



4.51 Clasifique las siguientes reacciones redox:



4.52 Clasifique las siguientes reacciones redox:



Concentración de disoluciones

Preguntas de repaso

4.53 Escriba la ecuación para calcular la molaridad. ¿Por qué es ésta una unidad de concentración conveniente en química?

4.54 Describa los pasos implicados en la preparación de una disolución de concentración molar conocida utilizando un matraz volumétrico.

Problemas

4.55 Calcule la masa de KI , en gramos, que se requiere para preparar 5.00×10^2 mL de una disolución 2.80 M.

4.56 Describa cómo prepararía 250 mL de una disolución de NaNO_3 0.707 M.

4.57 ¿Cuántos moles de MgCl_2 están presentes en 60.0 mL de una disolución de MgCl_2 0.100 M?

4.58 ¿Cuántos gramos de KOH están presentes en 35.0 mL de una disolución 5.50 M?

4.59 Calcule la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones: a) 29.0 g de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en 545 mL de disolución, b) 15.4 g de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) en 74.0 mL de disolución, c) 9.00 g de cloruro de sodio (NaCl) en 86.4 mL de disolución.

4.60 Calcule la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones: a) 6.57 g de metanol (CH_3OH) en 1.50×10^2 mL de disolución, b) 10.4 g de cloruro de calcio (CaCl_2) en 2.20×10^2 mL de disolución, c) 7.82 g de naftaleno (C_{10}H_8) en 85.2 mL de disolución de benceno.

4.61 Calcule el volumen en mL de disolución requerida para tener lo siguiente: a) 2.14 g de cloruro de sodio a partir de una disolución 0.270 M, b) 4.30 g de etanol a partir de una disolución 1.50 M, c) 0.85 g de ácido acético (CH_3COOH) a partir de una disolución 0.30 M.

4.62 Determine los gramos de cada uno de los siguientes solutos que se necesitan para preparar 2.50×10^2 mL de una disolución 0.100 M de a) yoduro de cesio (CsI), b) ácido sulfúrico (H_2SO_4), c) carbonato de sodio (Na_2CO_3), d) dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), e) permanganato de potasio (KMnO_4).

Dilución de disoluciones

Preguntas de repaso

- 4.63 Describa los pasos básicos implicados en la dilución de una disolución de concentración conocida.
- 4.64 Escriba la ecuación que permite calcular la concentración de una disolución diluida. Asigne las unidades a todos los términos.

Problemas

- 4.65 Describa cómo se prepara 1.00 L de una disolución de HCl 0.646 M a partir de una disolución de HCl 2.00 M.
- 4.66 A 25.0 mL de una disolución de KNO₃ 0.866 M se le agrega agua hasta que el volumen de la disolución es de 500 mL exactos. ¿Cuál es la concentración de la disolución final?
- 4.67 ¿Cómo prepararía 60.0 mL de disolución de HNO₃ 0.200 M a partir de una disolución concentrada de HNO₃ 4.00 M?
- 4.68 Se tienen 505 mL de una disolución de HCl 0.125 M y se quiere diluir para hacerla exactamente 0.100 M. ¿Qué cantidad de agua debe añadirse?
- 4.69 Se mezclan 35.2 mL de una disolución de KMnO₄ 1.66 M con 16.7 mL de disolución de KMnO₄ 0.892 M. Calcule la concentración de la disolución final.
- 4.70 Se mezclan 46.2 mL de una disolución de nitrato de calcio [Ca(NO₃)₂] 0.568 M con 80.5 mL de disolución de nitrato de calcio 1.396 M. Calcule la concentración de la disolución final.

Análisis gravimétrico

Preguntas de repaso

- 4.71 Describa las etapas básicas de un análisis gravimétrico. ¿En qué forma ayuda este método a identificar un compuesto o a determinar su pureza si se conoce su fórmula?
- 4.72 En el análisis gravimétrico de los cloruros se debe utilizar agua destilada. ¿Por qué?

