

CONCEPTOS BÁSICOS.

1.- Distribución y propiedades de los elementos. Estructura de la materia:

El estudio de los materiales y las transformaciones constituyen la ciencia química moderna.

En los últimos años los químicos han transformado el mundo material, creando una gran cantidad de sustancias nuevas que van desde los plásticos hasta los antibióticos. No debemos olvidar que detrás de las formas y las teorías se encuentra el mundo real. El mundo de la química estudia no sólo los materiales que componen la Tierra, sino el Universo, cosmos y todo.

2.- Composición de la materia:

El Universo y todos los cambios que en él ocurre se pueden describir en función de dos conceptos fundamentales: materia y energía.

- Materia: todo aquello que ocupa lugar en el espacio y tiene masa.
- Energía: ni tiene masa ni ocupa lugar en el espacio.

A las diferentes clases de materiales se les suele denominar sustancias. Precisamente, a la

Química le pertenece la determinación de la composición y estructura de los materiales y también los cambios que experimentan las sustancias. De ahí surge el concepto de reacción química, transformaciones químicas, que sería la transformación de una o más sustancias en una o varias sustancias diferentes.

3.- Elementos y compuestos:

Hoy se acepta como elemento a toda sustancia que no puede descomponerse en otras sustancias más simples mediante una reacción química.

4.- Átomo:

Dalton denominó a los átomos como las partículas fundamentales que constituyen la materia. Basándonos en el concepto de átomo, elemento serían las sustancias que están constituidas por un solo tipo de átomos

Teoría atómica de Dalton:

- Los átomos de un mismo elemento son todos iguales.
- Los átomos de dos elementos distintos son diferentes.
- Cuando unos elementos se combinan con otros, lo hacen en unas proporciones definidas.
- Los átomos de los elementos no cambian en el transcurso de las reacciones.

5.- Símbolos y fórmulas:

Con el objetivo de simplificarla, los químicos han llegado a un acuerdo para utilizar internacionalmente un conjunto de símbolos. Para representar los compuestos se utiliza una fórmula que indica cuáles son los elementos que constituyen el compuesto y cuál es el número relativo de átomos que constituyen el compuesto.

6.- Sustancias y mezclas:

Todos los materiales que se conocen son o bien mezclas de dos o más sustancias o sustancias simples. Cada sustancia reúne una serie de propiedades que las distingue de las demás. Estas propiedades pueden ser físicas o químicas.

Una propiedad muy importante de las sustancias es que tienen una composición constante. Cuando una sustancia o un material es sencillo y no una mezcla de sustancias, se suele denominar sustancia pura. La mayoría de los materiales que conocemos son mezclas. Estas mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas.

7.- Moléculas:

Un compuesto determinado no posee una composición constante únicamente debido a que el número relativo de átomos que lo constituyen se encuentran distribuidos de una forma determinada en el espacio. Precisamente, esa forma de distribución en el espacio es lo que se llama estructura.

La experiencia nos ha demostrado que en muchas sustancias los átomos se encuentran agrupados formando pequeños grupos de átomos denominados moléculas.

La fórmula molecular expresa el número de átomos que forman una molécula.

8.- Fórmulas moleculares:

A veces ocurre que la fórmula molecular de un compuesto o de una sustancia no siempre coincide con la fórmula más sencilla que expresa el número relativo de átomos de cada clase. En este caso, a dicha fórmula se le denomina fórmula empírica. Sin embargo, la fórmula molecular expresa el número de átomos de cada clase que entran a formar parte de la molécula.

9.- Estructura y forma de las moléculas:

Podemos conocer la distribución y ángulos entre átomos y moléculas. Por ejemplo:

10.- Unidades de medidas:

Es frecuente encontrarse con números muy grandes. Por eso suele recurrirse a lo que se denomina rotación científica o exponencial. Se recurre generalmente a escribir los números como potencias de base 10. También hay que prestar atención a lo que se denomina cifra significativa.

11.- Sistema métrico y las unidades del S. I.:

El sistema de unidades que está basado en el m y el gr. se conoce como sistema métrico. Fue aceptado porque presentaba una gran sencillez. Otro sistema es el S.I. que es el aceptado.

12.- Densidad:

Relación entre masa y volumen. Y el peso es la fuerza con la que se atraen.

13.- Sólido, líquidos y gases:

Estos conceptos obedecen a una de las propiedades más evidentes de la materia y se denominan estados de la materia. Se distinguen dos tipos de propiedades:

*Propiedades macroscópicas: las diferencias entre un gas y los otros dos estados es

que precisamente el gas no posee ni forma ni volumen definido. El líquido si tiene

volumen pero no tiene forma definida, y el sólido posee las dos. Estas propiedades macroscópicas son aquellos entre la cual se encuentra la fluidez, la densidad, la dureza.

*Propiedades microscópicas: habría que recurrir a una definición atómica. Precisamente, para recurrir a esto, la Química ha ido evolucionando para dar una razón del comportamiento de los cuerpos en base de su comportamiento atómico.

14.- Disoluciones:

Una mezcla homogénea de dos o más sustancias. La sustancia que está en mayor cantidad es el disolvente y en menor cantidad el soluto.

15.- Tipo de disoluciones:

La más común es que sea sólido disuelto en líquido; dos líquidos solubles son miscibles, y cuando no, son inmiscibles. En las más comunes, el agua actúa como disolvente. A veces hay disoluciones con sólidos que se denominan aleaciones. (Ejem. :acero).

16.- Concentraciones:

El término concentración tiene que ver con la cantidad de soluto disuelto en una determinada cantidad de disolvente. Cuando una disolución tiene poco soluto se dice que es diluida, y si tiene mucho soluto se dice que es concentrado. Para expresarse se puede utilizar cualquier expresión. (Normalidad, Molaridad, en peso,).

17.- Solubilidad:

Cantidad de sólido o soluto que se disuelve en una disolución saturada a una determinada temperatura, se denomina solubilidad de un soluto en ese líquido o disolvente a esa temperatura.

18.- Equilibrio dinámico:

La reacción se sigue dando pero el sistema permanece en equilibrio.

19.- Estiquiometría:

Existen más de 100 elementos diferentes perfectamente identificados, por lo que también hay más de 100 átomos distintos.

Para comprender la diferencia que hay entre átomos, la única forma de hacerlo es comprender la estructura de los átomos. Una propiedad fundamental es su masa atómica

La estiquiometría estudia los aspectos cuantitativos referentes a las composiciones de las sustancias y las reacciones químicas, basada fundamentalmente en la estructura atómica.

20.- Estructura atómica

El átomo de H está constituido por un protón en el núcleo y su exterior un electrón. El electrón se encuentra en una nube electrónica donde cabe la posibilidad de encontrar el electrón en unas zonas que en otras.

21.- Fuerzas electroestáticas:

En la naturaleza se conocen tres tipos de fuerzas: gravitatorias, electroestáticas y nuclear.

El átomo de He tiene dos electrones (dos nubes de carga) rodeando a un núcleo que tiene de carga dos protones. En ese núcleo existen dos protones y dos neutrones. Precisamente la carga del núcleo viene determinada por el número de protones que contiene. Mientras que la masa del núcleo viene dada por el número de protones más neutrones.

Nº de protones ----- Número atómico.

Nº de protones + neutrones ----- Número másico.

Basándonos en esto, podemos decir que elemento sería toda sustancia que está constituida por átomos del mismo número atómico.

22.- Isótopos:

Existen átomos con el mismo número de protones pero distinto número de neutrones.

23.- Masa atómica:

La masa de un átomo es extremadamente pequeña como para expresarla en kg. O incluso en gr. ya que la masa del protón es aproximadamente de $1.67 \cdot 10^{-27}$ kg, tendríamos que buscar una unidad del orden de 10^{-27} kg. para expresar esa magnitud.

Para poder expresar la masa de los átomos se utiliza como unidad $1/12$ de la masa de un átomo de carbono 12. Esta unidad se le denomina unidad de masa atómica unificada (u.m.a.).

24.- Masa atómica media:

Tiene que ver con la suma ponderada de la masa de los distintos isótopos.

25.- Conservación de la masa y la energía.

La masa ni se crea ni se destruye, sólo se transforma. Esto ocurre en todas las reacciones menores en las nucleares. Por lo que :

la suma de la masa y la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma

26.- Trabajo y energía:

Cuando se ejerce una fuerza sobre un objeto y se produce un desplazamiento, produce un trabajo.

- Energía cinética: sería aquella que posee un objeto en virtud de su movimiento.
- Energía potencial: sería aquella que posee un objeto en virtud de la posición que ocupa con relación a otro que ejerce una fuerza sobre él.

27.- Concepto de Mol:

- Masa molecular ---- la masa de una molécula es la suma de las masas de los átomos que la componen.
- Masa fórmula ----- es la suma de las masas de los átomos que aparecen en su fórmula empírica.

28.- Constante de Abogadro:

Cuando se llevan a cabo reacciones en el laboratorio, se trabaja en general con números muy elevados de átomos y moléculas en lugar de trabajar con átomos y moléculas individuales. Además, lo normal también en el laboratorio es expresar la masa de las sustancias en gramos y no en unidades de masa atómica. Para ello se toma la masa de $6'023 \cdot 10^{23}$ átomos, ya que $6'023 \cdot 10^{23}$ unidades de masa atómica equivale a 1 gramo. A este número se le conoce como constante de Abogadro y se representa por N.

