

A/ TERMODINÁMICA QUÍMICA:

- Clasificación de paredes
- Clasificación de sistemas
- Variables termodinámicas

1-Principios de la T.D.

- Primer principio de la T.D

a/ Sistema físico

b/ Sistema químico

- Segundo principio de la T.D

(Enunciado de Clausius, degradación de la energía, entropía)

Procesos reversibles: (ecuaciones de Gibbs)

- Potencial químico
- Magnitudes molares parciales

2-Termodinámica

- Calor de reacción

Gases ideales

Gases ideales + sólidos y/o líquidos

Líquidos / sólidos

- Leyes termodinámicas
 - Ley de Lavousier y Laplace
 - Ley de Hess o Ley de Aditividad de los Calores de Reacción
- Calores de formación
- Variación del calor de reacción con la temperatura
- Calores de disolución, dilución y combustión

3-Equilibrio de fases de sustancias puras

- Equilibrio material

-Equilibrio de fases

Regla de las fases

Compuestos de una fase

-Grados de libertad

Proceso reversible

-Coordenadas de punto triple

Punto crítico

(Clausius y Clapeyron)

4-Disoluciones ideales

-Ley de Raoult

-Potencial químico de una disolución ideal

-Funciones de mezcla

-Miscibilidad

-Diagrama de fases de mezclas binarias

(Diagrama T-Comp)

-Destilación fraccionada

-Disoluciones diluidas ideales

-Aumento ebulloscópico

-Descenso crioscópico

-Presión osmótica

-Solubilidad ideal

5-Disoluciones reales de no electrolitos

-Convenio I, simétrico o racional

Ley de Henry

-Convenio II, asimétrico o practico

-Funciones de exceso

-Crioscopia

-Ebulloscopia

6-Equilibrio químico

-Grado de avance

-Equilibrio químico de gases ideales

- Equilibrio
- Espontaneidad

-Equilibrio en sistemas heterogéneos

-Equilibrios en disolución

- Disoluciones ideales
- Disoluciones reales

-Dependencia de K_p con la P y la T

7-Disoluciones de electrolitos & Equilibrios iónicos

-Electroquímica

-Termodinámica en disoluciones de electrolitos

-Teoría de Svante August Arrhenius

-Teoría de Debye-Hückel

-Iónicas medias

-Equilibrios iónicos

Diluciones de ácidos y bases

Producto de solubilidad

A/ TERMODINAMICA QUÍMICA

La TD es la ciencia que estudia las reacciones químicas desde un punto de vista macroscópico.

El Q es una forma particular de la E.

Las magnitudes de la E sólo tienen sentido con un gran número de moléculas(T,P,V,etc).

Existe TD del equilibrio o TD de los procesos reversibles y TD del no equilibrio o de los procesos irreversibles

En la TD del no equilibrio la reacción está evolucionando, siempre va en un mismo sentido y nunca retrocede

Lo estudia la cinética química (C.Q) que es una ciencia empírica y la cinética moderna que es la practica de una formula (experimental).

Es un sistema la parte del universo que es objeto de nuestro estudio. La parte del universo que no pertenece al sistema y tiene la capacidad de interaccionar con el sistema es el ambiente o alrededores.

Lo que existe entre el sistema y los alrededores son las paredes y pueden ser reales o ficticias. A través de ellas se producen las interacciones.

CLASIFICACIÓN DE LAS PAREDES:

- Rígidas (no) " Flexibles
- Adiabática (Q) " Diatérmica
- Permeable (mat) " Impermeable

CLASIFICACIÓN DE SISTEMAS:

- Abierto(mat) ! paredes permeables
- Cerrado (no mat) ! paredes impermeables
- Aislado (no mat, ,Q) ! paredes rígidas, adiabáticas e impermeables
- Homogéneos " Heterogéneos

Fase es cada una de las partes de un sistema heterogéneo.

Para que un sistema esté en equilibrio se tienen que dar dos condiciones:

- 1–Sus propiedades no varíen con el tiempo.
 - 2–Si el sistema se aísla no cambian sus propiedades.
- Equilibrio mecánico ! No con los alrededores
 - Equilibrio térmico ! No Q
 - Equilibrio material ! No mat

Si se cumplen los tres equilibrios hay equilibrio TD.

Variables TD es sinónimo de propiedades TD y tienen que definir un sistema físico (posición en y V) (velocidad en T).

Estado de un sistema es el conjunto de valores de sus variables TD que describen completamente a dicho sistema.(P,T,V,X).

VARIABLES TDs:

Extensivas ! El valor de la propiedad del sistema es igual a la suma de esa propiedad para todas las partes del sistema.(V,m,X,etc)

Intensivas ! No es la suma de todas las partes. Tiene igual valor en todo el sistema que para una parte del sistema en un sistema homogéneo (P, T, etc).

Sistema homogéneo es aquel en que las variables intensivas tienen el mismo valor en todo el sistema y cada parte del mismo. Un sistema constituido por una sola fase.

Habría un cambio de fase siempre que observemos un cambio brusco en una propiedad intensiva (No tienen que variar todas).

Si el sistema está constituido sólo de gases siempre es homogéneo. Todos los gases se pueden mezclar. Si el sistema está constituido sólo de líquidos puede tener una fase o varias. Si el sistema está constituido sólo de sólidos entonces cada sustancia es una fase.

Las variables TDs son funciones estado y por ello sólo dependen de los valores inicial y final independientemente del camino. En un proceso cíclico la variación de cualquier variable TD es cero.

- principios de la t.d.

PRIMER PRINCIPIO DE LA T.D.

Joule hizo un experimento consistente en encerrar un líquido con paredes adiabáticas con un termómetro colocarle un peso en movimiento en el exterior. De esto dedujo que Q y W era lo mismo pero sólo tienen sentido si se pasa de un cuerpo a otro. Son un tipo de energía.

Energía interna (E, U) = Forma que tienen los cuerpos de almacenar Q y W (esto es una visión macroscópica).

Teorema de la conservación de la E: $dE = dQ + dW$! para un sistema cerrado. E es una función estado pero Q y W no lo son.

" dE En sist. cerrado = 0

$dQ > 0$ si el sistema absorbe calor !E

$dQ < 0$ si el sistema desprende calor !E

$dW > 0$ si el ambiente realiza W sobre el sistema !E

$dW < 0$ si el sistema realiza W sobre el ambiente !E

a/ sistema físico

sistema cerrado, pared diatérmica.

$$dE = dQ + dW$$

$dW = Fdh = -PAdh$ A = superficie Con neg porque W sobre ambiente

$$dW = -PAdh = -PdV$$

$$dE = dQ - PdV$$

b/ Sistema químico

$$1/ V = \text{cte}$$

$$d = 0$$

$$dE = dQ \text{ El } Q \text{ se convierte en función de estado}$$

$$dE > 0 \text{ Sistema recibe } Q ! \text{ reacción endotérmica}$$

$$dE < 0 \text{ Sistema cede } Q ! \text{ reacción exotérmica}$$

$$2/ P = \text{cte}$$

$$dE = dQ - PdV = d (Q - PV) \quad H = Q - PV = \text{Entalpía (función estado)}$$

$$PV = nRT \text{ supongamos } T = \text{cte} ! PdV = RTdn$$

$$dH = dE + PdV + VdP \text{ supongamos } P = \text{cte} ! dH = dE + RTdn$$

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA T.D.

No se puede construir una máquina trabajando con una fuente de calor y proceso cíclico que realiza útil a través de una única fuente de Q (Enunciado de Thomson).

$$! Q \text{ Rend} = 100 \%$$

$$Q ! 0 \%$$

Enunciado de Clausius: para que una máquina con dos focos de calor produzca un útil tiene que adsorber calor de la más caliente y ceder a la más fría y nunca al contrario.

Degradación de la E significa que todas las energías no son de la misma calidad visto desde el punto de vista de la capacidad que tiene esa energía de dar , por lo que todas las energías no son iguales a la hora de producir útil.

La degradación de la energía está relacionada con el orden y desorden del universo. Las energías de más calidad suponen más orden que las de menor calidad (que suponen más desorden).

Cualquier proceso espontáneo que se de en el universo va a ir siempre acompañado de una degradación de la energía.

Entropía es una función estado denominada con la letra 'S' y de una manera cualitativa informa del orden o desorden de un sistema.

Para medir la entropía es necesario un sistema reversible en el cual existe un dQ_{rev} y entonces $dS = dQ_{rev} / T$ Si el proceso no es reversible es igual la 'S' pero $dQ_{rev} > dQ_{irrev}$. Por lo tanto $dS > dQ_{irrev} / T$ (desigualdad de Clausius).

Irreversible más rápida. Reversible más lenta.

$$dQ = q$$

$$dQ_{amb} = - q$$

$$dS + dS_{amb} > 0 \} dS_{univ} > 0$$

$$dS > q / T$$

$$dS_{amb} > -q / T$$

$$dS \geq dQ / T \} dQ \leq T dS < \text{irrev y espontáneo} = \text{rev y equilibrio}$$

$$dE = dQ - PdV \} dE \leq T dS - PdV$$

$$dE \leq d(TS) - PdV + SdT - TdS$$

$$d(E - TS) \leq -SdT - PdV \text{ suponemos } T, V = \text{ctes}$$

$$dA \leq 0 \quad A = E - TS \text{ !Energía libre de Helmholtz}$$

$$\text{Suponemos } T, P = \text{ctes}$$

$$dE \leq T dS - PdV - SdT + SdT - VdP + VdP$$

$$dE \leq d(TS) - d(PV) - SdT + VdP$$

$$d(E - TS + PV) \leq -SdT + VdP$$

$$dG \leq 0 \quad G = E - TS + PV = H - TS \text{ ! Energía libre de Gibbs}$$

Procesos reversibles:(ecuaciones de Gibbs) ($dE = TdS - PdV$)

$$dE = TdS - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

POTENCIAL QUÍMICO:

En consecuencia de las ecuaciones de Gibbs deducimos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} = V$$

donde añadimos los subíndices n para dar énfasis a la condición de composición cte. Sustituyendo en las ecuaciones de Gibbs obtenemos:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i$$

Ahora se considera un proceso en el que las variables de estado cambian a causa de un cambio material irreversible. dG es independiente del proceso que conecte los estados (T, P, ni) y (T + dT, P + dP, ni + dni) pues G es una función de estado. De esta manera dG toma el mismo valor para un proceso irreversible que

para uno reversible que conecte los dos estados, y la ecuación descrita proporciona dG para el cambio material irreversible.