Problemas

- 4.73 Si se agregan 30.0 mL de una disolución de CaCl₂ 0.150 M a 15.0 mL de disolución de AgNO₃ 0.100 M, ¿cuál es la masa en gramos del precipitado de AgCl?
- 4.74 Una muestra de 0.6760 g de un compuesto desconocido, que contiene iones de bario (Ba²⁺), se disuelve en agua y se trata con un exceso de Na₂SO₄. Si la masa del precipitado de BaSO₄ formado es de 0.4105 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Ba en el compuesto original desconocido?
- 4.75 ¿Cuántos gramos de NaCl se necesitan para precipitar la mayor parte de los iones Ag⁺ de 2.50 × 10² mL de una disolución de AgNO₃ 0.0113 M? Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.
- 4.76 La concentración de iones Cu²⁺ en el agua (que también contiene iones sulfato) que descarga una cierta planta industrial, se determina agregando una disolución de sulfuro de sodio (Na₂S) en exceso a 0.800 L del agua. La ecuación molecular es



Escriba la ecuación iónica neta y calcule la concentración molar de Cu²⁺ en la muestra de agua si se formaron 0.0177 g de CuS sólido.

Valoraciones ácido-base

Preguntas de repaso

- 4.77 Describa las etapas básicas de una valoración ácido-base. ¿Por qué esta técnica es de gran valor práctico?
- 4.78 ¿Cómo funciona un indicador ácido-base?

Problemas

- 4.79 Calcule el volumen en mL de una disolución de NaOH 1.420 M requerido para valorar las disoluciones siguientes:
- 25.00 mL de una disolución de HCl 2.430 M
 - 25.00 mL de una disolución de H₂SO₄ 4.500 M
 - 25.00 mL de una disolución de H₃PO₄ 1.500 M
- 4.80 Qué volumen de una disolución de HCl 0.500 M se necesita para neutralizar por completo cada una de las disoluciones siguientes:
- 10.0 mL de una disolución de NaOH 0.300 M
 - 10.0 mL de una disolución de Ba(OH)₂ 0.200 M

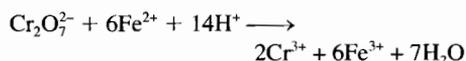
Valoraciones redox

Preguntas de repaso

- 4.81 ¿Cuáles son las semejanzas y las diferencias entre las valoraciones ácido-base y las valoraciones redox?
- 4.82 Explique por qué el permanganato de potasio (KMnO₄) y el dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) pueden funcionar como indicadores internos en las valoraciones redox.

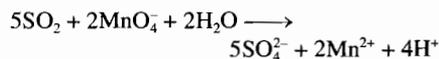
Problemas

- 4.83 El hierro(II) se puede oxidar por una disolución ácida de K₂Cr₂O₇ de acuerdo con la ecuación iónica neta:



Si se utilizan 26.0 mL de una disolución de K₂Cr₂O₇ 0.0250 M para valorar 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe²⁺, ¿cuál es la concentración molar del Fe²⁺?

- 4.84 El SO₂ presente en el aire es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida. Se puede determinar su concentración al valorarlo con una disolución patrón de permanganato de potasio, en la forma siguiente:



Calcular el número de gramos de SO₂ presentes en una muestra de aire si en la valoración se requieren 7.37 mL de una disolución de KMnO₄ 0.00800 M.

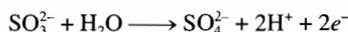
- 4.85 Una muestra de un mineral de hierro que pesa 0.2792 g se disolvió en una disolución de un ácido diluido; todo el Fe(II) se convirtió en iones Fe(III). La disolución requirió en la valoración 23.30 mL de una disolución de K₂Cr₂O₇ 0.0194 M. Calcule el porcentaje en masa de hierro en la muestra. (Sugerencia: Véase el problema 4.83 para la ecuación balanceada.)
- 4.86 La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se puede determinar adecuadamente al valorarla con

tra una disolución valorada de permanganato de potasio, en un medio ácido, de acuerdo con la ecuación siguiente:



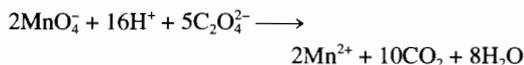
Si se requieren 36.44 mL de una disolución de KMnO_4 0.01652 *M* para oxidar completamente 25.00 mL de una disolución de H_2O_2 , calcule la molaridad de esta disolución.