29.- Masa molar:

Se denomina masa molar a la masa que corresponde a un mol de una sustancia. Así, la masa molar de un átomo de H es la masa de un mol de átomos de H y la masa molar de una molécula de H es la masa de un mol de moléculas de H.

30.- Cálculos químicos : composición y fórmulas:

Sabiendo que la fórmula molecular del azúcar es $C_{12}H_{22}O_{11}$ ¿Cuántos gr de carbono contiene 1 kg de azúcar?

Se ha preparado una sustancia que contiene 50'8 % de C, un 28'4% de O, 8'28 % de N y un 6'56% de H ¿Cuál es su fórmula empírica?

Hay dos formas de determinar la masa empírica de un compuesto: cuando se aborda el estudio de un compuesto nuevo es imprescindible saber su fórmula empírica, y hay dos experimentos para saberlo: síntesis de compuesto a partir de los elementos que lo forman y otra es descomponer el compuesto en los elementos que lo forman o bien en compuestos conocidos a través de los cuales se obtendría la composición del compuesto de partida.

31.- Reacciones químicas:

El punto de partida para resolver problemas de este tipo consiste en escribir la reacción química o mejor dicho en escribir la ecuación química de la reacción, la cual es la expresión abreviada de incluir las fórmulas de los reactivos y de los productos.

La cuestión más importante a tener en cuenta a la hora de escribir una reacción química es que ha de ser coherente con la ley de conservación de la materia; ésta quiere decir que en el transcurso de una reacción química la materia ni se crea ni se destruye, sino que se transforma.

Generalmente en las ecuaciones químicas al lado de los compuestos (como subíndice) suele escribirse una letra que indica el estado en que se encuentran los productos que intervienen en la reacción.

Toda reacción debe de estar perfectamente ajustada. En las reacciones químicas las masas totales de los reactivos y de los productos deben de ser las mismas, independientemente de las unidades que se utilicen.

En una reacción química, reactivos y productos se pueden multiplicar o dividir por un mismo número y la reacción no varía.

32.- Reactivo limitativo:

Una circunstancia que se suele dar a la hora de trabajar con reacciones químicas es que las sustancias que participan en esa reacción no suelen estar en las proporciones exactas que determina la reacción ajustada.

En este caso, la reacción se dará hasta que se acaba el reactivo que está en menor cantidad (entendiéndose proporcionalmente). A este reactivo se le denomina reactivo limitado.

Una vez que se han examinado los condicionamientos de ese reactivo limitado, puede abordarse otro problema más común en el que lo que se explicita de la reacción ya no son el número de moles, sino las masas de los reactivos.

33.– Concentraciones molares:

Como todas, sabemos que la mayoría de las reacciones químicas transcurren en disolución, por ello es conveniente aprender a medir una cantidad dada de una sustancia no sólo pesándola, sino tomando un volumen conocido de una concentración de la que se conoce su concentración.

Existen diversas formas de expresar la concentración, aunque la más común es expresar el número de moles de soluto que hay en un volumen determinado de concentración.

34.– Sistema periódico:

La gran diversidad del comportamiento de los elementos y de los compuestos, debió suponer un auténtico quebradero de cabeza para los primeros químicos como también puede ocurrir con aquellos que se acercaron al estudio de la Química.

Lo que sí es lógico pensar que esas diferencias de comportamiento deben de estar relacionadas de alguna manera con la estructura de los átomos que también de alguna manera tienen que ver con cómo se relacionan los átomos de los distintos elementos en un compuesto.

35.– Epígrafe:

* Características de los metales:

- Buenos conductores del calor y de la electricidad.
- Tienen un brillo característico brillo metálico.
- Son dúctiles y maleables (fáciles transformarlos en hilos y láminas).
- Todos son sólidos excepto el mercurio (Hg).

* Características de los no metales:

- Son malos conductores del calor y la electricidad.
- No tienen brillo.
- En estado sólido son frágiles.
- Pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos.

A los que están próximos a la línea que los divide se les llama semimetales.

37.– Valencia:

Se entiende por valencia a la capacidad de combinación de un elemento con otros elementos.

38.– Energía de ionización:

Es la energía necesaria para eliminar un electrón de un átomo del elemento en su fase gaseosa.

39. Afinidad electrónica:

Es la energía liberada por un átomo al incorporar un electrón y transformarse en un ión negativo.

40.- Tamaño de los átomos:

Es prácticamente imposible definir cuál es el tamaño de un átomo libre. Sin embargo, si se puede medir las distancias entre átomos (distancia de enlace) y a la mitad de esa distancia se le llama radio, que depende del tipo de enlace que se le suele llamar iónico o covalente.

41.- Enlaces químicos:

Siempre que existan átomos unidos por algún tipo de fuerzas intensas, se dice que existen enlaces químicos entre los átomos.

La teoría de la química-física actual trata el enlace como un único concepto (en general) y hace distinción entre las fuerzas de los enlaces, aunque todavía se sigue hablando de enlace iónico o covalente.

* Enlace iónico: cuando hay diferencia grande de electronegatividad entre átomos.

* Enlace covalente: cuando la diferencia de electronegatividad es menor.

Cuando dos átomos contienen la misma estructura electrónica se denominan isoelectrónica.

42.- Carga formal:

Si nos preguntamos ¿dónde reside la carga de un ión poliatómico?. A este tipo de carga se denomina carga formal porque la consideramos concentrada en un átomo del ión poliatómico.

Ejem: Se dice que la carga formada (positiva) se encuentra sobre el átomo de N.

43.- Enlaces múltiples:

Cuando dos átomos comparten un par de electrones se dice que el enlace es sencillo. Sin embargo, algunos átomos pueden formar enlaces dobles que están constituidos por dos pares de electrones compartidos, e incluso enlaces triples.

Ejem: CO_2 N_2

$\text{O}=\text{O}=\text{O}$ $\text{N}=\text{N}$

DISOLUCIONES

1.-Propiedades de las disoluciones (de no electronitas) (ideales).

A una temperatura determinada, la presión de vapor de dos componentes volátiles es la suma de las presiones parciales ejercidas por los componentes. (IDEALES).

Sin embargo, si tenemos una disolución formada por un disolvente volátil y el soluto es no volátil, la presión de vapor de la disolución depende de la concentración de soluto en la disolución. En este tipo de disoluciones la presión de la disolución (o más bien podríamos decir disolvente) es proporcional a la fracción molar y la constante de proporcionalidad es la presión de vapor del disolvente puro. Eso es lo que constituye la

denominada ley de RAULT.

$$P_{\text{dis}} = P_1 = P_1^\circ X_1$$

Una disolución es ideal cuando todos sus componentes cumplen la ley RAULT. Si llamamos P_1 a la presión de la disolución y P_1° a la presión del disolvente puro, tenemos:

$$P = P_1^\circ - P_1$$

$X_1 + X_2 = 1$ >>>>>> La suma de las fracciones molares tiene que ser igual a la unidad.

$$P_1 = P_1^\circ X_1 = P_1^\circ (1 - X_2)$$

Δ

$$P = P_1^\circ - P_1^\circ X_1 = P_1^\circ - P_1^\circ (1 - X_2) = P_1^\circ - P_1^\circ + P_1^\circ X_2$$

Δ

$P = P_1^\circ X_2$ >>>>>> El incremento de presión que se produce en la disolución en función de la fracción molar del soluto.

Δ

P

$X_2 = \text{-----}$ >>>>>> El descenso relativo de la presión de la disolución coincide P_1° con la fracción molar del soluto.

Si mezclamos líquidos volátiles para formar una disolución y la disolución es ideal, los dos componentes seguirán la ley de RAULT, es decir, si para un componente la presión vapor de la disolución es igual a la presión de vapor del componente puro por su fracción molar, también se cumplirá que:

$$P_1 = P_1^\circ X_1$$

$$P_2 = P_2^\circ X_2$$

Según las leyes de DALTON : $P = P_1 + P_2 = P_1^\circ X_1 + P_2^\circ X_2$

Hay que tener en cuenta que cuando se trata de disoluciones de este tipo, la composición del vapor no tiene que coincidir con la composición del líquido que está en equilibrio con ese vapor. Para ello, vamos a ver un ejemplo : imaginemos que tenemos una mezcla de benceno y tolueno cuyas fracciones molares son 0'33 y 0'67 respectivamente y cuyas presiones de vapor en estado puro son 75 y 22 mmHg.

$$P_b = P_b^\circ X_b = 75 * 0'33 = 25 \text{ mmHg}$$

$$P_t = P_t^\circ X_t = 22 * 0'67 = 15 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{total}} = P_b + P_t = 25 + 15 = 40 \text{ mmHg.}$$

1.2.- Presiones parciales:

La presión parcial de un componente es igual a la presión total por su fracción molar en el vapor.

$$P_b = P \cdot X_{bv} \quad 25 = 40 \cdot X_{bv}, \quad X_{bv} = \frac{25}{40} = 0,63$$

40

$$P_t = P \cdot X_{tv}$$

$$15 = 40 \cdot X_{tv}, \quad X_{tv} = \frac{15}{40} = 0,37$$

40

Como vemos las fracciones molares de los componentes en el vapor y en el líquido son distintos.

Esto ocurre porque el benceno tiene más facilidad para pasar al vapor (pasan más moléculas del benceno al vapor) y por ello el benceno en el vapor tiene una mayor fracción molar; el benceno es más volátil.

2.- Punto de ebullición y congelación:

Por definición el punto de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor de una disolución iguala a la presión exterior.

