Práctica. Calcular el número de oxidación de (a) S en el Na_2SO_4, (b) As en el K_3AsO_4, (c) C en $CaCO_3$.

Respuestas: (a) S = + 6 (b) As = + 5 (c) C = + 4

Los números de oxidación en un ion poliatómico se calculan del mismo modo, recordando que en un ion poliatómico la suma de los números de oxidación debe ser igual a la carga del ion, en lugar de ser igual a cero.

Ejemplo 3. Calcular el número de oxidación del manganeso en el ion permanganato, MnO_4^-.

$$MnO_4^-$$

Paso 1 -2
Paso 2 (-2)
Paso 3 Mn + (8) = -1
Mn = + 7 (número de oxidación del manganeso)

Ejemplo 4. Calcular el número de oxidación del carbono en el ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$

$$C_2O_4^{2-}$$

Paso 1 -2
Paso 2 (-2)4
Paso 3 2C + (-8) = -2
2C = + 6
C = + 3 (número de oxidación del C)

Práctica. Calcular los números de oxidación de (a) el N en el ion NH_4^+. (b) el Cr en el ion $Cr_2O_7^{2-}$, (c) el P en el ion PO_4^{3-}

Respuestas (a) N = - 3, (b) Cr = + 6, (c) P = + 5

(**Nota**: H es + 1 en (a) aun cuando está en segundo lugar en la fórmula . N no es un metal.)

Hein, M., "Química", Grupo Editorial Iberoamérica, 1992

UNIDAD VI

LECTURAS COMPLEMENTARIAS

Reacciones químicas. Cambios químicos en la materia

LC 6.1 Evidencias de que existe una reacción química

¿Cómo saber cuándo se ha producido una reacción química?. Es decir, ¿qué indicios permiten detectar que se efectúa un cambio químico?. En general, se observa que las reacciones químicas suelen producir indicios visuales. El acero cambia de un material liso y brillante a una sustancia color café rojizo que se desmenuza con facilidad al oxidarse; el cabello cambia de color al decolorarlo. El nylon sólido se forma cuando dos soluciones líquidas entran en contacto; cuando el gas natural reacciona con oxígeno aparece una flama azul. Por tanto, las reacciones químicas con frecuencia produen indicios visuales: un cambio de color, formación de un sólido, aparición de burbujas, una flama, etc. Sin embargo, no todas las reacciones son visibles. En ocasiones el único indicio de que se produce una reacción es un cambio de temperatura al desprenderse o absorberse calor.

En la tabla 6.1, se resumen algunos indicios comunes de producción de reacciones químicas y algunos ejemplos de reacciones en las que se observan estos indicios son los siguientes:

Cuando se añade ácido clorhídrico incoloro a una solución roja de nitrato de cobalto (II), la solución se hace azúl, lo que indica que se ha producido una reacción química. Se forma un sólido cuando se añade una solución de dicromato de sodio a otra de nitrato de plomo. Se forman burbujas de hidrógeno gaseoso cuando el calcio metálico reacciona con agua. El metano gaseoso reacciona con oxígeno para producir una flama en un mechero Bunsen.

Tabla 6.1 Algunos indicios de que se ha producido una reacción química.

1. Se produce algún cambio de color
2. Se forma un sólido
3. Se forman burbujas
4. Se produce calor, flama o ambos, o se absorbe calor.

Zumdahl, S.S., "Fundamentos de Química", Mc Graw Hill, 1992.

LC 6.2 Predicción de reacciones

La reactividad química relativa de los elementos nos ayuda a predecir si las reacciones se llevan a cabo o no. La diferencia en la reactividad de los metales se puede relacionar con la facilidad con la cual estos elementos pierden sus electrones de valencia y, por lo tanto, con su posición en la tabla periódica. Se ha encontrado que en un grupo de la tabla periódica la reactividad de los elementos incrementa hacia abajo.