Definimos el potencial químico (μ_i) del componente i en un sistema de una sola fase como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

La ecuación toma entonces la forma: $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$

La expresión última es la ecuación clave de la termodinámica química. Se aplica a procesos en los que un sistema de una sola fase está en equilibrio mecánico y térmico, pero no necesariamente en equilibrio material. Se cumple durante una reacción irreversible y durante el intercambio de materia con los alrededores. Las ecuaciones anteriores eran para sistemas cerrados pero ésta es aplicable a sistemas abiertos.

MAGNITUDES MOLARES PARCIALES:

X = propiedad

$$\mu_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

$$dX = \sum \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ$$

2-termodinámica

Parte de la termodinámica química que se encarga de estudiar los cambios de calor de una reacción química.

$$dQ = dH \text{ si } P = \text{cte}$$

$$dQ = dE \text{ si } V = \text{cte}$$

CALOR DE REACCIÓN:

Calor absorbido o cedido por esa reacción química en el proceso que va desde los reactivos al producto.

$$dQ < 0 \text{ ! cede calor ! reacción exotérmica}$$

$$dQ > 0 \text{ ! absorbe calor ! reacción endotérmica}$$

ν_i = coef. Estequiométrico]

$$\Delta H^\circ_P = \sum \nu_p H_p^\circ - \sum \nu_R H_R^\circ \text{ a } P = \text{cte} = Q_p$$

$$\Delta H^\circ_V = \sum \nu_p E_p^\circ - \sum \nu_R E_R^\circ \text{ a } V = \text{cte} = Q_v$$

$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + P \Delta V$$

GASES IDEALES:

$$E_p = E_v \text{ PV} = nRT \quad Q_p = Q_v + P \Delta V$$

$$P \Delta V = RT \Delta n \quad Q_p = Q_v + RT \Delta n$$

[$\Delta n = \sum p - \sum v$ R siempre que sean todos gases]

GASES IDEALES + SÓLIDOS Y/O LÍQUIDOS:

$$Q_p = Q_v + TR \Delta n_{\text{gases}}$$

LÍQUIDOS / SÓLIDOS:

$$Q_p = \Delta E_p + P(\Delta V)_p \quad Q_p \neq Q_v$$

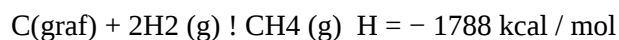
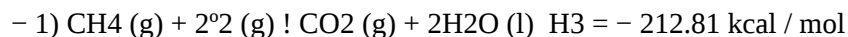
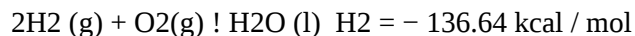
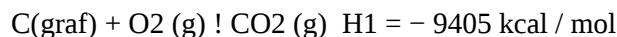
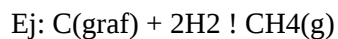
LEYES TERMODINÁMICAS:

• Ley de Lavoisier y Laplace:

El Q de una reacción es de la misma magnitud y signo contrario que para la misma reacción y sentido inverso. (Es siempre cierto cuando P ó V constantes, sino, en sentido inverso también es en camino inverso).

• Ley de Hess o Ley de Aditividad de los Calores de Reacción:

El Q de una reacción química es independiente del número de etapas en las que se produce esta reacción. (Si es a P ó V constante).



CALORES DE FORMACIÓN:

Es el cambio de calor asociado a la reacción de formación de un determinado compuesto.

Reacción de formación: Tiene como único producto ese compuesto y como reactivo los elementos constituyentes.

Q de formación: – Se refiere a 1 mol de compuesto

– $P = 1 \text{ atm} = \text{cte}$! H

– $T = \text{cte}$ Normalmente 25°C o 298.15K

– Elementos en estado de referencia: Sól: Forma más estable a 25°C y 1 atm

Liq puro: 25°C y 1 atm

Gas ideal: 25°C y 1 atm

Ej: $\text{NH}_3 \frac{1}{2} \text{N}_2 (\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g})$

Ej: $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) \quad H^\circ = 0$

La H de un elemento en su estado de referencia siempre es cero. [$H^\circ_f = H^\circ(\text{comp})$]. La forma más estable es lo mismo que decir la menor energía.

VARIACIÓN DEL CALOR DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA:

En T pequeño, CP " cte. (Ej: de 25°C a 40°C)

$$H = \int p H_p - \int R H_R$$

$$\left(\frac{H}{T} \right)_P = \int p \left(\frac{H_p}{T} \right)_P - \int R \left(\frac{H_R}{T} \right)_P$$

$$\left(\frac{H}{T} \right)_P = C_P \int \frac{E}{T} V = C_V$$

$$\left(\frac{H}{T} \right)_P = \int p C_P p - \int R C_P R = C_P$$

$$\frac{d(H)}{dT} = C_P \text{ Si } C_P \text{ " cte}$$

$$H_2 = H_1 + C_P (T_2 - T_1)$$

CALORES DE DISOLUCIÓN, DILUCIÓN Y COMBUSTIÓN:

$\text{ClNa (s)} + 100 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClNa (100 H}_2\text{O)}$

ClNa (dis)

Se rompen y crean enlaces, lo que produce calor denominado de disolución.

Calor diferencial ! Calor a una determinada concentración

Calor integral ! Calor para un rango finito de concentración.

Ej: m 1.110 0.555 0.278 0.139 ... 0 H°_{dis} infinita

$$H^\circ_{\text{dis}} -17.40 -17.54 -17.63 -17.70 \dots -17.88$$

Si va por ejemplo de 1M a 2M se echa soluto y es de disolución, si es de 2 a 1 se echa agua y es de dilución. Si un compuesto reacciona con oxígeno es de combustión.

3-equilibrio de fases de sustancias puras

Un equilibrio de una reacción química puede ser técnico (T), mecánico (P) o material (conc). Los equilibrios materiales de sistemas cerrados se pueden clasificar en equilibrios de fases (cambios de fases) y en equilibrios químicos (reacciones químicas).

En un sistema cerrado en equilibrio termodinámico, el potencial químico de un componente dado es el mismo en todas las fases en las que el componente está presente.

EQUILIBRIO MATERIAL:

La segunda ley de la termodinámica nos permite determinar si un proceso dado es posible. Un proceso que disminuya S_{univ} no puede ocurrir; por el contrario, uno que aumente S_{univ} es posible e irreversible. Los procesos reversibles son aquellos para los que $S_{univ} = 0$; son factibles en principio, pero difíciles de realizar en la práctica.

Equilibrio material significa que en cada fase de un sistema cerrado, el número de moles de cada sustancia presente no varía a lo largo del tiempo.

Dividiremos al equilibrio material en equilibrio químico que es el equilibrio con respecto a la conversión de un conjunto de especies químicas en otras, y equilibrio de fases, que es el equilibrio con respecto al transporte de materia entre las fases del sistema, sin que exista conversión de una especie en otra.

EQUILIBRIO DE FASES: (son siempre a $T = cte$)

Se produce un cambio de fase en un proceso en el cual una propiedad intensiva de una sustancia varía de forma discontinua.

¿ Porqué la sustancia puede ser gas, líquido o sólido? Fuerzas intermoleculares.

Si la atracción que determina una fuerza intermolecular es muy fuerte es sólido (Las moléculas no tienen capacidad de movimiento y están en una situación fija), si son débiles las fuerzas es gas, y si la fase es líquida es por fuerzas intermedias). Las fuerzas intermoleculares dependen de la distancia, la cual depende de la temperatura y la presión. Temperatura y presión determinan que una sustancia sea gas, líquido o sólido en un determinado momento.

Regla de las fases:

$$dT = 0 \quad dP = 0 \quad dG = 0 \quad [< esp = eq] \quad dS_{univ} = 0 \quad ! \quad dS_{sist} = dQ / T$$

$$dE = TdS - PdV$$

$$dE = dQ + d$$

$$dE = 0$$

$$G = f(P, T, n_1, n_2, ..)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i n_i dn_i$$

$$dG = \sum_i n_i dn_i = 0 \quad [< esp = eq] \quad P, T = cte$$

$$\sum_i n_i dn_i = 0$$

$$\sum_i n_i dn_i = 0 \quad ! \quad -dn = 0$$

$$dn + dn = 0$$

COMPUESTOS DE UNA FASE:

El número de componentes de un sistema depende del origen del sistema. El número de componentes de una fase es el número mínimo de variables necesarias para describir correctamente la composición de dicho sistema.

$[NO_3^-] + [Cl^-] = [K^+] + [Na^+]$ Suponiendo: H_2O NO_3^- K^+ Cl^- Na^+

GRADOS DE LIBERTAD:

Variables termodinámicas: P, T, V, S, E, H, G, A (variables intensivas: P, T)

Variables de composición: x_1 , x_2 , etc.

Un grado de libertad si con un dato (ej: T) puedo obtener el resto de variables (P, V, ...). [Con un gas ideal necesito dos variables.]. Número de grados de libertad = número de variables intensivas que pueden modificarse sin que cambie el número de fases.

Proceso Reversible:

$$! \quad dn > -d$$

$$dn \quad dn = d$$

$$-a \quad dn + \quad dn = 0 \quad =$$

$$- \quad d + \quad dn > 0$$

$$fase = p = phase$$

$$componentes = c = components$$

grado de libertad = f = freedom ! en principio se supone que puede variar todas las variables.

$$F = pc + 2(p, T) - c(p - 1)$$

$$x_i = n_i / \sum n_i \quad \sum = 1$$

Si todos p son iguales hay p - 1 relación $\sum x_i = 1$

$$f = pc + 2 - p - pc + c = c - p + 2$$

Supongamos por ejemplo 2 fases, entonces f = 2. Supongamos ahora p = 3, entonces f = 1.

Si c = 1, entonces $x = 1$ y $x = 1$. f sería 3 - p.