Ejem: P_a P_a

$$P_a \quad P_a + P_t$$

2.1.- Diagrama presión – temperatura:

P ----- Componentes puro .. Disolución

T

Ese incremento de temperatura ebulloscópica está relacionado con una constante y la molalidad

$$\Delta$$

$$T_{eb} = K_e \cdot m_l$$

$$\Delta$$

$$T_{crios} = K_c \cdot m_l$$

3.- Presión osmótica:

Si ponemos en contacto una disolución con el disolvente puro a través de una membrana semipermeable (

aquella que tiene tamaño de poro lo suficientemente grande para que pueda pasar el disolvente y lo suficientemente pequeño para que no pase el soluto) se observa que parte del disolvente pasa a través de la membrana hacia la disolución se denomina OSMOSIS. A este incremento se le denomina presión osmótica .

Además la naturaleza de la membrana no ejerce ningún efecto significativo sobre la presión osmótica, incluso dos disoluciones de diferente concentración separadas por una membrana semipermeable pasaría más disolvente de la disolución más diluida a la disolución más concentrada.

Cuando se trata de medidas experimentales con disoluciones diluidas de concentración conocidas se encuentra que la relación que existe entre la presión osmótica y la concentración es:

$$\pi = C_o * R * T$$

4.- Disoluciones con solutos volátiles. Presiones de vapor:

Ya hemos hablado de que en el caso de que los dos componentes de la disolución sean volátiles y suponiendo disolución ideal, ambos cumplirán la Ley de RAULT y por tanto la presión total será igual a la presión parcial de un componente más la presión parcial del otro.

$$P_t = P_1 + P_2 = P_1^o X_1 + P_2^o X_2 \quad X_1 + X_2 = 1$$

$$P_t = P_1^o X_1 + P_2^o (1 - X_1) = P_1^o X_1 + P_2^o - P_2^o X_1$$

Si la presión de vapor del componente 1 es mayor que la presión de vapor del componente 2 y representamos gráficamente presiones parciales frente a las fracciones molales, la gráfica será :

$$P_1^o$$

Esta recta es el resultado de las

P_2^o rectas de los que aportan cada uno de los componentes a la disolución.

En la mayoría de las disoluciones no se cumple la ley de RAULT, salvo cuando nos encontramos con una disolución a dilución infinita; ello es debido a las diferencias estructurales entre los distintos componentes de las distintas disoluciones.

¿Qué es lo que ocurrirá con el gráfico?.

Lo que ocurrirá es que las rectas no serían rectas, sino curvas.

P

Estas desviaciones son o bien mayores o bien menores que las predichas por las leyes de RAULT y serán negativas cuando el proceso de mezcla transcurra con desprendimiento de calor, es decir, reacciones exotérmicas y estas desviaciones serán mayores cuando el proceso de mezcla tenga lugar con absorbentes de calor, o sea, en reacciones endotérmicas.

LEY DE HENRY

Se ha demostrado experimentalmente que la presión parcial del soluto es directamente proporcional a su fracción molar cuando ésta tiende a cero. (La disolución es infinitamente diluida).

$$P_2 = K_h X_2$$

Esta ley tiene una especial aplicación al estudio de solubilidad de gases en líquidos.

Si se trata de disoluciones diluidas de un gas en líquido, la ecuación que se acaba de representar indica que la solubilidad del gas en el líquido es proporcional a la presión parcial del gas por encima de la disolución.

1

$$X_2 = \frac{P_2}{K_h}$$

K_h

La ley de HENRY es válida para presiones de hasta 1 atmósfera y siempre que se trate de disoluciones diluidas de gases en líquidos.

Esta ley también se puede formular :

el volumen de un gas disuelto en un cierto volumen de líquido es constante e independiente de la presión, siempre que se mida a la presión a la que se disuelve.

5.- Punto de ebullición:

El vapor se enriquece siempre en el componente más volátil.

La presión total es igual a la suma de las presiones de cada uno de los componentes y que la presión parcial de un componente es igual a la presión del vapor de dicho componente por su fracción molar.

$$P_t = P_1 + P_2 = P_1^\circ X_1 + P_2^\circ X_2$$

y_1

Fracciones molares de cada componente en el vapor.

y_2

$$P_1 = y_1 P_t \quad P_1^\circ X_1 = P_t y_1$$

$$P_2 = y_2 P_t \quad P_2^\circ X_2 = P_t y_2$$

$$Y_1 P_1^\circ P_1^\circ y_1 1$$

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{P_1^\circ X_1}{P_1^\circ X_1 + P_2^\circ X_2} \gg \frac{P_2}{P_t} = \frac{P_2^\circ X_2}{P_1^\circ X_1 + P_2^\circ X_2}$$

(dividimos por P_1°)

$$1^\circ) \quad P_1^\circ = P_2^\circ$$

$y_1 1$

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{P_1^\circ X_1}{P_1^\circ X_1 + P_2^\circ X_2} = 1 \quad y_1 = X_1 \quad \text{Las fracciones molares del líquido y el}$$

X1 X1 + X2 vapor coinciden. (sólo en este caso),

2°).– $P_1^\circ > P_2^\circ$

y1

---- > 1 y1 $> X_1$ La componente del vapor es mayor que la X1 componente en el líquido. (el vapor se enriquece más en el componente más volátil).

3°).– $P_2^\circ > P_1^\circ$

y1 La componente en el vapor es menor que en el

---- < 1 y1 $< X_1$ líquido. (el vapor se enriquece en el componen

X2 te 2, que en este caso es el componente más

volátil).

- Gráfica de la presión en función de la composición del líquido.
- Gráfica del líquido en función de la composición del vapor.

P * El componente 2 es más volátil.

* El componente 2 tiene más en el vapor

por lo que el vapor se enriquece más en el componente más volátil.

* A una presión determinada cualquier disolución hervirá a una temperatura tal que la presión total de la disolución se iguale a la presión exterior. Si de acuerdo con la ley de Raoult la presión de la disolución depende de la composición de la disolución, disoluciones de distinta composición tendrán puntos de ebullición diferentes y aquellas disoluciones cuyos componentes tengan bajas presiones de vapor hervirán a temperatura más altas que aquellas dos otras disoluciones cuyos componentes tengan más altas presiones de vapor (esto es porque se necesita más temperatura para que la presión iguale a la exterior).

- Gráfica de la temperatura frente a la composición :

* Caso de una disolución ideal de Benceno y Tolueno.

◇ Punto de ebullición del benceno : 83°C

◇ Punto de ebullición del tolueno : 110°C

T B – El benceno sería más volátil

Xb = 0,4

$> 70^\circ\text{C}$

Xt = 0,6

– Calentamos la disolución, el

vapor equivalente se traza con

la horizontal.

Si condensamos ese vapor, la temperatura de vapor de ese líquido sería menor; esto es porque la disolución se ha enriquecido del componente más volátil que es el benceno.

Si nosotros calentamos habrá un vapor que está en equilibrio con un líquido que es más rico en el componente menos volátil, o sea el tolueno.

Es de esperar que aquellas disoluciones que se desvíen de la idealidad en sus presiones de vapor (no cumplen la ley de RAULT) también lo hagan en cuanto a los puntos de ebullición, es decir, disoluciones que pueden presentar máximos o mínimos en su curva de punto de ebullición y se caracterizan porque el vapor tiene la misma composición que el líquido, de tal forma que su composición no se modifica al hervirlas.

Cuando llego En estas

ahí no puedo disoluciones

separar. no puedo separar

Comienzo a

Calentar.

De mínimo De máximo

Las disoluciones de esta composición se denominan mezclas azeotrópicas y al punto ese se le denomina punto azeotrópico

Ejem. Alcohol de 96 (en este punto existe un azeotropo)

6.- Disoluciones de electrolitos :

* Tipos de electrolitos

ARRHENIUS en el año 1887 fue quien demostró que había casos de disoluciones de un soluto que iban acompañado de ruptura de la molécula del soluto. Esos fragmentos de la ruptura de la molécula solían estar cargados eléctricamente y la forma de saber si esos fragmentos estaban cargados de una carga eléctrica era hacer una medida eléctrica.

El movimiento de las partículas cargadas eléctricamente de iones constituye lo que se denomina una corriente eléctrica. La forma de saber si un soluto se disociaba era medir la conductividad de la disociación.

Ello llevó a clasificar las sustancias en dos tipos diferentes :

◇ aquellos que en disolución son conductores que provocan la conductividad de la disolución (ELECTROLITOS)

◇ aquellos que al disolverse no son conductores (NO ELECTROLITOS)

- Electrolitos fuertes : aquellos que están disociados por completo.
- Electrolitos débiles : los que no están disociados totalmente.

* 6.1 Propiedades de las disoluciones de electrolitos.

Cuando se estudian estas disoluciones se encuentra que un gran número de sustancias

proporciona valores excepcionalmente altas o elevadas que no pueden atribuirse a un comportamiento no ideal. VANT' H HAFF estudió el comportamiento y las propiedades de estas disoluciones y observó que para estas disoluciones incremento de la presión del vapor (ΔP), incremento de la temperatura de ebullición (ΔT_e), incremento de la temperatura de fusión (ΔT_f) y la presión osmótica (δ) tenían valores elevados comparadas con las disoluciones de no electrolitos. Además comprobó que esta diferencia era mayor a medida que aumentaba la dilución y se acercaba a un valor máximo a dilución infinita. Para solventar este problema Van't Haff lo expresó de la siguiente manera:

Δ

$$T_e = i \cdot K_e \cdot m$$

T_e (incremento de T_e de los no electrolitos)

Δ

$$T_f = i \cdot K_f \cdot m$$

$$\delta = i \cdot C_o \cdot R \cdot T$$

A i se le denominó ipso de Van't Haff, y no es ni más ni menos que la relación que existe entre la función de electrolitos y la de no electrolitos.

$$i = \frac{\Delta T_e}{\Delta T_e'}$$

$$i > 1$$

Δ

$$T_e'$$

Δ

$$T_e = \Delta T_e'$$

T_e' ----- Cuando el electrolito no está dissociado.