- 4.87** El ion yodato, IO_3^- , oxida al ion SO_3^{2-} en disolución ácida. La semirreacción para la oxidación es



Una muestra de 100.0 mL de una disolución que contiene 1.390 g de KIO_3 , reacciona con 32.5 mL de disolución de Na_2SO_3 0.500 *M*. ¿Cuál es el estado de oxidación final del yodo después de que la reacción ha ocurrido?

- 4.88** El ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) está presente en muchas plantas y vegetales. Si se requieren 24.0 mL de una disolución 0.0100 *M* de KMnO_4 para valorar 1.00 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ hasta el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en la muestra? La ecuación iónica neta es:



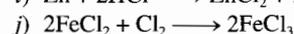
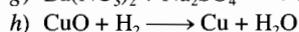
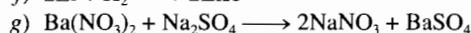
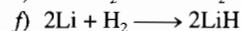
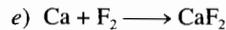
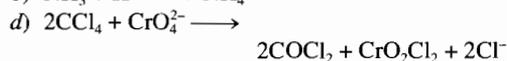
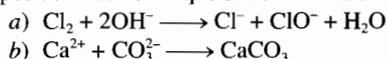
- 4.89** Un volumen de 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} se valora con 23.0 mL de KMnO_4 0.0200 *M* (en ácido sulfúrico diluido). Como resultado, todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+} . A continuación se trata la disolución con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+} . Por último, la solución que contiene sólo iones Fe^{2+} requiere de 40.0 mL de la misma disolución de KMnO_4 para oxidar los iones a Fe^{3+} . Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original. La ecuación iónica neta es



- 4.90** El oxalato de calcio (CaC_2O_4) es insoluble en agua. Por esta razón, se puede usar para determinar la cantidad de iones Ca^{2+} presentes en los líquidos como la sangre. El oxalato de calcio aislado de la sangre se disuelve en ácido y se valora con una disolución patrón de KMnO_4 , como se muestra en el problema 4.88. En una prueba se encontró que el oxalato obtenido de una muestra de 10.0 mL de sangre, consumió 24.2 mL de disolución de KMnO_4 9.56×10^{-4} *M*. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

Problemas adicionales

- 4.91** Clasifique las siguientes reacciones de acuerdo con los tipos de reacciones que se estudiaron en este capítulo:



- 4.92** El oxígeno (O_2) y el dióxido de carbono (CO_2) son gases incoloros e inodoros. Sugiera dos pruebas químicas que permitan distinguir entre estos dos gases.
- 4.93** ¿Cuáles de las siguientes disoluciones acuosas se esperaría que condujeran mejor la electricidad a 25°C? Explique las respuestas.
 a) NaCl 0.20 *M*
 b) CH_3COOH 0.60 *M*
 c) HCl 0.25 *M*
 d) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0.20 *M*
- 4.94** Una muestra de 5.00×10^2 mL de una disolución de HCl 2.00 *M* se trata con 4.47 g de magnesio. Calcule la concentración de la disolución del ácido después de que todo el metal ha reaccionado. Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.
- 4.95** Calcule el volumen de una disolución de CuSO_4 0.156 *M* que reaccionaría con 7.89 g de zinc.
- 4.96** El carbonato de sodio (Na_2CO_3) se puede obtener en forma muy pura, por lo que se puede usar para valorar disoluciones de ácidos. ¿Cuál es la molaridad de una disolución de HCl si se requieren 28.3 mL de esta disolución para reaccionar con 0.256 g de Na_2CO_3 ?
- 4.97** Una muestra de 3.664 g de un ácido monoprótico se disolvió en agua. Se consumieron 20.27 mL de una disolución de NaOH 0.1578 *M* para neutralizar el ácido. Calcule la masa molar del ácido.
- 4.98** El ácido acético (CH_3COOH) es un ingrediente importante del vinagre. Una muestra de 50.0 mL de un vinagre comercial se valoró con una disolución de NaOH 1.00 *M*. ¿Cuál es la concentración molar (*M*) del ácido en el vinagre si se necesitaron 5.75 mL de la base para la valoración?
- 4.99** 15.00 mL de una disolución de nitrato de potasio (KNO_3) se diluyeron a 125.0 mL; posteriormente 25.00 mL de esta disolución se diluyeron a un volumen de 1.000×10^3 mL. La concentración de la disolución final es de 0.00383 *M*. Calcule la concentración de la disolución original.
- 4.100** Cuando se colocaron 2.50 g de una barra de zinc en una disolución de AgNO_3 , se formó plata metálica en la superficie de la barra. Después de cierto tiempo, la barra se sacó de la disolución, se secó y se pesó. Si la masa de la barra fue de 3.37 g, calcule la masa de Ag y Zn metálicos presentes.
- 4.101** Calcule la masa del precipitado que se forma al mezclar 2.27 L de una disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.0820 *M* con 3.06 L de Na_2SO_4 0.0664 *M*.
- 4.102** Calcule la concentración del ácido (o base) remanente en la disolución cuando se agregan 10.7 mL de HNO_3 0.211 *M* a 16.3 mL de NaOH 0.258 *M*.
- 4.103** La leche de magnesia es una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] que se utiliza para tratar la indigestión ácida. Calcule el volumen de una disolución de

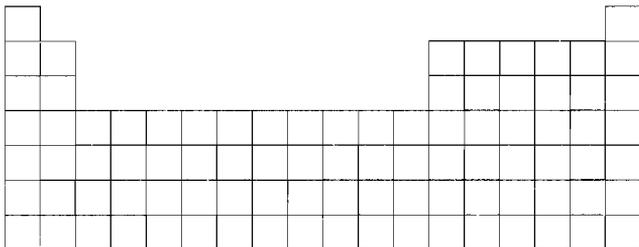
HCl 0.035 *M* (una concentración típica de ácido en la parte superior del estómago) necesario para que reaccione con dos cucharadas (aproximadamente 10 mL) de leche de magnesia [0.080 g de Mg(OH)₂/mL].