COORDENADAS DE PUNTO TRIPLE:

Punto triple es aquel en el que las fases gaseosa, líquida y sólida de un determinado compuesto están en equilibrio. No existen grados de libertad por lo que aparece a valores

definidos de T y P. [El punto triple del agua es 4.585 torr y 273.16K, el del CO₂ es 5.11 torr y 21.68K]

P

Líquido

Sólido 2 fases en equilibrio

Punto triple

Gas

T

Punto crítico:

Es el punto en el cual las propiedades intensivas de una sustancia son idénticas para dos de sus fases. [para el agua $T_c = 374^\circ\text{C}$ y $P_c = 218 \text{ atm}$]

P

Punto crítico

T

$$= \quad =$$

$$= \quad + d \quad = \quad + d$$

$$dG = -SdT + VdP + d$$

$$G = n! \quad dG = dn + nd$$

$$= \quad ; -SdT + VdP + dn = dn + nd \quad [d = "G"]$$

$$nd = SdT + VdP = \quad + V$$

$$-dT + V dP = -dT + V dP \quad dT \left(- \right) = dP (V - V) \quad \} \quad dT = dP V$$

$$= T + V P = \quad / T$$

$$dP / dT = \quad / V ; dP / dT = H / T V \text{ Clapeyron. (vale para cualquier cambio de fase)}$$

Algo se calienta: V

Sol-liq: $++-$

Sol-vap $++$

Liq-vap $++$

$$\text{En sol-vap y liq-vap } dP / dT = \quad / RT^2$$

$$y = \ln x \quad P \quad dy / dx = 1/x \quad dy = dx / x = d \ln x$$

$$d \ln P / dT = \quad / RT^2 \quad \} \text{ Clausius-Clapeyron (sólo para una de las fases gas)}$$

$$dP / dT = \quad / T V \quad \} \quad dP = (\quad / V)(dT / T) \quad \} \text{ Integrando:}$$

$$P_2 - P_1 = (\quad / V) \ln (T / T_1) \quad \text{Como } T_2 \text{ próximo a } T_1 :$$

$$\ln [(T_2 + T_1 - T_1) / T_1] = \ln (1 + x)x = 0$$

4-disoluciones ideales

$$p = 1$$

$$c > 1$$

gaseosa: aire

líquidos: gas + líq ej: CO₂ , H₂O

líq + líq ej: vino

sol + líq ej: mar

sólidos: gas + sol ej: H₂ en paladio

líq + sol ej: Hg , Au

sol + sol ej: aleaciones

$$f = c - p + 2 = c + 1 \text{ binaria ternaria}$$

$$f = 3 \quad f = 4$$

$$P, T, x_2$$

$$y_2 = 1 - x_1$$

$$p = 2 \quad f = 2$$

Una disolución es una mezcla homogénea; esto es, un sistema monofásico con más de un componente. El comportamiento de las disoluciones líquidas se estudia según las desviaciones respecto a las disoluciones ideales que se cumplen en el límite de diferencias prácticamente despreciables entre las propiedades de los componentes de la disolución o con respecto a las disoluciones diluidas ideales que se cumplen dentro de los límites de una disolución muy diluida.

La disolución ideal es una disolución en la cual las moléculas de las distintas especies son tan semejantes unas a otras que las moléculas de otro componente de la disolución sin que se produzca una variación de la estructura especial de la disolución o de la energía de las interacciones intermoleculares presentes en la disolución. Todas las moléculas ocupan el mismo espacio.

Disolución coloidal es aquella en la que las fuerzas moleculares la igualan a las que existen en los líquidos puros.

LEY DE RAOULT:

Si se reduce la presión aplicada sobre una disolución líquida ideal hasta que la disolución empieza a vaporarse, se obtiene un sistema bifásico con la disolución en equilibrio con su vapor. Las fracciones molares en la fase de vapor suelen ser diferentes de las existentes en la fase líquida. La presión de vapor P es igual a la suma de las presiones parciales de los gases, siendo $P_i = x_i \cdot P$. La presión del sistema es igual a la presión

de vapor P.

En la Ley de Raoult $P_i = x_{i,liq} P_i^*$ tenemos que P_i es la presión parcial de la sustancia i en el vapor en equilibrio con una disolución ideal a la temperatura T; $x_{i,liq}$ es la fracción molar de i en la disolución ideal; y P_i^* es la presión de vapor del líquido i puro a la misma temperatura T de la disolución.

Cuando $x_{i,liq}$ aumenta, tanto el potencial químico como la presión de vapor P_i aumentan.

Para una disolución de dos componentes tenemos:

$$P = P_A + P_B = x_{A,liq} P_A^* + x_{B,liq} P_B^* = x_{A,liq} P_A^* + (1 - x_{A,liq}) P_B^* \text{ De lo que deducimos que:}$$

$$P = (P_A^* - P_B^*) x_{A,liq} + P_B^*$$

A una temperatura dada, P_A^* y P_B^* son constantes, y la presión de vapor P de la disolución ideal de dos componentes varía linealmente con $x_{A,liq}$. Cuando $x_{A,liq} = 0$ tenemos B puro, y $P = P_B^*$. Cuando $x_{A,liq} = 1$ la disolución es A puro, y $P = P_A^*$.

P 1 T

P_A^*

P

$x_{A,vap}$

P_A

P_B^* T

P_B

0 $x_{A,liq}$ 1 0 $x_{A,liq}$ 1

POTENCIAL QUÍMICO DE UNA DISOLUCIÓN IDEAL:

$$P_i = x_i P_i^* = P (V_i / n) = RT V_i = RT / P$$

$$d \mu_i = -dT + V_i dP \quad d \mu_i = -dT + V_i dP \quad \} \quad d \mu_i = RT d \ln P \quad \} \text{ Integrando se obtiene:}$$

$$\mu_i = RT \ln (P / P_i^*) \text{ Luego de aquí se puede deducir que: } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P$$

Sabemos que $\mu_{i,vap}$ es igual a $\mu_{i,liq}$ por lo que $\mu_{i,liq} = \mu_{i,vap}^0 + RT \ln P_i^* + RT \ln x_i$ Denominamos al conjunto de los dos primeros sumandos μ_i^* por lo que la igualdad queda:

$$\mu_{i,liq} = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

FUNCIONES DE MEZCLA:

$$X_M = X_{dis} - \sum x_i$$

$$V_M = 0 ! \text{ porque es constante}$$

$$H_M = 0$$

$G_M < 0$! porque es espontánea

$$S_M > 0$$

$E_M = 0$! varia con calor o y no los hay

$$G_{dis} = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \mu_i^* + RT \sum_i n_i \ln X_i$$

$$G_{comp \text{ separados}} = \sum_i n_i \mu_{i,puros} = \sum_i n_i \mu_i^*$$

$$G_M = G_{dis} - G_{comp} = RT \sum_i X_i \ln X_i < 0$$

$$dG = dH - TdS$$

$$H_M = G_M + T S_M = RT \sum_i X_i \ln X_i - TR \sum_i X_i \ln X_i = 0$$

$$dE = dH - PdV$$

MISCIBILIDAD:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i$$

$$\mu_i^* + RT \ln X_{i1} = \mu_i^* + RT \ln X_{i2}$$

Las fracciones molares de todos los compuestos en la fase 1 y en la fase 2 son iguales. Así que en realidad no se puede hablar de dos fases distintas.

Los componentes de una disolución ideal son miscibles en todas las proporciones.

DIAGRAMA DE FASES DE MEZCLAS BINARIAS:

La X se suele utilizar para líquidos y la Y para gases.

$$f = c - p + 2 = 4 - p$$

$$f_{\text{máx}} = 3 \text{ a } P, T, X_A \text{ a } P, T = \text{cte}$$

$$T = \text{cte} \text{ a } P - X \text{ Líquido a } P, A^*$$

$$P = \text{cte} \text{ a } T - X$$

$$P$$

$$P = P_A + P_B$$

$$P_1$$

$$P_A = X_A P_A^* \text{ Vapor}$$

$$P_B = X_B P_B^*$$

$$0 \leq X_A \leq 1$$

$$P = f(X_A)$$

$$P_A = Y_A P_T = X_A P_A^* \quad \text{y} \quad Y_A P_T = X_A P_A^* . \text{ Como } P_T = P_A + P_B \text{ tenemos que:}$$

$$Y_A (P_A + P_B) = X_A P_A^* . \text{ Sustituyendo en } P_A \text{ y en } P_B \text{ obtenemos:}$$

$$Y_A (X_A P_A^* + (1 - X_A) P_B^*) = X_A P_A^* \text{ que es lo mismo que decir:}$$

$$Y_A [P_B^* + X_A (P_A^* - P_B^*)] = X_A P_A^* . \text{ Despejando de esta ecuación resulta:}$$

$$Y_A = X_A P_A^* / [P_B^* + X_A (P_A^* - P_B^*)] . \text{ Donde } Y_A \text{ " } X_A$$

$$P = f(Y_A)$$

$$P = P_A + P_B = P_A^* X_A + (1 - X_A) P_B^* . \text{ De aquí sustituyendo obtenemos que:}$$

$$P = P_A^* P_B^* / [P_B^* + Y_A (P_B^* - P_A^*)] . \text{ Sabiendo que } 1/P = (Y_A / P_A^*) + (Y_B / P_B^*)$$

$$P$$

$$P(X_A)$$

$$P_1$$

$$P(Y_A)$$

$$0 \leq X_1 \leq 1$$

$$P$$

$$P_A^* \text{ nl ! número molar total líq}$$

$$n_g \text{ ! número molar total gas}$$

$$P_1$$

$$P_B^*$$

$$0 \leq X_1 \leq 1$$

$$X_1 n_l - X_n l = Y_n g - X_l n_g \quad \text{y} \quad X_T (n_l + n_g) = X_n l + Y_n g \text{ Siendo } X_T (n_l + n_g) \text{ el número de moles totales de A.}$$

$$n_l (X_T - X) = n_g (Y - X_l)$$

Diagrama T-Comp

Siempre es una curva, nunca una recta porque:

$$a) P = P_A + P_B \quad P_A = P_A^* X_A$$

$$b) T = T_A + T_B - T_A \cdot X_A$$

$T = P = \text{cte}$ En este ejemplo el menos volátil es A

$$P = P_A + P_B = P_A \cdot X_A + P_B \cdot (1 - X_A)$$

Gas

Líquido

$$0 \leq X_A, Y_A \leq 1$$

DESTILACIÓN FRACCIONADA:

Cuando un líquido de composición X_A da lugar a un vapor con la misma composición del líquido. Como la vaporización no modifica la composición del líquido, la muestra completa del líquido hervirá a temperatura constante. Esta disolución de punto de ebullición constante se denomina un azeótropo. El comportamiento de una disolución azeotrópica en la ebullición es semejante al de un compuesto puro.