* Nota ----- DILUIR (Añadir más disolvente).

En el caso de disoluciones de electrolitos , éstas contribuyen con más partículas a la disolución. (siempre la misma concentración).

Ejemplo: Disolución de Na Cl

m Δ

$$T_e i$$

m

dilución (3,72) (2,00)

infinita

0,001 3,66 1,97

0,01 3,60 1,94

0,1 3,48 1,84

1,0 3,37 1,81

Así un peso fórmula de Na Cl en 1000 gr de agua (H₂O), (1 M) tendrá 2 moles de iones debido a la concentración de Na Cl, y hemos de esperar por tanto, que la disminución del punto de congelación sea el doble que en el caso de no electrolitos.

Como estas propiedades no dependen de la naturaleza de las sustancias disueltas (del soluto) , todos aquellos electrolitos que proporcionan el mismo número de iones o partículas en disolución presentarán el mismo descenso crioscópico.

Válida para dilución infinita ----- Cuando más se aproxima al comportamiento ideal, ya que para concentraciones elevadas el comportamiento difiere del de disoluciones de comportamiento ideal.

Las más concentradas se alejan del comportamiento ideal por las interacciones de los iones o partículas.

* 6.2 Relación entre α e i :

Grado de disolución (α) ----- es el número de moléculas disociadas con respecto al número total de moléculas disueltas.

$A B \ggggggg A^+ + B^-$

$A_n B_m \ggggggg A^{+n} + B^{-m}$

$1 - \alpha \quad n\alpha \quad m\alpha$

numero totales

por moles disueltos $1 - \alpha + n\alpha + m\alpha$

en el electrolito debil $\alpha = 1$; tanto menor cuanto mas debil sea el electrolito.

Electrolito fuerte $\alpha = 1$

No electrolito $\alpha = 0$

En nuestro ejemplo si el electrolito es fuerte i será $m+n$ o $i=2$

Por tanto podemos definir que en electrolitos i coincide con el numero total de iones en disolución.

7.- Teoria de la ionizacion de Arrhenius

Las anomalías encontradas en las propiedades coligativas de los electrolitos y la conductividad eléctrica que presentaban sus disoluciones llevaron a Arrhenius en 1887 a establecer su teoría de la disociación electrolítica. Esta teoría aunque inicialmente fue poco aceptada tiene una gran repercusión en la química moderna, ya que es la base de la electroquímica. Esta teoría se basa en las siguientes pautas:

–los electrolitos en disolución o fundidos se disocian en iones cargados eléctricamente de forma que la carga total sea neutra.

–estos iones son átomos o grupos de átomos cargados.

–los iones actúan independientemente unos de otros y de las moléculas no disociadas, por tanto constituyen partículas con propiedades características.

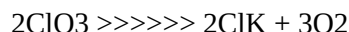
–la disociación de los electrolitos es un proceso reversible. Los electrolitos fuertes se disocian completamente en un disolvente e incluyen sustancias que:

- se ionizan para dar un protón. A esas sustancias Arrhenius las llamo ácido
- se disocian para dar oxoácidos. A esas sustancias Arrhenius las llamo bases.
- Otros tipos de sustancias constituidas por las sales que en disolución producen

cationes y aniones (libres en disolución)

8.– Equilibrio químico

La mayoría de las reacciones químicas transcurren de manera que se reduce la cantidad de las sustancias reaccionantes y terminan cuando estas se agotan o en todo caso cuando se agotan las sustancias que están en menor cantidad o en defecto.



Esta reacción tiene lugar de forma que todo el ClO_3 termina en Cl_2 y O_2 . Esta reacción transcurre hasta que haya ClO_3 y además los productos formados no muestren ninguna tendencia a formar ClO_3 , estamos ante reacciones denominadas irreversibles.

Con frecuencia lo que suele ocurrir es que los productos de la reacción reaccionan entre sí para dar nuevamente los productos de partida. En este caso la reacción química será incompleta alcanzándose un estado de equilibrio entre la formación de los productos y a su vez la transformación de estos productos en reactivos. Este estado de equilibrio se alcanzará cuando los productos de la reacción y las sustancias de partida se formen a la misma velocidad.



La reacción se da en los dos sentidos. A este tipo de reacciones se las denomina reversibles y se dice que en estos casos la reacción ha alcanzado el equilibrio químico.

8.1.– Características que definen el equilibrio químico

–La evolución es espontánea, es decir, los sistemas químicos evolucionan espontáneamente

hacia los estados de equilibrio.

–Las sustancias que intervienen en el estado de equilibrio y mas concretamente la naturaleza y propiedades de las sustancias son las mismas independientemente de la dirección en la que se haya alcanzado el equilibrio químico.

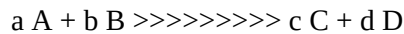
–El estado de equilibrio representa una competencia entre dos tendencias opuestas; una tendencia que la existencia de moléculas que tienden al estado de minima energía y por otro la tendencia del propio sistema al estado de máxima entropía.

8.2.–Relacion entre la energia libre y la constante de equilibrio químico.

Para un sistema químico cuando $\Delta G < 0$ la reaccion es espontanea ; cuando $\Delta G > 0$ la

reaccion no es espontanea y para $\Delta G = 0$ la reaccion esta en equilibrio.

Vamos a estudiar la siguiente reaccion



Δ

$$G = \sum n_i G(\text{productos}) - \sum n_j G(\text{reactivos})$$

Por otro lado la energia libre viene dada en funcion de la entalpia y de la entropía.

$$G = H - T S$$

Si diferenciamos esa expresión tendremos que

$$dG = dH - T dS - S dT$$

por otro lado tambien sabemos que

$$H = E + P V \implies dH = dE + P dV + V dP$$

Según el primer principio de la termodinámica

$$dE = dq - P dV$$

$$dG = dq - P dV + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$T dS = dq$$

$$dG = V dP - S dT \text{ como } T = \text{cte}$$

$$dG = V dP$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$P$$

$$(dG)_T = \frac{RT}{P} dP$$

$$P$$

$$g_2 p_2$$

$$\delta dG = R T \delta \ln p$$

$$g_1 p_1$$

$$\Delta$$

$$G = G_2 - G_1 = R T \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ Expresión que nos da la variación de}$$

p_1 la energía libre en función de la P

Si una de las presiones es 1 atm nos quedaría que $G_2 - G^\circ = R T \ln P_2$ puesto que si

$P_1 = 1 \text{ atm}$ se verifica que estamos en condiciones estándar.

Despejando $G_2 = G^\circ + R T \ln P_2$ y en general $G_i = G_i^\circ + R T \ln P_i$

Si esto lo aplicamos a la ecuación que teníamos al principio, tendríamos que:

$$\Delta$$

$$G = c G_c + d G_d - a G_a - b G_b$$

$$\Delta$$

$$G_{\text{reac}} = c G_c + d G_d - a G_a - b G_b + c R T \ln P_c + d R T \ln P_d - a R T \ln P_a - b R T \ln P_b$$

$$\Delta$$

$$G = \Delta$$

$$G^\circ + R T \ln \frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b}$$

$$P_a^a \cdot P_b^b$$

En el equilibrio

$$\Delta$$

$$G = 0 \Rightarrow \Delta$$

$$G = - R T \ln \frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b}$$

$$P_a^a \cdot P_b^b$$

Para una reacción dada Δ

G° , R y $T = \text{cte}$

$$K_p = \frac{P_c^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$P_A^a \cdot P_B^b$$

Expresión que nos da la constante de equilibrio en función de las presiones de cada uno de los reactivos y productos. Deducción termodinámica de la constante de equilibrio que demuestra que la posición del equilibrio depende exclusivamente de las propiedades termodinámicas del mismo y que no depende para nada de la velocidad con que se haya alcanzado el equilibrio químico ni el camino que se haya seguido.

8.3.- Concentración y punto de equilibrio

La experiencia demuestra que las concentraciones de reactivos y productos de la reacción están relacionados mediante la siguiente constante

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

$$[A]^a \cdot [B]^b$$

El valor de K_c depende exclusivamente de la temperatura y de la naturaleza de los productos presentes en el equilibrio. Los productos o reactivos que estén en estado sólido no se incluyan en esta constante K_c .

Si una reacción la multiplicamos por un determinado número su constante de equilibrio queda elevada a ese número

La constante de una reacción y de su inversa son recíprocas. $K_c = \frac{1}{K_c'}$

$$K_c'$$

Otra propiedad es que si tenemos una reacción A y le sumamos otra reacción B la resultante será una reacción C de tal manera que se cumplirá $K_cC = K_cA \cdot K_cB$.

8.4.- Relación entre K_c y K_p

Imaginemos la siguiente reacción:



$$K_p = \frac{P_c^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$P_A^a \cdot P_B^b \cdot P^{-\Delta n} = \frac{K_p}{R^{\Delta n} T^{\Delta n}}$$

V

$$K_c = K_p \cdot (R T)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c \cdot (R T)^{\Delta n}$$

Δn = incremento del numero de moles (n productos – n reactivos)

Esta expresión nos indica que $K_c = K_p$ cuando el incremento de moles sea 0.