- 4.104** Una muestra de 1.00 g de un metal X (que se sabe que forma iones X²⁺) se agregó a 0.100 litros de H₂SO₄ 0.500 *M*. Una vez que reaccionó todo el metal, el ácido remanente requirió 0.0334 L de disolución de NaOH 0.500 *M* para la neutralización. Calcule la masa molar del metal e identifique a este elemento.
- 4.105** Una definición cuantitativa de solubilidad es el número de gramos de un soluto que se disolverá en un volumen dado de agua a una temperatura específica. Describa un experimento que permita determinar la solubilidad de un compuesto soluble.
- 4.106** Se mezclan 60.0 mL de una disolución de glucosa (C₆H₁₂O₆) 0.513 *M* con 120.0 mL de una disolución de glucosa 2.33 *M*. ¿Cuál es la concentración de la disolución final? Suponga que los volúmenes son aditivos.
- 4.107** Un compuesto iónico X sólo es ligeramente soluble en agua. ¿Qué prueba emplearía para demostrar que el compuesto realmente se disuelve en agua hasta cierto grado?
- 4.108** A un estudiante se le da una muestra que puede ser sulfato de hierro(II) o sulfato de hierro(III). Sugiera un procedimiento químico para identificar el compuesto. (Ambos compuestos de hierro son solubles en agua.)
- 4.109** A usted se le da un líquido incoloro. Describa tres pruebas químicas que podría llevar a cabo para demostrar que el líquido es agua.
- 4.110** Utilizando el aparato que se muestra en la figura 4.1, un estudiante encontró que una disolución de ácido sulfúrico ocasionó que el foco se encendiera intensamente. Sin embargo, después de añadir una cierta cantidad de una disolución de hidróxido de bario [Ba(OH)₂], la luz del foco empezó a disminuir a pesar de que el Ba(OH)₂ también es un electrólito fuerte. Explique lo que ocurrió.
- 4.111** A usted se le da un compuesto soluble de fórmula molecular desconocida. *a*) Describa tres pruebas que puedan demostrar que el compuesto es un ácido. *b*) Una vez que haya demostrado que el compuesto es un ácido, describa cómo podría determinar su masa molar utilizando una disolución de NaOH de concentración conocida. (Suponga que el ácido es monoprótico.) *c*) ¿Cómo sabría si el ácido es fuerte o débil? Para poder llevar a cabo el experimento, a usted se le proporciona una muestra de NaCl y un aparato como el que se muestra en la figura 4.1.
- 4.112** A usted se le proporcionan dos soluciones incoloras, una de ellas contiene NaCl y la otra contiene sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁). Sugiera una prueba química y una física que le pudiera ayudar a distinguir entre estas dos disoluciones.
- 4.113** La concentración de iones plomo (Pb²⁺) en una muestra de agua contaminada, que también contiene iones nitrato (NO₃⁻), se determina al añadir sulfato de sodio sólido (Na₂SO₄) a 500 mL exactos del agua. *a*) Escriba la ecuación iónica neta y la ecuación molecular de la reacción. *b*) Calcule la concentración molar de Pb²⁺ si se hubieran requerido 0.00450 g de Na₂SO₄ para precipitar por completo los iones Pb²⁺ en forma de PbSO₄.
- 4.114** El ácido clorhídrico no es un agente oxidante en el sentido en el que lo son los ácidos nítrico y sulfúrico. Explique por qué el ion cloruro no es un agente oxidante fuerte como son los iones SO₄²⁻ y NO₃⁻.
- 4.115** Explique cómo se prepararía yoduro de potasio (KI) por medio de *a*) una reacción ácido-base y *b*) una reacción entre un ácido y un carbonato.
- 4.116** El sodio reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso. ¿Por qué no se utiliza esta reacción en la preparación de hidrógeno en el laboratorio?
- 4.117** Describa cómo prepararía los siguientes compuestos: *a*) Mg(OH)₂, *b*) AgI, *c*) Ba₃(PO₄)₂.
- 4.118** Alguien derrama ácido sulfúrico concentrado en el piso de un laboratorio de química. Para neutralizar el ácido, ¿sería preferible añadir una solución de NaOH concentrada o rociar bicarbonato de sodio sólido? Explique su elección e indique las bases químicas de las medidas tomadas.
- 4.119** Describa cómo separaría en cada caso los cationes o aniones de una disolución acuosa: *a*) NaNO₃ y Ba(NO₃)₂, *b*) Mg(NO₃)₂ y KNO₃, *c*) KBr y KNO₃, *d*) K₃PO₄ y KNO₃, *e*) Na₂CO₃ y NaNO₃.
- 4.120** Los siguientes son compuestos caseros comunes: sal de mesa (NaCl), azúcar de mesa (sacarosa), vinagre (contiene ácido acético), polvo para hornear (NaHCO₃), sosa de lavado (Na₂CO₃ · 10H₂O), ácido bórico (H₃BO₃, utilizado en el lavado de ojos), sal de epsom (MgSO₄ · 7H₂O), hidróxido de sodio (usado para destapar el drenaje), amoníaco, leche de magnesia [Mg(OH)₂] y carbonato de calcio. Con base en lo que ha aprendido en este capítulo, describa las pruebas que le permitirían identificar a cada uno de estos compuestos.
- 4.121** Los sulfitos (compuestos que contienen iones SO₃²⁻) se utilizan como conservadores en las frutas secas y vegetales y en la fabricación del vino. En un experimento llevado a cabo para demostrar la presencia de sulfito en la fruta, una estudiante dejó remojando varios albaricoques secos en agua durante toda la noche. Después filtró la disolución para eliminar todas las partículas sólidas. Posteriormente, trató la disolución con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para oxidar los iones sulfito a iones sulfato. Por último, precipitó los iones sulfato por tratamiento de la disolución con unas gotas de disolución de cloruro de bario (BaCl₂). Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los pasos descritos.
- 4.122** Una muestra de 0.8870 g de una mezcla de NaCl y KCl se disolvió en agua; la disolución se trató con un exceso de AgNO₃ para formar 1.913 g de AgCl. Calcule el porcentaje en masa de cada compuesto en la mezcla.
- 4.123** El cloro forma varios óxidos con los siguientes números de oxidación: +1, +3, +4, +6 y +7. Escriba una fórmula para cada uno de estos compuestos.
- 4.124** Una aplicación útil del ácido oxálico consiste en eliminar la herrumbre (Fe₂O₃) de las argollas de la bañera, de acuerdo con la reacción
- $$\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 6\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(ac) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}(ac) + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+(ac)$$
- Calcule el número de gramos de herrumbre que se puede remover con 5.00×10^2 mL de una disolución de ácido oxálico 0.100 *M*.