T

$$0 \leq X_A, Y_A \leq 1$$

DISOLUCIONES DILUIDAS IDEALES:

En una disolución diluida ideal, las moléculas de soluto prácticamente sólo interaccionan con moléculas de disolvente, dada la elevadísima dilución de los solutos.

Una disolución diluida ideal es aquella en la que los potenciales químicos del disolvente y del soluto vienen dados por: $B = RT \ln X_B + f(T, P)$ (solute) y $A = A^*(T, P) + RT \ln X_A$ (disolvente). En un intervalo de composiciones con X_A próximo a 1, y en un intervalo de T y P .

$$P_A = P_A^* \cdot X_A \text{ disolvente Raoult}$$

$$P_B = k \cdot X_B \text{ soluto Henry}$$

$$P_A^*$$

$$P$$

$$P_B^*$$

$$P_A = P_A^* \cdot X_A$$

$$0 \leq X_A, Y_A \leq 1$$

Desde el punto de vista de disolvente se estudian las propiedades coligativas:

–Presión de vapor (disminución): $P = P_1 + P_2 = P_1^* \cdot X_1 + P_2^* \cdot X_2$ Siendo 1 el disolvente y 2 el soluto. Pero $P_2^* \cdot X_2$ tiende a cero, luego queda: $P = P_1^* \cdot (1 - X_2) = P_1^* - X_2 \cdot P_1^*$. De aquí podemos deducir que:

$$P = P_{\text{dis}} - P_1 \text{ puro} = P_1^* - X_2 \cdot P_1^* - P_1^* \text{ Luego: } P = -X_2 \cdot P_1^*$$

-T. Ebullición (aumento) T. Fusión (disminuye) } = ! d = -dT + VdP

/ T)P = - ! gas >> liq > sol

= * + RT ln X1 < *

gas

sol

liq

pto de fusión normal (T.fusión) T.ebullición

SOL LIQUIDO

1 atm

GAS

T.fus T.fus T.eb T.eb

AUMENTO EBULLOSCÓPICO:

,vap = ,dis

,vap* = (*) + RT ln X1

ln X1 = (,vap - ,liq) * / RT = ,eb / RT = v / RT

ln X1 / T = - v / RT²

d = -dT + VdP

G = H - TS dG = dH - TdS dH = dG + Tds

Integrando la ecuación de: d ln X1 = - v / RT²

Obtenemos : ln X1 = v / R [(1 / T) - (1 / To)] o lo que es lo mismo: ln X1 = ln (1 - X2) " - X2 Suponiendo que X2 tienda a 0.

X2 = (v / RT_o²) Tb

Tb = (RT_o² / v)X2

m = n_{sol} / kgdislv

X = N2 / nT = n2 M1 / grds v = m2 M1 / 1000 Sabiendo que nT " nd = grsdv / PM1

Kb = RT_o²M1 / 1000 v

Tb = kb m2

DESCENSO CRIOSCÓPICO:

$$f = \mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{sol}}$$

$$(\mu_{\text{sol}}) = (\mu_{\text{dis}})$$

$$(\mu_{\text{sol}}^*) = (\mu_{\text{liq}}^*) + RT \ln X_1$$

$$\ln X_1 = (\mu_{\text{sol}} - \mu_{\text{liq}})^* / RT = -f / RT$$

Aplicando sus derivadas parciales: $\ln X_1 / T)_P = -f / RT^2 - 1/RT (\partial f / \partial T)_P$ Que es lo mismo que decir: f / RT^2 . Integrando resulta: $\ln X_1 = -f / R [(1/T) - (1/T_0)]$

$$T_f - T_c = k_f m^2$$

$$\ln X_1 = -H_f / RT^2$$

$$T_c = (R T_0^2 / H_f) m^2$$

$T_f - T_c < 0$ } T_c = descenso crioscópico

$T_e - T_b > 0$ } T_b = aumento bulloscópico

PRESIÓN OSMÓTICA:

Es la presión adicional que es necesario aplicar a la disolución para que en la disolución sea igual a μ^* , de forma que se alcance el equilibrio para la especie 1 a través de la membrana que separa la disolución de la sustancia 1 pura. En la disolución, $\mu = \mu^* + RT \ln x_1$ y en el equilibrio, $\mu = \mu^* + RT \ln x_1$.

Tenemos que $\ln x_1$ es igual a $-V P / RT$ que es lo mismo que $-V P / RT$ denominando a $-P$ como π . Decimos que el $\ln x_1 = x_2$. Sabemos x_2 / V es igual a $(n_2 / nT) / (V_d / n_d)$ donde n_d es lo mismo que nT por lo que queda n_2 / VT que es lo denominado C . De todo ello deducimos que $\pi = CRT$.

SOLUBILIDAD IDEAL:

$$\mu_{\text{sol}} = \mu_{\text{dsv}}$$

$$\mu_{\text{sol}} = \mu_{\text{liq}} + RT \ln x_2$$

$$\ln x_2 = -f / RT. \text{ Integrando: } \ln x_2 = -H_f / R [(1/T_0) - (1/T)]$$

$$\text{Naftaleno } 20^\circ\text{C } x_2 = 0.264$$

$$\text{Cloro benceno } 0.256$$

$$\text{Benceno } 0.241$$

$$\text{Nitrobenceno } 0.243$$

$$\text{Tolueno } 0.224$$

$$\text{C Cl}_4 \text{ } 0.205$$

Hexano 0.090

Metanol 0.018

5-disoluciones reales de no electrolitos

Todo gas tiene siempre presión, sino no hay gas. La entropía de un gas es mayor que la de un sólido. Un gas siempre tiene temperatura positiva.

$$i = i^* + RT \ln x_i \text{ ! electrolitos [todos]}$$

! no electrolitos (moleculares)[muchos]

$$i^* = i + RT \ln P_{i^*}$$

$$i_{\text{real}} = g_i + RT \ln a_i$$

CONVENIO I. SIMETRICO O RACIONAL:

Para una disolución donde las fracciones molares de todos los componentes pueden variar en un amplio intervalo, normalmente se usa el Convenio I. El caso más común es la disolución de dos líquidos. El estado normal de cada componente i según el Convenio I se toma como el liquido i puro a presión y temperatura de la disolución.

$a_i \text{ ! } x_i \text{ si } x_i \text{ ! } 1 \text{ } i^* = \text{potencial químico de liquido puro.}$

$$i_{\text{real}} = i^* = g_i + RT \ln a_i = g_i + RT \ln x_i = g_i$$

$$i_{\text{real}} = i^* + RT \ln a_i \text{ \& } i_{\text{ideal}} = i^* + RT \ln x_i \text{ Cuando } a_i \text{ ! } x_i \text{ \& } x_i \text{ ! } 1$$

$$\text{real} - \text{ideal} = RT \ln (a_i / x_i) \text{ Siendo } a_i / x_i = \gamma_i \text{ ! coeficiente de actividad}$$

$$\text{real} - \text{ideal} = RT \ln \gamma_i$$

$$ds_{\text{idealvapor}} = i^o + RT \ln P_{i, \text{real}}$$

$$ds_{\text{idealvapor}} = i^o + RT \ln P_{i^*} x_i$$

$$RT \ln (P_{i, \text{real}} / P_{i, \text{id}}) = RT \ln \gamma_i$$

$$\gamma_i = P_{i, \text{real}} / P_{i, \text{id}} = P_{i, \text{real}} / (P_{i^*} x_i)$$

$$\gamma_i > 1$$

$$P_{i^*}$$

$$P_{i, \text{id}}$$

$$P_{i, \text{real}}$$

$$\gamma_i < 1$$

$$0 \leq x_i \leq 1$$

Ley de Henry:

Establece que la presión de vapor del soluto i en una disolución diluida ideal es proporcional a la fracción molar de i en la disolución. La constante k_i de esta ley es invariable respecto a las modificaciones de composición de la disolución en un intervalo en el cual la disolución es diluida ideal.

$$P_i = k_i x_i \quad \text{ec. De Henry}$$

$$i, \text{ liq} = i, \text{ vap} = i^* + RT \ln x_i = i^0 + RT \ln k_i + RT \ln x_i \quad x_i = \text{un soluto puro}$$

$$k_i$$

$$0 \leq P_i \leq k_i x_i \leq 1$$

CONVENIO II, ASIMETRICO O PRACTICO:

El soluto es un liquido o un gas.

$$a_i \rightarrow x_i \text{ y } x_i \rightarrow 0$$

$$i, \text{ real sol} = g_i + RT \ln a_i$$

$$i^* + RT \ln x_i = g_i + RT \ln x_i$$

$$i^* \rightarrow \text{estado de referencia} = RT \ln x_i = g_i + RT \ln x_i = g_i$$

$$i, \text{ real} = i^* + RT \ln a_i$$

$$ds = i^* + RT \ln x_i$$

$$i, \text{ real} - i, \text{ dil id} = RT \ln x_i$$

$$i, \text{ real vap} = i^0 + RT \ln P_{i, \text{ real}}$$

$$i, \text{ dil vap} = i^0 + RT \ln P_{i, \text{ dil id}}$$

$$i = P_{i, \text{ real}} / P_{i, \text{ dil id}} = P_{i, \text{ real}} / k_i x_i$$

$$m \rightarrow i = i^* + RT \ln m_i \quad m_i = 1 \text{ dilución infinita}$$

$$c \rightarrow i = i^* + RT \ln c_i \quad c_i = 1 \text{ dilución infinita}$$

FUNCIONES DE EXCESO:

$$x^E = x^{\text{Mreal}} - x^{\text{Mid}}$$

$$G^E = G^{\text{Mreal}} - G^{\text{Mid}} = RT \sum n_i \ln x_i$$

$$G^{\text{Mid}} = RT \sum n_i \ln x_i$$

$$GM_{real} = RT \sum n_i \ln x_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum n_i dn_i$$

$$VE = RT \sum n_i \left(\ln \frac{P_i}{P} \right)$$

$$SE = (HE - SE) / T = -R \sum n_i \ln x_i - RT \sum n_i \left(\ln \frac{P_i}{P} \right)$$

$$HE = GE + T SE = -RT^2 \sum n_i \left(\ln \frac{P_i}{P} \right)$$

CRIOSCOPIA PRESIÓN OSMÓTICA

$$\ln x_1 = \frac{f}{R} \left[\left(\frac{1}{T_0} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right] M = \left(-RT / V \right) (\ln x_1)$$

EBULLOSCOPIA

$$\ln x_1 = \frac{v}{R} \left[\left(\frac{1}{T} \right) - \left(\frac{1}{T_0} \right) \right]$$

6-equilibrio químico

Reacción química espontánea e irreversible son cambios en la composición del sistema.