Hay veces que conviene expresar la constante de equilibrio en función de las fracciones molares.

$$K_x = \frac{X_c}{c} \cdot \frac{X_d}{d}$$

$$X_a^a \cdot X_b^b P_i = X_i P ; X_a = \frac{n \text{ moles de a}}{n \text{ moles totales}}$$

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

8.5.- Factores que afectan a la posición de equilibrio

Una reacción química que haya alcanzado el equilibrio químico mantendrá constantes la

Concentraciones de equilibrio mientras no haya factores externos que la modifiquen.

Las causas que pueden modificar las concentraciones son cambios de temperatura,

cambios de concentración, cambios de presión. El efecto que causan estos cambios pueden

estudiarse cualitativamente acudiendo al principio de L'Chatelier Brown.

cuando se introduce una modificación sobre un sistema en equilibrio, el sistema reacciona en el sentido de contrarrestar dicha modificación

-influencia de los cambios de temperatura

.si aumento la temperatura se desplaza en sentido contrario

.si disminuyo la temperatura se desplaza en su sentido

reacción exotérmica (Δ

$H < 0$) // reacción endotérmica (Δ

$H > 0$)

-influencia del cambio de concentración

.si aumentamos la concentración la reacción se desplaza hacia el lado contrario

de donde la hemos aumentado la concentración.

.si disminuimos la concentración la reaccion se desplaza hacia el lado donde hemos disminuido la concentración.

-influencia del cambio de presion

. Δ
 $n = 0$ -----la presion no influye.

. Δ
 $n < 0$ ----- .si la presion aumenta la reaccion se desplaza hacia donde haya menos moles.

.si la presion disminuye la reaccion se desplaza hacia donde haya mas moles.

8.5.-Relacion que existe entre las propiedades coligativas y cambios energéticos

$\ln K_p = - \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right]$ relacion que existe entre la cte de

K_p a dos temperaturas distintas.

-elevacion del punto de ebullición

el incremento de la t° de ebullición será

$\Delta T = T_{\text{ebullición}}$

$\ln X_1 = - \frac{\Delta H_{\text{vapor}}}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{ebullición}}} - \frac{1}{T} \right]$

$R T \cdot T_{\text{ebullición}}$

en disoluciones diluidas T y T_{eb} son muy parecidas por lo que puedo aproximar

$T \approx T_{\text{ebullición}}$

$\ln X_1 = - \frac{\Delta H_{\text{vapor}}}{R T_{\text{ebullición}}}$

$R T_{\text{ebullición}}^2$

$\Delta T = K_f \cdot m$ para disolvente

Considerando cuestiones energéticas de la reaccion hemos llegado a la expresión que

nos relaciona el incremento de la temperatura de ebullición con las variables que en la expresión aparecen.

Utilizando el mismo razonamiento para el descenso crioscópico.

$$\Delta T = K_f \cdot m \text{ para disolvente}$$

9.-Cinética química o cinética química.

La cinética química es la parte de la química que se ocupa de la velocidad con la que transcurre una reacción química y de la trayectoria o el camino seguido por una reacción química

para llegar a reactivo o producto.

9.1. Velocidad de reacción .

Se define como la variación de las concentraciones de reactivos o productos en función del tiempo.

$$\frac{dR}{dt} \text{ o } \frac{dP}{dt}$$

Se define la velocidad de esa reacción como:

$$V = - \frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \text{ la concentración del reactivo R : reactivos}$$

disminuye en función del P : productos

tiempo, por ello es negativo

Un gran número de reacciones transcurren a través de una serie de procesos simples. A estos procesos simples se les denomina reacciones elementales y la suma de estos procesos elementales configuran la trayectoria o mecanismo de la reacción.

El método científico aplicado a la cinética química engloba tres etapas fundamentales:

1ª Etapa: consiste en la selección del procedimiento de medida de las concentraciones

y basándose en ese procedimiento estudiar la dependencia de la velocidad de la reacción en función de la concentración y la temperatura.

2ª Etapa: en un segundo paso y en función de los resultados anteriores se elabora

teóricamente un posible mecanismo de reacción

3ª Etapa: una vez que se ha propuesto este mecanismo de reacción sería ver cuáles serían las

velocidades de reacción y posterior comprobación experimental.

$$V = K []$$

Si expresamos esto lo que intentamos es averiguar a través de los pasos dados el valor de K que es la constante de velocidad específica de la reacción.

Imaginemos una reacción química del tipo $a A + b B \rightarrow c C + d D$ donde A y B son reactivos y C y D son productos. Según lo que hemos dicho la velocidad de la reacción será:

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Frecuentemente se suele expresar la velocidad más en función de la variación de la concentración de reactivos que en función de la concentración de los productos.

Cuando se trata de sistemas líquidos la concentración suele expresarse en molalidad y si se trata de sistemas gaseosos la concentración suele expresarse en función de la presión.

– **Significado gráfico de la velocidad de reacción.**

Cuando la representación de la concentración frente al tiempo nos proporciona líneas rectas se dice que estamos frente a reacciones de orden 0 porque como se observa en la gráfica la velocidad de reacción es independiente y constante de la variación de reactivos y productos con respecto al tiempo ya que la pendiente de la recta sería la velocidad de reacción que como vemos es constante.

Cuando la representación de la concentración frente al tiempo nos proporciona curvas la velocidad de reacción no es constante ya que la pendiente de la curva sería la velocidad de reacción que como vemos varía en cada punto. Estamos entonces frente a reacciones de orden distinto a 0.

De todas las sustancias que intervienen en una reacción química no todas afectan a la velocidad de reacción, por ello es importante determinar cuáles de los productos y reactivos deben incluirse en la expresión de la velocidad. La expresión que da la velocidad de reacción en función de las especies que influyen en la velocidad se denomina Ley de velocidades de la reacción y su determinación es experimental.

9.2. – Tratamiento matemático de las diferentes ecuaciones de velocidad

Imaginemos una ecuación general $A \rightarrow \text{productos}$.

Si suponemos que la reacción es de orden 1 $V = -\frac{d[A]}{dt} = K [A]$

Vamos a suponer que el volumen del sistema no varíe y vamos a llamar C a la concentración de A :

$$[A] = C$$

$$-\frac{dC}{dt} = K C$$

La concentración de la que partimos inicialmente es C_0 para $t = 0$ y C la concentración que queda de A transcurrido un tiempo t. Integrando nos quedará la ecuación de la concentración en función del tiempo

$$\ln C = \ln C_0 - K t$$

Si a esta expresión le aplicamos los logaritmos de ambos lados sería

$$\lg C = \lg C_0 - K t$$

2,303

lo que se mide no es la disminución de la concentración de reactivo sino la concentración de producto en cada momento.

Basándonos en esto surge una nueva forma de expresar esta ecuación en función de la concentración inicial de A (C_0) y la concentración desaparecida de A (Y).

$$C = C_0 - Y \quad \ln (C_0 - Y) = \ln C_0 - K t$$

De las expresiones que hemos deducimos, vemos que si representamos $\ln C/C_0$, $\ln C$ o $\ln (C_0 - Y)$ frente al tiempo obtendremos rectas cuya ordenada en el origen sería 0, $\ln C_0$ y pendiente de la recta $-K$ respectivamente.

De esta grafica se puede deducir cual es la concentración inicial y por la pendiente puedo saber cual es la constante de velocidad específica de la reacción

Sin hacer graficas y utilizando la ecuación $\ln (C_0 - Y) = \ln C_0 - K t$ obtenemos resultados similares de la constante de velocidad K entonces podemos decir que la reacción es de orden 1.

Si en una reacción la concentración de reactivo permanece constante a lo largo de la reacción esta quedara englobado en el valor de la constante de la velocidad específica de la reacción y la influencia que tenga en la velocidad de la reacción quedara inadvertida. A este tipo de reacciones se le llaman *reacciones de seudoprimer orden*.

Consideremos la reacción de 2º orden del tipo $A + B \rightarrow \text{productos}$. Para que la reacción sea de 2º orden tiene que cumplirse que

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

dt dt

y que esa velocidad sea igual a $K_1 [A]^2$ o $K_2 [B]^2$ o $K_3 [A][B]$ es decir que sea de 2º orden respecto de A, que sea de 2º orden respecto de B o que sea de 2º orden respecto de A y de B.

El tratamiento matemático que tendríamos que aplicar a las dos primeras posibilidades es el mismo que el utilizado anteriormente

$$[A] = C$$

$$[A_0] = C_0 - \frac{dC}{dt} = K t \cdot dt$$

C^2

Si consideramos C_0 para $t = 0$ y C transcurrido un tiempo t e integramos obtendríamos esta expresión

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + K t$$

$C C_0$

Expresión que nos relaciona la concentración en función de t para reacciones de 2º orden.