- 4.125** El ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$) es un ácido mono-prótico comúnmente conocido como “aspirina”. Una tableta típica de aspirina contiene, sin embargo, sólo una pequeña cantidad del ácido. En un experimento, una tableta se trituró y se disolvió en agua para determinar su composición. Se gastaron 12.25 mL de una disolución de NaOH 0.1466 M para neutralizar la disolución. Calcule el número de granos de aspirina en la tableta. (Un grano = 0.0648 g.)
- 4.126** Se disolvió en agua una mezcla de 0.9157 g de $CaBr_2$ y NaBr, se añadió $AgNO_3$ a la disolución para formar un precipitado de AgBr. Si la masa del precipitado es de 1.6930 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de NaBr en la muestra original?
- 4.127** El siguiente experimento de “ciclo de cobre” se lleva a cabo en algunos laboratorios de química. La serie de reacciones inicia con cobre y termina con cobre metálico. Los pasos son los siguientes: 1) Una pieza de alambre de cobre de masa conocida se deja reaccionar con ácido nítrico concentrado [los productos son nitrato de cobre(II), dióxido de nitrógeno y agua]. 2) El nitrato de cobre(II) se trata con una disolución de hidróxido de sodio para formar el precipitado de hidróxido de cobre(II). 3) El hidróxido de cobre(II) se descompone por calentamiento para formar óxido de cobre(II). 4) Este óxido se hace reaccionar con ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de cobre(II). 5) El sulfato de cobre(II) se trata con un exceso de zinc metálico para formar cobre metálico. 6) El zinc metálico remanente se elimina por tratamiento con HCl y el cobre metálico se filtra, seca y pesa. *a)* Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los pasos y clasifique las reacciones. *b)* Suponiendo que un estudiante empezó con 65.6 g de cobre, calcule el rendimiento teórico en cada etapa. *c)* Considerando la naturaleza de las etapas, diga por qué es posible recuperar la mayor parte del cobre usado al inicio.
- 4.128** Una muestra de 325 mL de una disolución contiene 25.3 g de $CaCl_2$. *a)* Calcule la concentración molar de Cl^- en la disolución. *b)* ¿Cuántos gramos de Cl^- hay en 0.100 L de la disolución?
- 4.129** Los halogenuros de hidrógeno (HF, HCl, HBr, y HI) son compuestos muy reactivos que tienen muchas aplicaciones en la industria y en el laboratorio. *a)* En el laboratorio, el HF y el HCl se pueden obtener al hacer reaccionar CaF_2 y NaCl con ácido sulfúrico concentrado. Escriba las ecuaciones adecuadas para las reacciones. (*Sugerencia:* Éstas no son reacciones redox.) *b)* ¿Por qué no se pueden preparar HBr y HI haciendo reaccionar NaBr y NaI con ácido sulfúrico concentrado? (*Sugerencia:* El H_2SO_4 es un agente oxidante más fuerte que el Br_2 y el I_2 .) *c)* El HBr se puede preparar haciendo reaccionar tribromuro de fósforo (PBr_3) con agua. Escriba la ecuación de esta reacción.
- 4.130** Con referencia a la sección La química en acción de la página 140, conteste las siguientes preguntas: *a)* Identifique los procesos de precipitación, ácido-base y redox. *b)* En lugar de óxido de calcio, ¿por qué no se agrega simplemente hidróxido de sodio al agua de mar para precipitar el hidróxido de magnesio? *c)* Algunas veces un mineral llamado dolomita (una mezcla de $CaCO_3$ y $MgCO_3$) sustituye a la piedra caliza para precipitar el hidróxido de magnesio ¿Qué ventaja tiene usar dolomita?