El punto termodinámico en el cual la composición no varia, es decir, permanece constante, se denomina equilibrio.

$dS_{un} > 0$! Proceso espontáneo ya que conduce al estado más probable

$d' = \sum n_i dn_i$ cerrado: $P, T = \text{ctes}$ $dG = 0$ $\sum n_i dn_i = 0$

$G = \sum G_{prod} - \sum G_{react} = \sum n_i \mu_i$ si $\mu_i > 0$ son prod y < 0 react

GRADO DE AVANCE:

$$d = dn_i / n_i$$

$$G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P} \right), T = 0$$

EQUILIBRIO DE GASES IDEALES:

$$H_M = 0 \quad G > 0 \quad G = \sum n_i \mu_i \quad \mu_i > 0 \text{ prod} \quad \mu_i < 0 \text{ react}$$

G^0 sólo varia con la temperatura

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \text{ siendo } P_i = P_i (\text{atm}) / 1 \text{ atm}$$

$$G = \sum n_i (\mu_i^0 + RT \ln P_i) = \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln P_i$$

$$\sum n_i \ln P_i = \ln \prod P_i = \ln \prod P_i$$

$$\sum n_i \mu_i^0 = G^0$$

$$G = G^0 + RT \ln \prod P_i$$

• Equilibrio

$$G = 0 = G^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{\text{eq}}} \Rightarrow \ln \frac{P_i}{P_i^{\text{eq}}} = -G^\circ / RT$$

Como $-G^\circ / RT$ sólo depende de la T, entonces P_i también depende sólo de la temperatura y es constante para una T dada. Es la constante termodinámica del equilibrio (K_p). Se puede medir experimentalmente y las presiones parciales son proporcionales a las fracciones molares.

$$\ln K_p = -G^\circ / RT$$

K_p , K_x , K_c son adimensionales.



$$G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta_f G^\circ_{\text{N}_2} - 3 \Delta_f G^\circ_{\text{H}_2} = 2 \Delta_f G^\circ_{\text{NH}_3}$$

• Espontaneidad

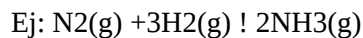
$$G = G^\circ + RT \ln Q_p < 0$$

P_i en cualquier situación es el producto propio de las presiones y se representa por Q_p

$$G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p < 0$$

$$\ln Q_p / K_p < 0 \Rightarrow Q_p / K_p < 1 \Rightarrow Q_p < K_p \text{ Criterio de espontaneidad}$$



$$\Delta_f G^\circ_{\text{NH}_3} = -16.5 \text{ kJ/mol}$$

$$2 \Delta_f G^\circ_{\text{NH}_3} = G^\circ = -33 \text{ kJ/mol}$$

$$K_p = 6.0 \times 10^5$$

Averiguar el sentido en el que la reacción será espontánea:

$$P_{\text{N}_2} = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 3 \text{ atm} \quad Q_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{22^2}{(1 \times 3^3)} = \frac{4}{21} \approx 0.190476 < 6 \times 10^5 \text{ del eq por lo que el sentido es !}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 10^{-2} \text{ atm} \quad Q_p = \frac{4 \times 10^6}{6 \times 10^5} > 6 \times 10^5 \text{ sentido de la reacción !}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 2 \text{ atm}$$

En gases no hay normalidad, molaridad ni molalidad ya que no hay disolvente o soluto, luego la concentración molar no es la molaridad (no es disolución).

$$P_i = x_i P = n_i RT / V \quad K_p = \frac{P_i}{P} = \frac{x_i P}{P} = x_i \quad K_c = \frac{K_p}{P} = \frac{n_i}{V} = \text{concentración molar}$$

K_x depende de la temperatura y de la presión (es aplicable como constante para una temperatura y una presión dadas). Si $P = 0$ entonces $K_x = K_p$

$$K_p = \frac{P_i}{P} = \frac{n_i RT}{V} = \frac{K_c}{P} \quad K_c = \frac{K_p}{P} = \frac{n_i}{V}$$

$$P_i = c_i RT$$

K_c depende sólo de la temperatura.

EQUILIBRIO EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS:

$$\text{Gases puros: } G_i = G_i^\circ + RT \ln P_i$$

$$\text{Sólidos o líquidos puros: } dG_i = -S_i dT + V_i dP \text{ si } T = \text{cte}; dG_i = V_i dP.$$

Integrando queda: $G_i = G_i^\circ + V_i (P - P^\circ)$ siendo G_i° el potencial químico en el estado de referencia, y como $P = P^\circ$ en una temperatura de referencia podemos considerar $G_i = G_i^\circ$.

En general: $G_i = G_i^\circ + RT \ln P_i = G_i^\circ + RT \ln K_p$ si $G_i = 0$ entonces estamos en equilibrio. La parte verde es para todas las sustancias y la naranja es sólo para gases.

$$\ln K_p = -G^\circ / RT$$

EQUILIBRIO EN DISOLUCIÓN:

• Disoluciones ideales

$$i = i^* + RT \ln x_i$$

$$G_i = G_i^* + RT \ln x_i$$

$$G_i = G_i^* + RT \ln x_i = G_i^* + RT \ln K_x \text{)eq} = 0 \text{ donde } G_i^* = G_i^* \text{ y } K_x = x_i$$

$$\ln K_x = -G_i^* / RT$$

• Disoluciones reales

$$i = i^* + RT \ln a_i$$

$$G_i = G_i^* + RT \ln a_i = G_i^* + RT \ln K_a = 0$$

$$\ln K_a = -G_i^* / RT$$

b1) Convenio I, racional o simétrico:

Todos los componentes varían su fracción molar entre 0 y 1.

$$a_i = \frac{x_i}{x_i^\infty} \quad a_i = \frac{x_i}{x_i^\infty}$$

$$K_a = K_x$$

b2) Convenio II, práctico o asimétrico:

Muy diluidos

$$a_1 = x_1$$

Se puede considerar en muchos casos que el x_i , m_i o c_i tiende a 0 ya que el disolvente no participa en la reacción y en otras ocasiones es tanto que también se puede suprimir pues se acerca a 1. $K_a = K_c$ pero en muchos casos $i(c)$ tiende a 1 así que en la mayoría de los casos $K_a \approx K_c$

DEPENDENCIA DE K_P CON LA P Y LA T :

Con la presión ninguna ya que sólo depende de la temperatura

Con la temperatura:

$$\ln K_P = -G^\circ / RT$$

$$H^\circ / RT^2 = d \ln K_P / dT = (G^\circ / RT^2) + (S^\circ / RT)$$

$$G = H - TS \quad H = G + TS$$

$$\text{Ecuación de Van't Hoff} \quad d \ln K_P / dT = H^\circ / RT^2$$

Si H° negativo la reacción es exotérmica y $d \ln K_P / dT$ también es negativo. Por el contrario si H° es positivo, $d \ln K_P / dT$ también lo es y la reacción es endotérmica. Cualquier modificación en un equilibrio químico hace que la reacción contrarreste el cambio y a esta última afirmación se la conoce con el nombre de principio de Le Chatelier de forma general.

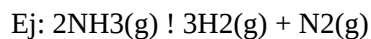
$$\ln K_a / P = -V^* / RT \text{ siendo } V^* = (G^* / P)T$$

$$\ln K_x / P = -V^* / RT \text{ siendo } \ln K_x = \ln K_P - \ln P$$

$$\ln K_x / T = V^* / RT$$

$$V^* / P = V / RT > 0 \text{ reactivos} \quad ! \text{ productos}$$

$$< 0 \text{ reactivos} \quad ! \text{ productos}$$



3 moles N_2 , 1 mol H_2 , 1 mol NH_3 ! 5 moles

$$K_x = x_{\text{NH}_3}^2 / x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 = 8.33$$

$$Q_x = (1/5)^2 / [(3/5)(1/5)^3] = 8.33 = K_x$$

3.1 moles N_2 , 1 mol de H_2 , 1 mol de NH_3 ! 5.1 moles

$$K_x < Q_x = 8.39$$

7-disoluciones de electrolitos & equilibrios iónicos

ELECTROQUÍMICA:

1- Termodinámica en disolución de electrolitos ! iónica ! se considera parte de las disoluciones reales (termoquímica)

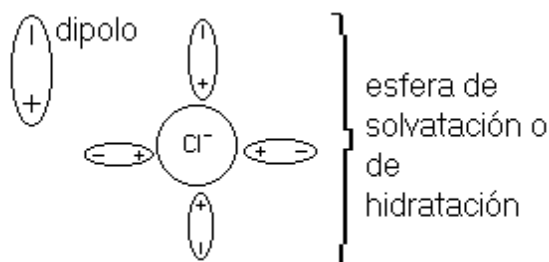
2- Procesos con electrodos ! electródica

TERMODINÁMICA EN DISOLUCIÓN DE ELECTROLITOS:

- El soluto se fragmenta de forma que aparecen en la disolución partículas eléctricas.
- Si las interacciones con el disolvente lo hacen más estable sufre solvatación, en el caso específico del agua se llama hidratación.

Ej:

Ión cloruro !Para hacerse más estable forma sales como por ejemplo el cloruro sódico. En disolución se rodea de moléculas dipolares. (suele ser agua).



- Es termodinámico y espontáneo, $G < 0$, es exotérmica o endotérmica, hay un estado entrópico (de forma de red cristalina a esfera de solvatación). Hay un aumento de la entropía para la sal, pero el agua no influye en ese sentido.

Un electrolito es una sustancia que produce iones en disolución, lo cual se pone de manifiesto por el hecho de que la disolución presenta conductividad eléctrica. Un polielectrolito es un electrolito que es un polímero.

El término solvatado indica que, en la disolución, cada ión está rodeado de una envoltura formada por unas cuantas moléculas del disolvente, unidas al ión por fuerzas electrostáticas y que se mueven con él a través de la disolución. Cuando el disolvente es agua, la solvatación recibe el nombre de hidratación.