De esta expresión se deduce que si representamos la inversa de la concentración en función del tiempo obtendríamos rectas cuya ordenada en el origen sería $\frac{1}{C_0}$ y su pendiente K

Co

• **cuadro de cómo sería el orden de reacción**

ORDEN ECUACIÓN TRAZO LINEAL DIMENSIONES UNIDADES

$$0 \quad C_0 - C = Kt \quad Y \ggggggg \quad t \quad [] \quad t^{-1} \quad Ms^{-1}$$

$$1 \quad \ln \frac{C_0}{C} = Kt \quad \ln C \ggggggg \quad t \quad t^{-1} \quad S^{-1}$$

C

$$2 \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad \frac{1}{C} \ggggggggg \quad t \quad []^{-1} \quad t^{-1} \quad M^{-1} s^{-1}$$

C Co C

$$3 \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad \frac{1}{C} \ggggggggg \quad t \quad []^{-2} \quad t^{-1} \quad M^{-2} s^{-1}$$

$$2 \quad C^2 - C_0^2 = Kt \quad C^2 \ggggggg \quad C_0^2 \quad C^2$$

.

.

.

.

.

$$n \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad \frac{1}{C} \ggggggggg \quad t \quad []^{-n+1} \quad t^{-1} \quad M^{-n+1} s^{-1}$$

$$(n-1) \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad \frac{1}{C} \ggggggg \quad C_0 \quad C^{n-1}$$

• **Vida fraccionaria de una reacción**

Se entiende como vida fraccionaria de una reacción al tiempo transcurrido para que haya reaccionado una determinada cantidad de reactivo.

De todas las posibles vidas fraccionarias que hay la vida media o periodo de semirreacción es el tiempo transcurrido para que reaccione la mitad de la cantidad de reactivo

ORDEN ECUACIÓN VIDA MEDIA

$$0 \quad C_0 - C = Kt \quad \frac{C_0}{2}$$

2K

$$1 \ln \frac{C_0}{C} = Kt \quad 0.693$$

C K

$$2 \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad 1$$

C Co Co K

$$3 \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = Kt \quad 3$$

$$2 \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad 2 \quad 2KCo \quad 2$$

.

.

.

.

.

$$n \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = Kt \quad \frac{2}{n-1} - 1$$

$$(n-1) \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = K(n-1) \frac{1}{C_0^{n-1}}$$

En la expresión de orden n es valido para todo valor de n , excepto para el 1.

• Determinacion experimental del orden de la reaccion

Existen dos metodos

Metodo integral: utiliza la ecuaciones de la velocidad integral

Metodo diferencial: este 2º metodo es mas sencillo y util para reacciones complejas cuya

Ecuación de velocidad sea difícil de integrar.

Implica la determinación de la velocidad inicial de reaccion cuando varia

la concentracion inicial de uno de los reactivos mientras permanecen

constantes los demas.

Imaginemos la siguiente reaccion:

A + B + C productos

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dy}{dt} = K [A]^{n1} [B]^{n2} [C]^{n3}$$

dt dt

vamos a suponer que hacemos la experiencia variando la concentración de A pero sin variar la de B y C; entonces la podemos expresar de esta forma

$$\log \frac{dy}{dt} = \log K' + n_1 \log [A] + n_2 \log [B] + n_3 \log [C]$$

dt

si representamos el logaritmo de la velocidad en función del logaritmo de la concentración de A obtendremos una recta cuya ordenada en el origen sea $\log K'$ y cuya pendiente sea n_1 .

• Reacciones complejas

como suele ocurrir casi siempre la mayoría de las reacciones no transcurren según procesos sencillos sino por combinaciones de ellos. Este tipo de reacciones que transcurren de forma más compleja se denominan reacciones complejas y aunque no existe un método general para todas vamos a ver algunos casos ilustrativos.

a) reacciones reversibles $A \xrightleftharpoons{K_1} B \xrightleftharpoons{K_2} C$ La velocidad a la que se

A $\rightarrow$ B forma A es = que a la que

$$K = \frac{K_1}{K_2} \text{ se forma B}$$

K_2

b) reacciones consecutivas $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$

A B C

$$V_A = K_1 \cdot [A]$$

$$V_B = K_1 \cdot [A] - K_2 \cdot [B]$$

$$V_C = K_2 \cdot [B]$$

c) estado estacionario

Muchas reacciones transcurren a través de productos intermedios muy reactivos y por tanto en concentraciones muy pequeñas. El estudio de estas reacciones se simplifica acudiendo a lo que se denomina estado estacionario que consiste en suponer que la concentración de estos reactivos permanece constante a lo largo de la reacción.

• Factores que afectan a la constante de velocidad de una reacción

Es claro que los factores que afectan a la velocidad de una reacción son múltiples como lo demuestra la experiencia

. en reacciones heterogéneas influye la superficie de contacto

. influye la naturaleza del reactivo en la velocidad de la reacción

. la temperatura influye en la velocidad de la reacción

. la luz influye en la velocidad de la reaccion

. los catalizadores pueden ser activadores o desactivadores de la reaccion. Los catalizadores son sustancias que no intervienen en el balance global de la reaccion.

FASES

1.- numero de fases de un sistema

Se entiende por fase de un sistema la parte del sistema que en su totalidad es uniforme considerada física y químicamente.

Una fase puede consistir en una cierta cantidad de materia que puede estar en una sola porcion o dividida en diferentes porciones. Por ejemplo el hielo constituye una fase independientemente si esta en un bloque como si esta en trozos, esta fragmentacion no puede llegar a tamaño molecular. Por ejemplo una disolución de Na Cl en agua tambien constituye una sola fase aunque a tamaño molecular podriamos distinguir perfectamente dos especies distintas.

. En el caso de los gases dado que estos son totalmente miscibles en todas proporciones solo existira una fase en cualquier mezcla gaseosa.

. En el caso de los liquidos no siempre son miscibles, por eso en el caso en que no sean miscibles existiran varias fases dependiendo de los liquidos.(p.e aceite y agua)

. En el caso de los solidos, tanto si tienen diferente composición química como si tienen la misma composición pero con diferentes estructuras cristalinas se consideran diferentes fases.

(p.e grafito y diamante tienen la misma composición pero han cristalizado en sistemas diferentes)

2.- componentes de un sistema

Es necesario conocer la composición de un sistema para determinar la composición química de ese sistema. De ahí surge la definición de componente de un sistema que se define como el menor numero de especies químicas diferentes e independientes necesaria para describir la composición de las diferentes fases del sistema. (p.e. agua con azucar disuelto forman una sola fase que es la disolución mientras que cuando en ese mismo agua empieza a aparecer azucar solida entonces ya hay dos fases que son la disolución azucarada y el azucar solido)

3.- numero de grados de libertad

Algunas propiedades de las fases de un sistema son independientes de la cantidad de fase presente, asi por ejemplo la temperatura, la presion, densidad,..esta propiedades se denominan propiedades intensivas sin embargo hay otras propiedades que si dependen de la cantidad de fase que se denominan propiedades extensivas.

Por ejemplo un sistema de una fase y un solo componente puede tener muchas propiedades intensivas; si queremos definir exactamente el estado de un sistema seria necesario medir los valores de muchas variables (presion, temperatura, densidad, indice de refraccion) sin embargo la experiencia nos indica que no es necesario especificar todas estas propiedades para caracterizar el sistema, todas las propiedades intensivas de un sistema puro quedan determinadas si se conocen la temperatura y la presion, esto quiere decir que para conocer el estado de un sistema basta fijar arbitrariamente algunas propiedades intensivas de manera que quede perfectamente definido el estado del mismo. De ahí la surge definición de grados de libertad de un

sistema que se define como el menor numero de variables intensivas que es necesario determinar para fijar el valor de las demas variables intensivas.

Teniendo en cuenta lo que acabamos de decir, otra forma de definirlo es decir que es el numero de variables intensivas que podemos modificar sin que cambie el numero de fases.

4.- sistemas de una sola fase

Es necesario establecer la relacion entre el numero de componentes del sistema y el numero de grados de libertad; se demuestra que los grados de libertad en los sistemas químicos corrientes constituidos por una sola fase el numero de componentes y el grado de libertad estan relacionados por la expresión:

$$\delta = C + 1$$

5.- regla de la fase

La regla de la fase determina el numero de grados de libertad en un sistema de C componentes y F fases. Esta regla fue deducida por Gibbs en el 1978.

La regla que el demostro dice que los grados de libertad de un sistema son igual al numero de componentes del sistema menos en numero de fases del sistema mas 2

$$\delta = C - F + 2$$

Considerese que los C componentes se distribuyen entre las F fases; en este caso los grados de libertad del sistema se calcularian sumando el numero total de variables intensivas que se requieren para describir por separado cada fase y restando de estas variables el numero de variables cuyos valores quedan determinados por las relaciones de equilibrio entre fases.

Si las concentraciones las expresamos en fracciones molares y hemos dicho que el sistema tiene C componentes esta claro que para cada caso necesitamos conocer C - 1 componentes, esto es porque la suma de las fracciones molares es 1.

Si tenemos F fases necesitamos conocer F (C - 1) como variables de concentraciones. A estas variables se les unen dos variables intensivas que son la presion y la temperatura.

Suponemos que para cada dos fases distintas yo puedo suponer una relacion de equilibrio de forma que C1 es la concentración de un componente en la fase 1 y C2 la concentración del mismo componente en la fase 2, asi que

$$K = \frac{[C1] \text{ fase 1}}{[C2] \text{ fase 2}}$$

$$[C2] \text{ fase 2}$$

Esta relacion la podria establecer para cada una de las fases del sistema. Necesitaria establecer (F - 1) relaciones de equilibrio. El numero total de componentes del sistema es C por eso necesito establecer (F - 1) relaciones de equilibrio para cada componente C. (F - 1).