De esta forma, el calcio es más activo que el magnesio y el potasio más activo que el sodio ya que el calcio y el potasio pierden electrones con mayor facilidad que el mgnesio y el sodio, respectivamente.

Efectuando reacciones entre elementos para comparar su reactividad se elaboró una secuencia del orden de actividad de los elementos y de esta forma se establecieron las series de actividad de los metales y de los halógenos.

Las series de actividad de metales enlista los metales en orden descendente de reactividad. Un metal reemplazará en un compuesto a otro metal que se encuentre por debajo de él en la serie de actividad. Por ejemplo, el litio reemplazará al sodio y al calcio.

Un no metal pude también reemplazar a otro no metal de un compuesto. Este tipo de rección es usualmente limitado a los halógenos (F_2,Cl_2, Br_2 yI_2). El Flúor reemplaza a cualquier otro halógeno de la serie porque encabeza la lista. Las tablas 6.2 y 6.3 presentan las series de actividad de metales y no-metales, respectivamente.

Los principios que se sigan en el uso de la serie de actividad son:

1. La reactividad de los metales en la lista disminuye de la parte superior hacia abajo.

2. Un metal libre puede desplazar el ion de un segndo metal de su solución, siempre que el metal libre se encuentre arriba del segundo metal en la serie de actividad.

3. Los metales libres arriba del hidrógeno reaccionan con los ácidos no oxidantes en solución y liberan hidrógeno gaseoso.

Tabla 6.2 Serie de Actividad de Metales
Li
K
Ba
Ca
Na
Mg
Al
Mn
Zn
Cr
Fe
Cd
Co
Ni
Sn
Pb
H
Sb
Cu
Hg
Ag
Pt
Au

Tabla 6.3 Serie de actividad de halógenos
F
Cl
Br
I

4. Los metales libres abajo del hidrógeno no desprenden hidrógeno de los ácidos.

5. Las posiciones relativas de algunos de estos elementos pueden ser afectados por las condiciones de temperatura y concentración.

Adoptado de: Hein., M., "Química", Grupo Editorial Iberoamérica, 1992.

LC 6.3 Balanceo de reacciones REDOX

Método del cambio en el número de oxidación.

En este espacio se presentan los pasos a seguir en el balanceo de una reacción redox utilizando el método del cambio en el número de oxidación.

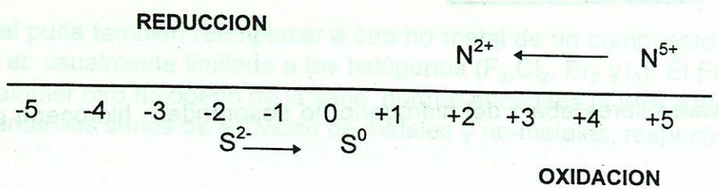
Balancear la siguiente ecuación:

$$H_2S + HNO_3 \longrightarrow S + NO + H_2O$$

1. Asignar los números de oxidación a cada elemento en la reacción. Se acostumbra escribir los números de oxidación en la parte superior del símbolo del elemento procurando no confundirlos con la carga de algún ion, presente en la reacción y siguiendo la regla de la IUPAC escribiendo el signo después del número

$$\overset{1+\ 2-}{H_2S} + \overset{1+\ 5+\ 2-}{HNO_3} \longrightarrow \overset{0}{S} + \overset{2+\ 2-}{NO} + \overset{1+\ 2-}{H_2O}$$

2. Identificar los elementos que se oxidan y los que se reducen. Para hacer ésto se puede utilizar la escala de números siguientes:



El "S" cambia de "2-" a "0", por lo tanto se oxida.

El "N" cambia de "5+" a "2+", por lo tanto se reduce.