Estas disoluciones electrolíticas tienen valores para las propiedades coligativas anormalmente altas. Ejemplo: Una disolución 1m de ClNa en agua debería de tener un punto de fusión o congelación de -1.86°C y tiene realmente -3.37°C . Parece pues, que la molalidad es el doble ya que la temperatura también lo era, y lo que se suponía que de cada molécula salían dos (Cl^- y Na^+) que eran dos partículas.

Solución empírica de $T_f = k_c m$ se pasa a añadir el factor i de Van't Hoff, luego $T_f = i k_c m$. El valor i se hallaba sabiendo T_f , k_c y m , pero se podía hablar de un factor de Van't Hoff. Por sustancia electrolítica.

Ejemplos de valores de i :

ClNa ClH SO_4Ca SO_4H_2 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ K_3

$m = 1 \ 1.81 \ 2.12 \ 0.94 \ 2.17 \ 2.45$

$m = 0.005 \ 2.59$

Cuando i aumenta, la concentración disminuye.

Este factor de Van't Of. Permite una primera clasificación de electrolitos que son electrolitos fuertes y electrolitos débiles. Los que tienen unos valores altos en i son electrolitos fuertes y los de valores bajos son los débiles.

A dilución infinita todos los electrolitos son fuertes.

Otra clasificación es electrolitos potenciales y electrolitos verdaderos. Se probó si conducían corriente eléctrica al fundirlos en vez de disolverlos y se vio que con unos funcionaba pero con otros no, siendo los primeros los verdaderos y los segundos los potenciales. Esto tiene una razón estructural, si el verdadero conduce electricidad es porque tiene cargas positivas y negativas y no necesita disolverse para obtenerlas, y lo único que hace la disolución es disolverlos. En los potenciales, en la solvatación o hidratación consigue los iones, mientras que al fundirlos sigue sin tenerlos.

Un electrolito verdadero está formado por moléculas sin carga en estado puro. La mayoría de las sales son de este tipo.

Un electrolito potencial está formado por moléculas sin carga en estado puro, pero cuando se disuelve, partes de él reaccionan químicamente con el disolvente dando iones.

En el estado líquido puro, un electrolito verdadero es un buen conductor de la electricidad. Por el contrario, un electrolito potencial es un mal conductor en estado puro.

TEORIA DE SVANTE AUGUST ARRHENIUS: (1883–1887)

- 1.– Los electrolitos en disolución y algunos fundidos se disocian parcialmente en iones (moléculas con carga eléctrica).
- 2.– La disolución en su conjunto es neutra (aniones y cationes compensan todas sus cargas. La carga de iones y cationes suele coincidir con la valencia).
- 3.– Los iones actúan como partículas independientes de todos los demás iones y de las partículas que halla sin disociar. Todas las partículas producidas en la disolución van por libre y por tanto no interaccionan entre ellas (las partículas son iones, cationes y moléculas sin disolver no disociadas).
- 4.– La disociación es equivalente a un equilibrio químico.

Ejemplo: Suponemos un electrolito $AB(sol) \rightarrow AB(dis)$

$AB(dis) \rightarrow A^-(dis) + B^+(dis)$

[anión] [catión]

1–

Grado de disociación (α), lo que se disocia (1– α).

$i = 1 - \alpha + \alpha = 1 + \alpha$! Esta es la única relación del término empírico de Van't Of. Con algo no empírico como el grado de disociación.

= número total de iones producidos por una molécula

$$i = 1 - \alpha + \alpha = 1 - \alpha + \alpha = 1 + (\alpha - 1) = (i - 1) / (\alpha - 1)$$

Con i da mucho mayor que con α ya que aparecen más partículas, pero el que tiene un grado de disociación bajo es débil. El límite de electrolito débil es $\alpha \rightarrow 1$ y en este punto son electrolitos fuertes.

TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL: (1923)

$$C + A - ! + C_{z+} + - A_{z-} - n^+ z^+ + n^- z^- = 0$$

}

n_1 moles D

$$n^+ \text{ moles } C_{z+} + n^+ = + n_2 \quad n^- = - n_2 \quad \} \quad dn^+ = + dn_2 \quad dn^- = - dn_2$$

n^- moles A_{z-}

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i n_i d\mu_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

$$dG \text{ ! } P, T = \text{cte ! } dG = \sum_i n_i d\mu_i + \left(\sum_i z_i^+ + \sum_i z_i^- \right) dn_2$$

$$G / n_2 = \sum_i \mu_i + \sum_i z_i^- =$$

Según el convenio II o asimétrico: $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$

$$a_1 = x_1 \quad ! \quad 1 \quad x_1 \quad ! \quad 1$$

$$\text{solutos: } \mu^+ = \mu^* + RT \ln a^+ \quad a^+ = \frac{m^+}{m^+} \quad ! \quad 1 \quad m^+ \quad ! \quad 1$$

$$- = -\mu^* + RT \ln a^- \quad a^- = \frac{m^-}{m^-} \quad ! \quad 1 \quad m^- \quad ! \quad 1$$

$$= \mu^* + RT \ln a_2 = \sum_i \mu_i + \sum_i z_i^- = \left(\mu^* + RT \ln a^+ \right) + \left(-\mu^* + RT \ln a^- \right) = \mu^* + RT \ln a_2$$

Entonces obligamos a: $a_2 = a^+ + a^-$ Por lo que: $\mu^* = - \mu^- + \mu^+$

Sólo para electrolitos fuertes. Basa las interacciones entre las partículas en principios de electrostática.

Considera, que aunque según la teoría de Arrhenius van por libre las partículas, esto no es cierto, ya que si no hubiese ninguna agitación térmica los iones se situarían como una red cristalina, la agitación térmica destruye ese estado que es el más estable.

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln m_i$$

Para un electrolito: $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln m_{\pm} + RT \ln \pm$

Una partícula es más estable teniendo una carga y habiendo otra partícula de carga contraria cerca que si no

tiene carga. (más estable significa menos energía). Esa carga que rebaja energía a de ser de un término adicional similar a $RT \ln \pm$, luego este término a de ser negativo y $\pm < 1$

Para altas disoluciones se define la ley límite de Debye-Hückel:

$$\lg \pm = A z^+ z^- \sqrt{I}$$

A = constante que depende del disolvente, de la temperatura y de la presión.

$$\lg \pm$$

1:1 límite

2:1

2:2

"m

IONICAS MEDIAS:

$a_{\pm} = a_{+}^{1/2} a_{-}^{1/2} = (a_{+}^{+} a_{-}^{-})^{1/2} = (m_{+}^{+} m_{-}^{-})^{1/2} = (m_{+}^{+} m_{-}^{-})^{1/2} =$
 $\pm m_{\pm}$ Siendo $\pm$ el coeficiente de actividad iónico medio y $m_{\pm}$ la molalidad iónica media. Para hallar $\pm$ se hace a través de propiedades coligativas.

$$m_{+} = + m_{-} = - m_{\pm} = m_{\pm} (+ + - -)$$

$$G = n_1 + n_2$$

$$\pm$$

$$1$$

$$\bullet m_2$$

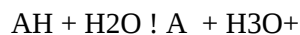
FUERZA IONICA:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

La I influye en la solubilidad, velocidad de reacción, etc.

EQUILIBRIOS IÓNICOS:

Disoluciones de ácidos y bases:



$G^* = -RT \ln K_a$ $k_a = a_{-} a_{+} / a_{AH} a_{H_2O} = (m_{-} m_{+} / m_{AH}) \pm 2$ Debido a que del agua tiende a 1, la molalidad del ácido a 0 y del ácido a 1.

$$K_m = m_{-} m_{+} / m_{AH} \quad k_a = k_m \pm 2 \quad \text{Siendo } \pm 2 = + -$$

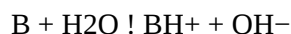
$$\lg \pm = -A''I \lg ka = \lg km - 2A''I$$

$$\lg km$$

$$2A$$

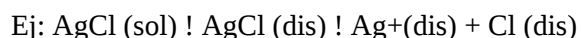
$$\lg ka$$

$$''I$$



(operaciones y simplificaciones análogas al ácido)(Si $+ y - '' 1$ se hace por partes la reacción).

Producto de solubilidad:



Son muy poco solubles. Las sales normalmente están completamente disociadas, es decir, son electrolitos fuertes. Así nos quedamos sólo con: $\text{AgCl (dis)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{dis}) + \text{Cl}^-(\text{dis})$

$K_a = a_+ a_- = a_{\pm}^2 = m_{\pm}^2 \pm^2 = m^2 \pm^2$ Ya que la actividad de un sólido puro es siempre 1 y $m_{\pm} = m =$ solubilidad. K_a es el producto de solubilidad.

$$K_a = m^2 \pm^2 = (+ + - -) \pm m$$



$$+ = 1$$

$$- = 2 \quad k_a = 4m^3 \pm^3$$

$$= 3$$

¿Cómo varia m si añadimos otro electrolito?

a) Ión común



$$5(-) \text{ más } 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ ! precipitan ! } 10^{-10} = 1.4 \cdot 10^{-7}$$

Al añadir el otro compuesto precipita el que ya había manteniendo la solubilidad [Efecto ión común].

b) Sin ión común



$\lg \pm = A z_+ z_- ''I \text{ Si } I \text{ ! } \lg \pm \text{ !, luego } \pm \text{ ! y por tanto la solubilidad aumenta [Efecto salino interno].}$

Termodinámica química

- Cambios de calor
- Evolución espontánea
- Estado de equilibrio

Se hace teniendo en cuenta sólo el estado inicial y final, luego eran funciones estado. ¿Qué pasa en medio?

Cinética química

- Medida de las velocidades de reacción
- Determinación de la ecuación de velocidad
- Influencia de la temperatura
- Factores que influyen en las reacciones además de la temperatura: catalizadores
- Etapas de las reacciones químicas (salvo reacciones elementales)
- Interpretación molecular de cada etapa

Del punto uno al cuatro es CINÉTICA FORMAL y los puntos cinco y seis son CINÉTICA MOLECULAR.

A partir de las medidas moleculares se puede postular unos mecanismos de reacción siempre que no contradiga lo experimental.