El numero de variables intensivas que necesito conocer es F (C - 1) + 2 y por lo tanto el numero de grados de libertad sera

$$\delta = F (C - 1) + 2 - C (F - 1)$$

6.- diagrama de fase

6.1.- el sistema de un solo componente

Concretamente el agua (H_2O) lo vamos a estudiar en funcion de la presion y la temperatura; en primer lugar lo haremos a presiones y temperaturas moderadas y veremos el significado que tienen cada linea, punto, ect, del diagrama

En cada zona hay una sola fase: F1: vapor, F2: liquido, F3: solido. A lo largo de la linea tenemos la interfase. En el punto de intersección entre las tres lineas hay equilibrio entre las tres fases.

Según la regla de la fase

. en el punto 1: $\delta = 1 - 1 + 2 = 2$ >>>>>>>>>>>>>>> tenemos libertad para cambiar dos variables sin cambiar las concentraciones del sistema.

. en el punto 2: $\delta = 1 - 2 + 2 = 2$ >>>>>>>>>>>> podemos variar una variable del sistema sin que cambien las condiciones del sistema porque si yo

elijo una de ellas la 2ª ya me viene impuesta por

las condiciones del sistema.

. en el punto 3: $\delta = 1 - 3 + 2 = 0$ >>>>>>>>> en este punto que es el equilibrio no puedo modificar

ninguna variable porque ese punto solo se da con esas

condiciones.

. en el punto 4: lo que ocurre es que por encima de esa temperatura so se puede obtener agua

liquida por mucho que se aumente la presión (punto crítico). El agua a temperatura

superior a 374 °C siempre será vapor de agua, nunca agua líquida.

. la linea discontinua significa: que yo puedo obtener agua liquida sobre enfriada (agua liquida por

debajo de la temperatura de solidificación). Esto solo se puede

conseguir en recipientes muy limpios partiendo de agua muy pura.

6.2.- sistemas liquidos de dos componentes

En sistemas líquidos de dos componentes el diagrama de fases mas sencillo es el de aquellos sistemas que pueden separarse en dos fases líquidas, estos sistemas suelen estudiarse a presión constante de una atmósfera que es una presión suficientemente alta como para que no se forme vapor en el equilibrio y a temperatura suficientemente alta como para que no aparezca fase sólida en el equilibrio.

$W_t = \text{masa } W_1 \text{ masa de la fase 1 } W_t = W_1 + W_2$

total W2 masa de la fase 2

Si lo referimos a un solo componente

$$W_t \cdot X_t = W_1 \cdot X_1 + W_2 \cdot X_2 \quad \underline{W_1 = X_2 - X}$$

$$W_2 X - X_1$$

La proporción en la que se dividen dos fases es inversamente proporcional al segmento contrario.

6.3.- sistema sólido-líquido de dos componentes. Formación de una mezcla eutéctica

vamos a considerar el sistema de dos componentes a unas determinadas condiciones de presión y temperatura en el que se forman una o dos fases sólidas; dentro de ellas el sistema más sencillo es aquel en el que los líquidos son totalmente miscibles entre sí y donde las únicas fases sólidas son las formas cristalinas puras de los dos componentes.

El ejemplo que vamos a utilizar es el del sistema benceno-naftaleno.

. las curvas AE y EB corresponden a la temperatura en la que están en equilibrio disoluciones de benceno-naftaleno de diferente concentración con benceno y naftaleno puro.

. en la zona sólida que corresponde a la línea horizontal o por debajo de ella tenemos 2 fases y 2 componentes, tenemos los cristales de benceno y los cristales de naftaleno aunque en un principio parezca que tengamos una sola fase (siempre que haya 2 sólidos que cristalicen formando cristales distintos habrá 2 fases).

. el punto E se denomina punto eutéctico y la mezcla en ese punto se denomina mezcla eutéctica. La principal característica de este punto es que se pasa de sólido a líquido en un intervalo muy pequeño de temperatura. (un ejemplo de su aplicación es el estaño)

. en el punto P que está sobre la línea tenemos 2 fases que son la líquida y la sólida siendo esta ficticia. Si estamos por debajo de la línea nos encontramos con 2 fases con sus cantidades correspondientes.

. vamos a interpretar la regla de las fases en el punto eutéctico E

$$\delta = 2 - 3 + 2 = 1$$

en el punto E son ficticias tanto la fase sólida del benceno como la del naftaleno.

6.4.- sistemas sólidos-líquidos de 2 componentes con formación de compuestos.

Los sistemas en los que los componentes muestran cierta afinidad uno con el otro dan lugar a veces a la formación de un componente que existe en estado sólido, compuesto que corresponde a una relación molar sencilla de los dos componentes. Un ejemplo de estos sistemas es el que forman la formamida y el ácido formico:

. las disoluciones que se enfrían siguiendo la línea MN o RQ dan lugar a ácido formico sólido o a formamida sólida respectivamente, sin embargo las disoluciones que se enfrían siguiendo las líneas PN o PQ dan lugar a un compuesto sólido que resulta de la unión equimolecular del ácido formico y la formamida. En el punto N existe equilibrio entre la disolución, el ácido formico y el nuevo compuesto, mientras que en el punto Q existe equilibrio entre la disolución, la formamida y el compuesto intermedio. Tanto N como Q corresponden a dos puntos eutécticos que generalmente tienen dos puntos de fusión distintos

. vamos a ver ahora lo que ocurre a una determinada composición cuando variamos la temperatura

. punto 1 : 1 fase liquida con 2 componentes; 60 % formamida y 40 % acido formica

. punto 2 : 2 fases ; 1 fase solida (ficticia) con 1 componente ; 100 % compuesto intermedio

1 fase liquida con 2 componentes ; 60 % formamida y 40 % aci.for.

$W_t = 100\%$ fase liquida

. punto 3 : 2 fases ; 1 fase liquida con 1 componente ; 100 % compuesto intermedio.

1 fase solida con 2 componentes ; 70 % formamida y 30 % aci. for.

$W_l = 50\%$; $W_s = 50\%$

. punto 4 : 3 fases ; 1 fase solida con 1 componente ; 100 % formadida

1 fase solida con 1 componente ; 100 % compuesto intermedio

1 fase liquida con 2 componentes; 80 % formamida y 20 % aci. for.

W_s, W_s, W_l viene dada por los segmentos correspondientes

. punto 5 : 3 fases ; 1 fase solida con 1 componente ; 100 % formamida

1 fase solida con 1 componente ; 100 % compuesto intermedio

1 fases solida con 1 componente ; 100 % acido formica

$W_{s1} = 1/5$ $W_{s2} = 4/5$ $W_{s3} = 0$ (acido formica)

. punto 6 : 2 fases ; 1 fase solida con 1 componente ; 100 % formamida

1 fase solida con 1 componente ; 100 % acido formica

$W_{s1} = 60\%$ (formamida) $W_{s2} = 40\%$ (acido formica)

6.5.– sistemas solidos–liquido con dos componentes solidos miscibles

Corresponde generalmente a aleaciones que son sistemas que presentan en estado solido una sola fase y este comportamiento es el resultado de la miscibilidad total de los dos componentes en estado solido

Las aleaciones intersticiales son aquellas en las que los atomos de un compuesto pueden colocarse en los espacios intersticiales de la red del otro compuesto que generalmente tiene atomos de mayor tamaño. En este caso de aleaciones se da la miscibilidad parcial.

La miscibilidad total se da en aleaciones sustitucionales, en este caso los atomos de los dos componentes tienen tamaño muy parecido y se pueden sustituir mutuamente en la red cristalina.

Aleación intersticial Aleación sustitucional

.formas del diagrama

punto 1 ; 1 fase liquida

punto 2 ; 1 fase solida

punto 3 ; 2 fases; 1 fase liquida

1 fase solida

6.6.-diagramas de presion de vapor que muestran la composición del vapor y el liquido.

El vapor se

enriquece

en el compo

nente mas

volátil.

Hay veces que las graficas presentan máximos y minimos y entonces la representación seria del tipo

P = punto azeotropico

(se iguala la composion

de vapor y de liquido)

.destilación

Por destilaciones sucesivas conseguimos obtener un liquido que antes tenia el 25 % de benceno y ahora tiene el 95 % de benceno. A este proceso se le denomina destilación fraccionada que es la aplicación sucesiva de una destilación simple. Se utiliza principalmente para separar mezcla. Se puede hacer cuando las diferencias de presion de vapor sean muy distintas.

Para realizar estas destilaciones fraccionadas se utilizan:

–columna de relleno: la cual se calienta y el liquido se evapora condensándose asi en las bolitas y el vapor se va enriqueciendo en el elemento mas volátil.

–columna de plato: la cual se calienta y el liquido se va evaporando y condensando en las bandejas. Cuantas mas bandejas tenga de liquido condensado mejor sera la destilación. La columna de platos se utiliza mucho en el ambito industrial y se denomina columna de plato de Borbotes de tal forma que el rendimiento de una columna viene determinado por el numero de platos teóricos. Estos platos teóricos serian los que corresponden a una

separación determinada, por ejemplo si una columna la utilizásemos para llegar de A a B y hemos realizado 3 destilaciones ideales se dice que la columna es de 3 platos teóricos. En la práctica las columnas de plato no son totalmente eficaces y cada plato no se comporta de forma ideal por ello se recurre sobre todo a columnas de relleno a lo que denominamos altura equivalente a un plato teórico (A.E.P.T.) que se utilizan para determinar el rendimiento de una columna. De forma general en el laboratorio la AETP suele ser de unos pocos cm.