3. Escribir dos ecuaciones nuevas mostrando solamente los elementos que cambian de número de oxidación.

$$S^{2-} \longrightarrow S^0$$
$$N^{5+} \longrightarrow N^{2+}$$

4. Balancear la masa en cada ecuación si se requiere, En esta ecuación la masa está balanceada.

5. Determinar el número de electrones perdidos en la oxidación y el número de electrones ganados en la reducción y agregarlos en el lado correspondiente en las ecuaciones que muestran el cambio en el número de oxidación de los elementos. Esto equivale a balancear la carga en cada ecuación

OXIDACION $S^{2-} \longrightarrow S^0 + 2e^-$ (El S pierde $2e^-$)

REDUCCION $3e^- + N^{5+} \longrightarrow N^{2+}$ (El N gana $3e^-$)

6. Igualar el número de electrones perdidos en la oxidación con el número de electrones ganados en la reducción. Esto se pude lograr multiplicando las dos ecuaciones por los números enteros más pequeños que conduzcan a esta igualación. En esta reacción la ecuación de oxidación se multiplica por "3" y la de recucción por "2".

$$(S^{2-} \longrightarrow S^0 + 2e^-)3$$
$$(3e^- + N^{5+} \longrightarrow N^{2+})\ 2$$
$$3S^{2-} \longrightarrow 3S^0 + 6e^-$$ (El S^{2-} pierde $6e^-$)
$$6e^- + 2N^{5+} \longrightarrow 2N^{2+}$$ (El N^{5+} gana $6e^-$)

7. Transferir el coeficiente que aparece al frente de cada sustancia en las medias reacciones balanceadas redox, a la sustancia correspondiente en la ecuación original.

$$3H_2S + 2HNO_3 \longrightarrow 3S + 2NO + H_2O$$

8. Balancear los elementos restantes que no se oxidan o reducen para obtener la ecuación balanceada final.

$$3H_2S + 2HNO_3 \longrightarrow 3S + 2NO + 4H_2O$$

9. Comprobar que ambos lados de la ecuación tienen el mismo número de átomos de cada elemento

	R	P
S	3	3
N	2	2
H	8	8
O	6	6

NOTA: Cada ecuación nueva puede presentar un problema diferente, por lo que para adquirir práctica en el balanceo de ecuaciones redox se sugiere trabajar en otros problemas más.

Adaptado de: Hein, M., "Química" Grupo Editorial Iberoamérica, 1992.

LC 6.4 Corrosión del hierro

Uno de los procesos de corrosión más familiares es la corrosión del hierro. Desde el punto de vista económico, éste es un proceso importante. Se estima que más

del 20% del hierro producido anualmente se utiliza para reemplazar artículos de hierro desechados debido a los daños causados por la corrosión.

Se sabe que la corrosión del hierro requiere oxígeno; el hierro no se corroe en el agua, a menos de que esté presente el O_2. La corrosión también requiere agua; el hierro no se corroe en aceite, aún cuando la solución contenga O_2, a menos que haya H_2O. Otros factores que pueden acelerar la corrosión son: la presencia de ácidos y sales, el contacto con metales más difíciles de oxidar que el hierro y las fuerzas de tensión sobre el hierro.

La formación del herrumbre en el hierro se considera generalmente de naturaleza electroquímica. Una zona en la superficie del hierro sirve como un ánodo y allí el hierro sufre una oxidación.

$$Fe_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(ac)} + 2e^- \quad Eox = 0.44\ V$$

Los electrones producidos migran a través del metal hacia otra zona de la superficie que sirve como cátodo. Aquí se pude reducir el oxígeno:

$$O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)} + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \quad Ered=1.23V$$

Observe que H^+ toma parte en la reducción del O_2. A medida que disminuye la concentración de H^+, la reducción del O_2 se hace menos favorable. Se observa que el hierro, en contacto con una solución básica no se oxida. En el transcurso de la corrosión, el Fe^{2+} que se forma en el ánodo, se oxida posteriormente a Fe^{3+}. El Fe^{3+} forma el óxido de hierro (III) hidratado, conocido como orín o herrumbre:

$$4Fe^{2+}_{(ac)} + O_2^-{}_{(g)} + 4H_2O_{(l)} + 2xH_2O_{(l)} \longrightarrow 2Fe_2O_3 \times H_2O_{(s)} + 8H^+_{(ac)}$$