Existe cinética homogénea que puede ser en fase gas, líquida o disueltos y cinética heterogénea en gases y líquidos

B/ CINÉTICA QUÍMICA:

8- CONCEPTOS GENERALES EN CINÉTICA QUÍMICA:

Velocidad de reacción

Orden de reacción

- Método de integración
- Método del aislamiento
- Método diferencial o de las velocidades iniciales

Molecularidad de una reacción

Mecanismos de una reacción química

- Método de la etapa lenta
- Aproximación del estado estacionario

9- CINÉTICA FORMAL DE REACCIONES SENCILLAS:

Reacciones De primer orden

Reacciones de segundo orden

- Para reacciones elementales donde $aA \rightarrow \text{prod}$
- Reacciones elementales donde $a-x$ reacciona con $b-x$

Reacciones de tercer orden

Reacciones de ordenes superiores

Reacciones reversibles

Reacciones paralelas

Reacciones muy rápidas

- métodos del flujo

Flujo continuo

Método acelerado

Método detenido

- métodos de relajación

10- CINÉTICA MOLECULAR:

Teoría de colisiones

Teoría del complejo activado

11- REACCIONES EN DISOLUCIÓN. CATÁLISIS HOMOGÉNEA:

Teoría de celdas

Viscosidad

Relación de la energía de activación y el complejo activado

Variación de k con la presión

Reacciones iónicas en disolución

Influencia de la fuerza iónica en la velocidad de reacción

Catalisis

Catalisis homogénea

Brörsted

Enzimática

12- PROCESOS EN SUPERFICIES SÓLIDAS. CATALISIS HETEROGÉNEA.

Sistemas coloidales

Sistemas gas/sólido

Fisisorción

Quimisorción

Metodos de estudio (adsorción)

Isoterma de Langmuir (adsorción)

Isoterma de Freundlich (adsorción)

Isoterma de Brunauer, Emmet, Teller (Isoterma de BET) (adsorción)

Catálisis heterogénea

Etapas de un proceso de catálisis heterogénea

Cinética formal (catálisis heterogénea)

- Reacciones unimoleculares

Caso 1

Caso 2

- Reacciones bimoleculares
- Las dos especies se adsorben débilmente
- Uno de los dos se adsorbe fuertemente

B/ CINETICA QUÍMICA

8- CONCEPTOS GENERALES EN CINÉTICA QUÍMICA:

VELOCIDAD DE REACCIÓN:

Definición: Medida del ritmo de variación de las cantidades de reactivo a producto. La velocidad no se puede medir directamente, se hace a través de la medida de cantidad de una determinada sustancia en distintos tiempos y se dibuja la gráfica:

[] []

reactivos productos

t t

Las reacciones siempre van al principio más rápidas y al final más lento.

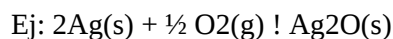
Se puede tomar cualquier propiedad medible relacionada con la cantidad de sustancia. (Supongamos que una de las sustancias tiene color, puede ser esa la propiedad ya que si es del reactivo de quien nos fijamos pierde color y si es del producto gana color). La propiedad tiene que ser fácil de medir y que varíe rápidamente.

$d = \frac{dni}{i}$ Siendo d el grado de avance de la reacción.

$$d / dt = 1/ i (dni / dt)$$

Para reacciones homogéneas (normalmente a $V = \text{cte}$) e irreversibles es mejor concentración que moles.

La especie control que tomemos para la medida indirecta (puede ser reactivo o producto) debe ser el más adecuado, por ejemplo el hidrógeno mejor que el nitrógeno en la reacción $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ porque se gasta el triple y por eso cambia más.



$$P = \text{cte} \quad P = \text{cte}$$

$$1 \text{ mol de } O_2 \quad \frac{1}{2} \text{ mol de } O_2$$

$$V = 1 \text{ litro} \quad V = \frac{1}{2} \text{ litro}$$

$$[O_2] = 1 \text{ mol} / 1 \quad [O_2] = 1 \text{ mol} / 1$$

ORDEN DE REACCIÓN:

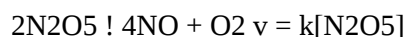
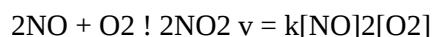
A veces ocurre que la velocidad de una reacción química se puede expresar de la siguiente manera:

$$v = k C_A^{\alpha} C_B^{\beta} \dots \quad \text{! forma integrada de la ecuación de velocidad}$$

$$v = 1/ (dC_i / dt) \quad \text{! forma diferencial de ecuación de velocidad}$$

Donde k es la constante de velocidad, $\alpha, \beta, \dots$ etc son el orden parcial de la reacción y $\alpha + \beta + \dots$ es el orden de la reacción. Los ordenes parciales no tienen porque coincidir con los coeficientes estequiométricos de la reacción. Los ordenes de la reacción nos lleva a la predicción de velocidad, si los mecanismos de una reacción son válidos o no y clasificar la reacción.

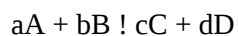
Ejemplos:



Para hallar los ordenes de reacción hay tres métodos:

• Método de integración:

Consiste en proponer una forma para la ecuación de reacción y comprobarla:



$$v = k C_A^{\alpha} C_B^{\beta} = 1/ C \quad dC / dt = dC / dt \quad \} \quad dC = (k C_A^{\alpha} C_B^{\beta}) dt$$

Suponemos: $v = kCA = -dCA / dt \Rightarrow dCA / CA = -kdt$

Integrando: $\ln CA = -kt$

Se comprueba y si siempre sale la igualdad es la ecuación de velocidad.

- **Método del aislamiento:**

$v = kCA \cdot CB$ Suponemos CB constante, por lo que $v = k' CA$, luego suponemos a CA constante por lo que $v = k'' CB$. Se puede suponer que la concentración de uno está en gran exceso y por tanto se considera constante, luego se hace con la otra concentración.

- **Método diferencial o de las velocidades iniciales:**

$v = kCA \cdot CB \quad t = 0 \quad v_0 = k[A]_0 [B]_0 \Rightarrow \ln v_0 = \ln k + \ln[A]_0 + \ln[B]_0$

Como tengo las concentraciones porque las pongo yo, entonces puedo hallar la velocidad inicial. Hacemos lo mismo para diferentes concentraciones iniciales de A manteniendo la misma concentración inicial de B:

$\ln v_0 = \ln[A]_0 + \text{cte}$ ya que $[B]_0$ también es una constante y se suma a k , así que $\ln k$ y $\ln[B]_0$ es la constante y de ahí sacamos ..

$[A] \quad [A][B]$

$T_g = v_0$

$[A]_0 \quad v = -1/a \, d[A]_0 / dt$

T_g

t

Se hace lo mismo para concentración inicial de A constante.

La velocidad es menor en v_0 y por ello induce a menor error

$\ln v_0$

$\ln [A]$

MOLECULARIDAD DE UNA REACCIÓN:

Sólo tiene sentido para reacciones elementales. Si la reacción tiene varias etapas no tiene molecularidad. Si no dicen que la reacción es elemental se supone que no lo es.

Definición: Número de moléculas que intervienen en un choque para producir una reacción química (sólo para reacciones elementales).

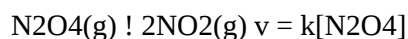
La reacción química se produce por choques, no por uniones.

Si interviene una molécula en el choque es monomolecular, si son dos moléculas es bimolecular, en el extraño caso de que sean tres sería trimolecular y la posibilidad de que sean cuatro o más es nula prácticamente.

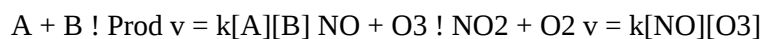
Una reacción monomolecular se produce porque la molécula choca con las paredes o se descompone.

Monomolecular (de primer orden)

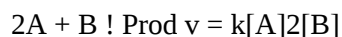
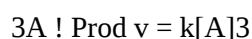
$$A \rightarrow \text{prod} \quad v = k[A] = -d[A]/dt$$



Bimolecular (de segundo orden)



Trimolecular (de tercer orden)



MECANISMOS DE UNA REACCIÓN QUÍMICA:

Llamamos mecanismos de una reacción química a la serie de etapas elementales que dan lugar a una reacción global.



$A \rightarrow D$ v_{global} !a partir de la experiencia.

Si la ecuación resultante no es igual al resultado de la experiencia no es cierto el mecanismo, pero si es el mismo podría ser el mecanismo mas no es seguro ya que puede haber varios mecanismos que den el mismo resultado. Para confirmar el mecanismo se detectan las sustancias B y C y si puedo detectarlos (a los componentes intermedios) el mecanismo es cierto.

El problema es pasar de las ecuaciones de velocidad de cada etapa de la reacción a la ecuación global. Se usan métodos de aproximación:

1-) Método de la etapa lenta:

Consiste en proponer para un determinado mecanismo que una de las etapas tiene una velocidad mucho más lenta que el resto.



B!C } más lenta

C!D } rápida

La velocidad de la reacción global es " velocidad de la etapa B!C

Si B!C es lenta, las etapas precedentes (A!B) están en equilibrio y todas las posteriores se realizan con velocidad alta (C!D) y estas últimas van a ser irreversibles (sobre todo la última)

Acumulación de sustancia

A B C D

Para determinar la etapa lenta:

A!B eq. Para que B!C sea lenta $k_{-1} \gg k_2$ (la mayoría de las moléculas de B vuelven a A)

B!C irrev $k_2 \gg k_{-2}$ (No puede volver de C a B)

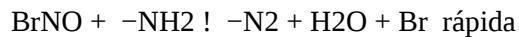
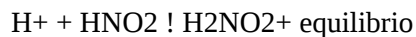
C!D ráp. $k_3 \gg k_2$ (Para que encunto aparezca C se produzca D)

Si $k_2 \gg k_{-2}$ y $k_3 \gg k_2$ entonces $k_3 \gg k_{-2}$. k_{-3} es despreciable ya que C!D ha de ser irreversible.

Ejemplo: Sea una reacción:



$v = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$!Obtenido experimentalmente



$$v_2 = d[\text{BrNO}] / dt = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

$$v_1 = k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2] = v_{-1} = k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+] \quad \} \quad k_1 / k_{-1} = [\text{H}_2\text{NO}_2^+] / [[\text{H}^+][\text{HNO}_2]] = K_{c1}$$

$$v = v_2 = k_2 K_{c1}[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

Como coinciden ambas ecuaciones, ese podría ser el mecanismo.