TERMOQUÍMICA O TERMODINÁMICA QUÍMICA

La termoquímica es la parte de la química que estudia el calor puesto en juego en las reacciones químicas y sus transformaciones. En toda reacción química o se consume calor o se desprende calor.

El estudio del calor tiene muchas aplicaciones en las reacciones químicas y además porque el calor de reacción tiene mucho que ver con el sentido espontáneo o no de una reacción química.

Teniendo en cuenta el tipo de sistema que nos podemos encontrar, tenemos tres tipos de sistemas:

.sistema aislado: es aquel que no intercambia ni materia ni energía con sus alrededores.

.sistema abierto: es aquel que solo intercambia energía con sus alrededores.

.sistema abierto: es aquel que intercambia energía y materia con sus alrededores.

El estado de un sistema viene determinado por los valores de ciertas propiedades. Estas propiedades pueden ser microscópicas o macroscópicas:

.propiedades microscópicas : son aquellas que describen el comportamiento de las partículas individuales del sistema.

.propiedades macroscópicas: son aquellas que se refieren al comportamiento global de un gran número de partículas. (el conjunto de partículas tienen una determinada masa y volumen).

La termodinámica solo trata de las propiedades macroscópicas de un sistema.

En cualquier sistema las variables más importantes son concentración, presión, volumen, composición y temperatura denominadas funciones de estado. Otras variables son la energía interna U , la entropía S y la energía libre de Gibbs G .

Una variable en función de estado es aquella variable cuyo valor depende exclusivamente del estado del

sistema, de tal forma que cuando cambio el estado del sistema la variación que experimentan estas variables dependen exclusivamente del estado inicial y final del sistema y no del camino seguido para pasar de un estado a otro. Las variables función del sistema no son independientes.

$$P \cdot V = n R T$$

La termodinámica trata exclusivamente estados de equilibrios de tal forma que además las funciones de estado tienen valores uniformes y constantes en todo el sistema que no cambia con el tiempo.

1.-Primer principio de la termodinámica principio de la conservación de la energía.

Fue enunciado por Clausius en el año 1848 y dice así *en cualquier proceso químico la energía puede transformarse de una forma a otra incluyendo calor y trabajo pero nunca se crea ni se destruye*. La energía interna de un sistema se define como el calor menos el trabajo.

$$U = Q - W$$

Si la U de un sistema se conserva, el incremento de la energía interna sería igual al calor absorbido por el sistema menos el trabajo ejercido por el sistema.

El criterio de signos que se acepta es que el calor absorbido por el sistema es positivo y el trabajo realizado por el sistema también es positivo.

$$Q +$$

$$W$$

Tanto Q como W son formas de transferencias de energía, pero no son fluidos materiales ni naturales por tanto no son propiedades del sistema ni son funciones de estado.

El calor es la energía transmitida a causa de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores.

El trabajo es la energía transmitida mediante una conexión mecánica entre el sistema y sus alrededores.

2.-Calor de reacción y ecuaciones termodinámicas.

Centrándonos más en el concepto de reacción y basándonos en el 1º principio de la termoquímica podríamos decir que la diferencia de energía interna entre los reactivos y los productos es una cantidad constante ya que solo depende de la naturaleza de las sustancias que intervienen en la reacción y no del camino seguido de tal forma que para una presión y una temperatura determinada el incremento de energía interna es el mismo siempre que los estados inicial y final sean los mismos.

En procesos a volumen constante $U = QV$.

En procesos a presión constante (que son la mayoría que se dan a nivel de laboratorio e industrial) se introduce una nueva función de estado denominada entalpía (H) que se define como la energía interna más el trabajo realizado.

$$H = U + P.V$$

La variación de entalpía es igual al calor a presión constante.

$$Q_p = H$$

¿Qué relación existe entre U y H ?

. Si la relación se lleva a cabo entre líquidos y sólidos $\Delta U = \Delta H$ puesto que en este caso el trabajo es 0.

. si la relación tiene lugar entre gases $\Delta H = \Delta U + P.V$

$$\Delta H = \Delta U + n R \Delta T$$

El calor de la reacción cuando el calor es absorbido en la reacción se denomina reacción endotérmica.

El calor de reacción cuando el calor es despendido en la reacción se denomina reacción exotérmica.

El calor de reacción depende de la presión y la temperatura y se encuentra tabulada en 25 °C y 1 atm de presión.

Las ecuaciones termoquímicas son aquellas que expresan la reacción química indicando el calor de reacción y el estado de la sustancia. En las ecuaciones termoquímicas se puede operar como si fueran operaciones algebraicas.

3.-Ley de Hess (aplicada a la termoquímica). Ley de la aditividad de los calores de reacción.

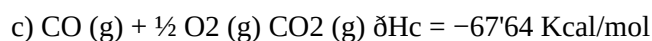
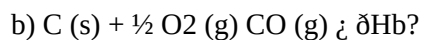
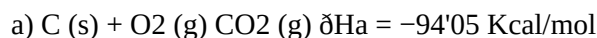
Fue enunciada en el año 1840 y dice así *para un proceso determinado donde reactivos dan productos tanto ΔH como ΔU son los mismos dependiendo del estado inicial reactivo y del estado final producto y no de los pasos intermedios que se haya que dar para llegar de unos a otros.*

$$\Delta H = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

De tal forma que cuando una reacción química puede expresarse como suma algebraica de dos o mas reacciones, el calor global puesto en juego es igual a la suma algebraica de los calores de reacción de las reacciones o procesos parciales.

Esta ley es muy útil para calcular calores de reacción de los que no se puede calcular directamente su calor de reacción.

Ejemplo:



$$a = b + c \gg \gg \gg \gg \gg \Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c \gg \gg \gg \gg \gg \Delta H_b = -94'05 + 67'64 = -26'31 \text{ Kcal/mol}$$

3.1.-Calor de formación o entalpía normal de formación (ΔH_f).

Se define como la entalpía de la reacción de formación de un mol de una sustancia en estado normal a partir de las sustancias en estado normal o estandar también, es decir, a 1 atmósfera de presión y a 25° C o 298° K.

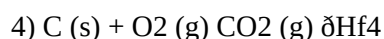
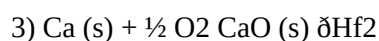
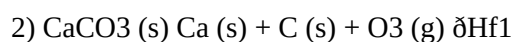
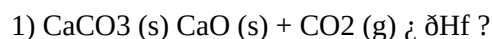
Si $\Delta H_f > 0$ el compuesto es inestable.

Si $\Delta H_f < 0$ el compuesto es estable.

Por norma se define ΔH_f para los elementos como 0. Por supuesto los valores de las entalpías de formación de gran cantidad de sustancias se encuentran tabuladas de tal forma que si yo quiero conocer la entalpia de formación de una reaccion cualquiera puedo determinarla siempre que se conozcan las entalpías de las sustancias que la formen.

En la reaccion de descomposición del CaCO_3 para dar CaO y CO_2 de la que no conozco ΔH_f si puedo conocerla siempre que conozca la entalpia de descomposición del CaCO_3 y la entalpia de formación del CO_2 y CaO .

Ejemplo:



$$1 = 2+3+4 \gggggggggg \Delta H_f = \Delta H_{f1} + \Delta H_{f2} + \Delta H_{f3}$$

en general la $\Delta H = \sum \Delta H_f \text{ productos} - \sum \Delta H_f \text{ reactivos}$ y multiplicados por sus respectivos coeficientes estequiometricos.

3.2.-Calor o entalpia de combustión.

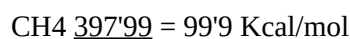
Se define como ΔH_c y seria el calor desprendido en la combustión completa de un mol de un compuesto en su estado normal o estandar.

3.3.-Energia de enlace o disociación.

Se conoce experimentalmente que la energia de enlace del H_2 es de 104'2 Kcal/mol que seria la misma energia que se necesitaria para pasar de 2H a H_2 .



en el caso del CH_4 necesitaríamos 397'99 Kcal/mol para romper los 4 enlaces de C, se determina experimentalmente que la energia necesaria para romper un enlace C-H es aproximadamente igual, independientemente de la molécula en la que interviene dicho enlace.



4

Por ello se suele hablar de energia media de enlace, y este valor se suele utilizar independientemente de la molécula de la que se trate , por ello tambien existen valores tabulados de la energia media de enlace.

4.-Ley de Kirchoff.

Esta relacionado con la entalpia de reaccion y la temperatura. Imaginemos una reaccion química a presion constante, en la que los reaccionantes a una temperatura T1 se convierten en los productos a la temperatura de T1

R (T1) P (T1)

entonces a una temperatura T2 esta reaccion puede realizarse siguiendo dos caminos:

P (T2)

R (T1) P(T2)

R(T1)

Se define capacidad calorífica al calor necesario para aumentar 1°C un gramo de la sustancia.

Podemos ya calcular cual seria la entalpia puesta en juego en una reaccion considerando los enlaces rotos y los enlaces formados.

$\Delta H = \Delta \text{enlaces rotos} - \Delta \text{enlaces formados}$

otra manera de calcularlo:

$\Delta H = \Delta C_p \text{ productos } (T_2 - T_1)$ con $\Delta C_p = \Delta C_p \text{ prod} - \Delta C_p \text{ react}$

multiplicado por sus correspondientes

coeficientes estequiométricos.

siendo C_p las capacidades caloríficas de un gas a presion y volumen constante.

5.-Exponantiedad de las reacciones.

51