- 4.131** El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un reactivo industrial importante que se utiliza en fertilizantes, detergentes y en la industria alimenticia. Se produce por dos métodos distintos. En el *método del horno eléctrico*, el fósforo elemental (P_4) se quema en aire para formar P_4O_{10} , que se hace reaccionar con agua para formar H_3PO_4 . En el *proceso húmedo*, la roca fosfórica [$Ca_3(PO_4)_2$] se hace reaccionar con ácido sulfúrico para formar H_3PO_4 (y HF y $CaSO_4$). Escriba las ecuaciones para estos procesos y clasifique cada etapa como reacción de precipitación, ácido-base o redox.
- 4.132** El nitrato de amonio (NH_4NO_3) es uno de los fertilizantes nitrogenados más importantes. Se puede determinar su pureza al valorar una disolución de NH_4NO_3 con una disolución patrón de NaOH. En un experimento, una muestra de 0.2041 g de NH_4NO_3 preparado industrialmente, requirió 24.42 mL de disolución de NaOH 0.1023 M para la neutralización. *a)* Escriba la ecuación iónica neta para la reacción. *b)* ¿Cuál es el porcentaje de pureza de la muestra?
- 4.133** ¿La siguiente es una reacción redox? Explique.
- $$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$$
- 4.134** ¿Cuál es el número de oxidación del O en el HFO?
- 4.135** Utilice modelos moleculares como los de las figuras 4.7 y 4.8 para representar las siguientes reacciones ácido-base:
- a)* $OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2H_2O$
b) $NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2NH_3$
- Identifique el ácido y la base de Brønsted en cada caso.
- 4.136** El alcohol contenido en una muestra de 10.0 g de sangre de un conductor, necesitó 4.23 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.07654 M para su valoración. ¿Podría la policía procesar al individuo por conducir ebrio? (*Sugerencia:* Véase sección La química en acción de la página 129.)
- 4.137** Al almacenarse, el ácido nítrico concentrado gradualmente se vuelve amarillento. Explique por qué sucede. (*Sugerencia:* El ácido nítrico se descompone lentamente. El dióxido de nitrógeno es un gas colorido.)
- 4.138** Describa la preparación de los siguientes gases en el laboratorio: *a)* hidrógeno, *b)* oxígeno, *c)* dióxido de carbono y *d)* nitrógeno. Indique el estado físico de los reactivos y productos en cada caso. [*Sugerencia:* El nitrógeno se puede obtener al calentar nitrato de amonio (NH_4NO_3).]
- 4.139** Dé una explicación química para cada una de las siguientes situaciones: *a)* Cuando se agrega calcio metálico a una disolución de ácido sulfúrico se genera hidrógeno gaseoso. Varios minutos después, la reacción se hace más lenta y finalmente se detiene aun cuando ninguno de los reactivos se haya consumido. Explique a qué se debe esto. *b)* En la serie de actividad, el aluminio está por arriba del hidrógeno y, sin embargo, el metal no parece reaccionar con vapor de agua y ácido clorhídrico. ¿Por qué? *c)* El sodio y el potasio están situados por arriba del cobre en la serie de actividad. Explique por qué los iones Cu^{2+} presentes en una disolución de $CuSO_4$ no se convierten en cobre metálico al agregar estos metales. *d)* Un metal M reacciona lentamente con vapor de agua. No se observa cambio alguno cuando se coloca en una disolución de sulfato de hierro(II) de color verde pálido. ¿En qué posición de la serie de actividad debe colocarse el metal M? *e)* Antes de que el aluminio metálico se obtuviera por electrólisis, se producía por reducción de