Como por lo general el cátodo es el área que tiene mayor suministro de O_2, el herrumbre se suele depositar ahí. Si observamos con atención una pala que ha permanecido a la intemperie en presencia de aire húmedo, y con la suciedad adherida a ella, veremos que se ha picado bajo la suciedad, pero que la herrumbre se ha formado en otra parte, donde se dispone de O_2, con mayor facilidad. El proceso de corrosión se resume en la figura 6.1.

El aumento en la corrosión que ocasionan las sales es evidente en los automóviles que están en las áreas donde se hace un intenso salado de las carreteras en invierno. El efecto de las sales se explica fácilmente por el mecanismo de las celda

voltaicas. Los iones de una sal proporcionan los electrólitos necesarios para completar el circuito eléctrico.

La presencia de zonas anódicas y catódicas en el hierro requiere de dos ambientes en la superficie. Estas se puden deber a la presencia de impurezas o defectos en la red (introducidos probablemente por el esfuerzo a que se somete el metal). En las zonas donde hay impurezas o defectos, el entorno a nivel atómico de los átomos de hierro permite que el metal sea más o menos oxidado que en zonas normales de la red. En consecuencia, estos sitios pueden servir ya sea como ánodos o como cátodo. El hierro ultrapuro, preparado de forma que se reduzcan al mímino los defectos en la red, es mucho menos susceptible a la corrosión que el hierro ordinario.

Con frecuencia, el hierro se protege con un recubrimiento de pintura u otro meal como estaño, zinc o cromo para proteger su superficie en contra de la corrosión. Las láminas de acero usadas en las latas para refrescos y alimentos se pueden recubrir introduciendo las láminas en estaño fundido o depositando un recubrimiento de estaño con un proceso electrolítico. El estaño protege al hierro mientras la capa protectora permanezca intacta. Una vez que se rompe y el hierro queda expuesto al aire y al agua, el estaño más bien acelera la corrosión del hierro actuando como cátodo en la corrosión electroquímica. Como se muestra en los siguientes potenciales de las medias celdas, el hierro se oxida más fácilmente que el estaño.

$$Fe_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(ac)} + 2e^- \qquad E^o_{ox} = 0.44\ V$$

$$Sn_{(s)} \longrightarrow Sn^{2+}_{(ac)} + 2e^- \qquad E^o_{ox} = 0.14\ V$$

Por tanto, el hierro actúa como el ánodo y se oxida, según se muestra en la figura 6.2.

El hierro galvanizado se produce con un recubrimiento de hierro con una capa de zinc. El zinc protege al hierro contra la corrosión aun cuando el recubrimiento superficial se destruya. En este caso, el hierro sirve como cátodo en la corrosión electroquímica, porque el zinc se oxida con mayor facilidad que el hierro:

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^- \qquad E^o_{ox} = 0.76\ V$$

Por consiguiente, el zinc sirve como ánodo y se corroe en lugar del hierro, como se muestra en la figura 6.3. La protección de un metal que actúa como cátodo en una celda electroquímica se conoce como protección catódica. El metal que se oxida

para proteger al cátodo se llama ánodo sacrificial. Las tuberías subterráneas se suelen proteger contra la corrosión haciendo que la tubería sea el cátodo de una celda voltaica. Se entierran trozos de un metal activo, por ejemplo magnesio, a lo largo de la tubería y se conectan con ella por medio de cables, como se muestra en la figura 6.4. En el terreno húmedo, donde puede ocurrir la corrosión, el metal activo actúa como ánodo y la tubería experimenta protección catódica.