su cloruro (AlCl_3) con un metal activo. ¿Qué metales se usarían para producir aluminio de esta manera?

- 4.140** Consulte la figura 4.18 y explique por qué se debe disolver un sólido completamente antes de llevar la disolución hasta el volumen deseado.
- 4.141** Utilice el siguiente esquema de la tabla periódica e indique el nombre y la posición de dos metales que sean capaces de *a*) desplazar al hidrógeno del agua fría, *b*) desplazar al hidrógeno del vapor de agua, *c*) desplazar al hidrógeno de un ácido. También indique dos metales que no reaccionen con vapor de agua ni con ácido.

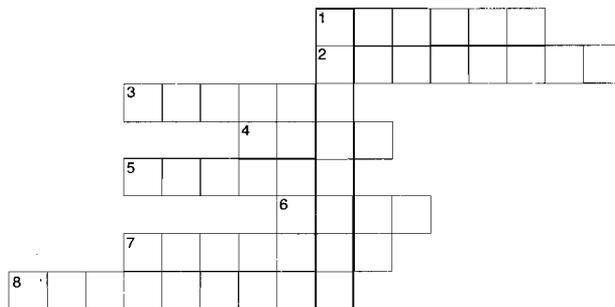


- 4.142** ¿Puede clasificarse la siguiente reacción de descomposición como una reacción ácido-base? Explique por qué.



- 4.143** Crucigrama de los metales y la serie de actividad.*
- 1) Desplaza a la plata pero no al plomo.
 - 2) Metal simbólico en muchas versiones de la serie de actividad.
 - 3) Metal no reactivo, una de sus sales se utiliza en la prueba de cloruros.
 - 4) Metal de transición más abundante en la corteza terres-

tre. 5) Este metal forma un nitrato difícil de descomponer. 6) Metal utilizado en la protección de sacrificio de la corrosión del hierro. 7) Primer miembro de los elementos del Grupo 1A. 8) Este metal no reacciona con agua, pero sí con ácidos. (Tomado de *Metals and the reactivity series*, InfoChem, 23 de septiembre de 1993. Impreso con autorización de *Education in Chemistry*.)



Respuestas a los ejercicios

4.1 *a*) Insoluble, *b*) insoluble, *c*) soluble. **4.2** $\text{Al}^{3+}(ac) + 3\text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(s)$. **4.3** *a*) Base de Brønsted. *b*) Ácido de Brønsted. **4.4** *a*) P: +3, F: -1; *b*) Mn: +7, O: -2. **4.5** *a*) Reacción de desplazamiento de hidrógeno, *b*) reacción de combinación, *c*) reacción de desproporción, *d*) reacción de desplazamiento de metal. **4.6** 0.452 M. **4.7** Diluya 34.2 mL de la solución concentrada hasta 200 mL. **4.8** 92.02%. **4.9** 0.3822 g. **4.10** 10.0 mL. **4.11** 204 mL.

* *N. de la T.* El crucigrama debe resolverse con los nombres de los elementos en inglés.