Figura 6.1 Corrosión del hierro en contacto con agua

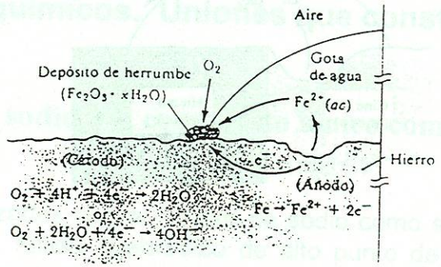


Figura 6.2 Corrosión del hierro en contacto con estaño

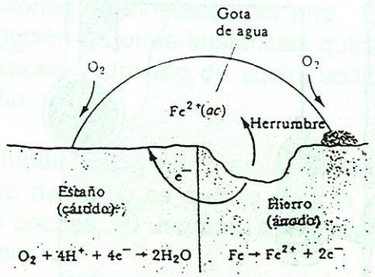


Figura 6.3 Protección catódica del hierro en contacto con zinc

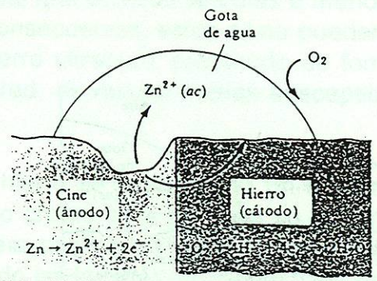
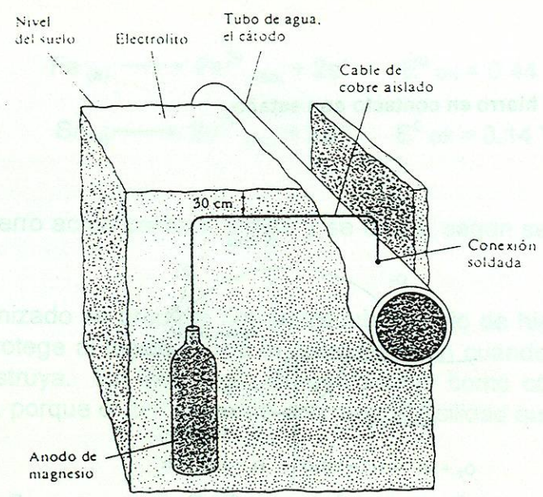


Figura 6.4 Protección catódica de un tubo de hierro que transporta agua



Adaptado de: Brown, T., et al., "Química la Ciencia Central", Prentice Hall, 1993

UNIDAD IV

LECTURAS DE ENRIQUECIMIENTO

Enlaces químicos. Uniones que construyen

LE 4.2 El cloruro de sodio: un compuesto iónico común e importante

Todos estamos familiarizados con el cloruro de sodio como sal de mesa. Es un compuesto iónico típico, sólido quebradizo de alto punto de fusión (801°C) que conduce la electricidad en el estado fundido y en solución acuosa.

Una fuente de obtención del cloruro de sodio es la sal de roca, la cual se encuentra en depósitos subterráneos que suelen alcanzar cientos de metros de espesor. También se obtiene del agua de mar o de la salmuera (solución concentrada de NaCl) por evaporación solar. El cloruro de sodio también se encuentra en la naturaleza en el mineral llamado halita.

El cloruro de sodio se utiliza más que cualquier otro material en la manufactura de compuestos químicos inorgánicos. El consumo mundial de esta sustancia es de aproximadamente 150 millones de toneladas por año. El uso principal del cloruro de sodio está en la producción de otras sustancias químicas inorgánicas esenciales, tales como cloro gaseoso, hidróxido de sodio, sodio metálico, hidrógeno gaseoso y carbonato de sodio.

También se emplea para fundir hielo y nieve en las supercarreteras y caminos. Sin embargo, como el cloruro de sodio es dañino para la vida de las plantas y promueve la corrosión en los coches, su uso para este propósito implica una considerable responsabilidad ambiental.

Chang R., "Química", McGraw-Hill, Pág. 357, 1992