2-) Aproximación del estado estacionario:

Existen sustancias que aparecen durante la reacción que luego se consumen y por tanto no están al inicio ni al final y a estos intermedios se les puede considerar su concentración invariable al no ser cuando aparecen y desaparecen. Luego $d[\text{intermedio}] / dt \approx 0$.

[]

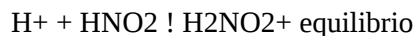
cte

t

Hay especies (como el BrNO) en las que no se puede aplicar ya que desde que aparecen reaccionan y por lo tanto es como si no apareciesen, tarda poco en desaparecer de la reacción.

Hay otras especies (como H₂NO₂⁺) que tardan prácticamente lo mismo en aparecer que en desaparecer y entonces si se les aplica.

Ejemplo: Teniendo la reacción:



Nos dan $v = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$ obtenido experimentalmente.

$$d[\text{H}_2\text{NO}_2^+] / dt = 0 = k_1 [\text{H}^+][\text{HNO}_2]$$

! Pero el H₂NO₂⁺ aparece en dos reacciones:

$$k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2] - k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+] - k_2[\text{Br}^-][\text{H}_2\text{NO}_2^+] + k_{-2}[\text{BrNO}][\text{H}_2\text{O}] = 0$$

! Despejamos para [H₂NO₂⁺]:

$$[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = (k_1 [\text{H}^+][\text{HNO}_2] + k_{-2} [\text{BrNO}][\text{H}_2\text{O}]) / (k_{-1} + k_2 [\text{Br}^-])$$

$$v = k_2 [\text{Br}^-][\text{H}_2\text{NO}_2^+]$$

$$v = (k_1 k_2 [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-] + k_{-2} k_2 [\text{BrNO}][\text{H}_2\text{O}][\text{Br}^-]) / (k_{-1} + k_2 [\text{Br}^-])$$

! Según el otro método $k_2 \gg k_{-2}$ y sabemos que: $k_{-2} k_2 [\text{BrNO}][\text{H}_2\text{O}][\text{Br}^-] \approx 0$

! $k_{-1} + k_2 [\text{Br}^-]$ se suprime ya que $k_{-1} \gg k_2$

$$!k_1 k_2 = k$$

$$v = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

DEFINICIONES:

Cada etapa en el mecanismo de una reacción se denomina reacción elemental. Una reacción simple contiene una sola etapa elemental. Una reacción compleja o compuesta contiene dos o más etapas elementales.

9-cinética formal de reacciones sencillas

- Reacciones homogéneas
- La temperatura es siempre constante, luego la constante de velocidad es constante
- En un gas a temperatura constante y volumen constante podemos usar $P = []RT$
- En disolución, un líquido sufre cambios bruscos de volumen y al aire libre consideramos temperatura y presión constante

- Son reacciones irreversibles

REACCIONES DE PRIMER ORDEN:

Todas las reacciones elementales de molecularidad igual a 1, entre las cuales encontramos: descomposición ($A \rightarrow B + C + \dots$), disociación ($AB \rightarrow A + B$), isomerización ($A \rightarrow B$). Su ecuación de velocidad es $v = kCA$

También incluimos reacciones en las que varios reactivos dan unos productos pero su ecuación de velocidad sea la citada suponiendo A como una de sus reactivos.

La ecuación de velocidad en forma diferencial es $-1/a \, dCA / dt = kCA$

Como a 'k' no le hemos dado ningún valor podemos incluir 1/a en ella, nos referimos a la concentración inicial de A como 'a' y a su concentración en un tiempo t se la denomina a-x. Integrando la ecuación se obtiene:

$$\ln(a-x) = \ln a - kt \quad (a-x) = a \exp(-kt) \quad \ln [(a-x)/a] = -kt$$

$$a-x \ln(a-x)$$

$$a$$

$$a$$

$$tg = -k$$

$$0 \, t \, t$$

Para cualquier reacción química esta En esta gráfica confirmamos que se trata

sería la gráfica del consumo de un de una reacción de primer orden.

reactivo respecto al tiempo.

El tiempo requerido para que la concentración de A alcance la mitad de su concentración inicial se denomina tiempo de vida media de la reacción, $t_{1/2}$ Hablamos de una semireacción y la ecuación sería: $\ln(a/2 / a) = -kt_{1/2}$ Si la concentración de A es a/2 y de la expresión anterior obtenemos que $\ln 1/2 = -kt_{1/2}$ deducimos que:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

El tiempo de semireacción en una reacción de primer orden es constante para todo 'a'.

Ejemplo: $CH_3 - CH_2 - NH_2 \rightarrow CH_2 = CH_2 + NH_3 \quad v = kCA$

$$C^0 - x \, x \, x$$

$$\ln P_0 - x$$

$$P = P_0 - x + x + x$$

$$P = P_0 + x$$

$$P_0 = 55$$

$$P = 55 + x$$

t	P(torr)	P ₀ -x
0	55	55
1	60	50
2	64	46
4	72	38
8	84	26
10	89	21
20	102	8
		...
"	110	0

t

REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN:

Son todas aquellas cuya ecuación de velocidad sea $v = kCA^2$ o $v = kCACB$ Suelen ser: adición ($A + B \rightarrow AB$), sustitución ($AB + C \rightarrow AC + B$) y transformación ($A + B \rightarrow C + D + \dots$)

• Para reacciones elementales donde $aA \rightarrow \text{prod.}$

$$v = kCA^2$$

$$v = -1/a \, (dCA / dt) = kCA^2 = -dCA / dt$$

$$-d(a - x) / dt = -da / dt + dx / dt = dx / dt \text{ Ya que } -da / dt \text{ tiende a } 0$$

$$dx / dt = k(a - x)^2 \text{ Integrando separando primero las variables: } [1 / (a - x)] - 1/a = kt$$

$$a - x \, 1/(a - x)$$

$$a$$

$$tg \, = k$$

$$1/a$$

$$t \, t$$

Para la primera grafica cualquier reacción química sería valida, pero en la segunda grafica sólo estan representadas las reacciones de segundo orden.

Si $t_{1/2}$ es el tiempo de semireacción y $a - x = a / 2$ podemos decir que: $t_{1/2} = 1 / ka$. (A diferencia de las reacciones de primer orden, aquí sí influye la concentración inicial).

• reacciones elementales donde $a-x$ reacciona con $b-x$:

$$v = -d(a - x) / dt = k (a - x) (b - x) = dx / dt$$

Si $a = b$ entonces estamos en el caso anterior ya que $dx / dt = k (a - x)^2$. Si a y b mantienen la estequiometría de la reacción también es el caso anterior. Si a y b no respetan la estequiometría y $a \neq b$ entonces: $dx / (a - x)(b - x) = k dt$. Integrando esta última ecuación y considerando: $dx / [(a - x)(b - x)] = (a - b + x - x) / [(a - x)(b - x)] = [1/(a - b)] [1/(b - x) - 1/(a - x)]$, obtenemos: $kt = \ln [b(a - x) / a(b - x)]$ que es la ecuación integrada de velocidad de reacciones de segundo orden donde la velocidad es proporcional a la concentración de dos reactivos que tienen estequiometría 1:1 y cuyas concentraciones iniciales sean distintas.

$$\ln[b(a - x) / a(b - x)] = \ln[b(a - x) / a(b - x)]$$

$$t_{1/2} = (a - b) / k$$

$$t_{1/2} = (a - b) / k$$

$$t_{1/2}$$

No existe el $t_{1/2}$ ya que para A y para B son distintos puesto que $a \neq b$.

REACCIONES DE TERCER ORDEN:

Tiene poca aplicabilidad las ecuaciones de velocidad por lo que no se suelen desarrollar en cinética formal, pero $v = kCA^3$ no queda muy diferente de las de segundo orden ya que $dx / dt = k(a - x)^3$ y al integrar y pasando las constantes al mismo miembro queda: $1/(a - x)^2 - 1/a^2 = 2kt$

REACCIONES DE ORDENES SUPERIORES: (De orden n)

$$v = kCA^n \} 1/(a - x)^{n-1} - 1/a^{n-1} = (n-1)kt \text{ salvo } n = 1$$

$$a - x = a/2 \text{ kt}_{1/2}^{n-1} (n-1) = 1/(a/2)^{n-1} - 1/a^{n-1} = (2^{n-1} - 1) / a^{n-1} \} t_{1/2} = (2^{n-1} - 1) / (k(n-1)a^{n-1})$$

Ejemplo: Para una reacción de segundo orden:

$$t_{1/2} = (2^{2-1} - 1) / (k(2-1)a^{2-1}) = (2^1 - 1) / (k(1)a^1) = (2-1) / ka = 1/ka$$

$t_{1/2} = \text{cte} / a^{n-1}$ ya que $(2^{n-1} - 1) / (k(n-1))$ es una cte para una determinada reacción y si aplicamos el $\ln$ quedaría: $\ln t_{1/2} = (1-n) \ln a + \text{cte}$ que es la ecuación de Ostwald.

$$a - x \ln t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 1 - n$$

$$a/2$$

$$t_{1/2} t$$

Siempre sale una recta, pero ésta lleva

implícito el orden de reacción.

REACCIONES REVERSIBLES:

Hay dos reacciones y no una. $A \rightarrow B$ (considerando que ambas reacciones son de orden uno). $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x$.

'A' no se consume entero y 'B' tampoco se forma hasta la concentración que llegaría si se consumiera todo 'A'.

$x_e = x$ en el equilibrio

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1a - k_1x_e - k_{-1}x_e = 0$$

$$k_1a = (k_1 + k_{-1})x_e$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1a - k_1x - k_{-1}x = -\frac{d(x_e - x)}{dt}$$

$$\ln(x_e - x) = \ln x_e - kt$$

$$x_e - x = x_e e^{-kt}$$

$$k = k_1 + k_{-1}$$

$$k_c = k_1 / k_{-1} \text{ En equilibrio } k_1CA - k_{-1}CB = 0 = -dCA / dt$$

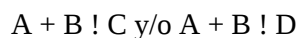
$$\ln(x_e - x)$$

$$\ln x_e$$

$$k$$

$$t$$

REACCIONES PARALELAS, simultaneas o competitivas:



Ortonitrobenceno

Tolueno + HNO₃ Metanitrobenceno

Paranitrobenceno



$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x) \text{ Integrando:}$$

$$a-x = ae^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\ln(a-x) = \ln a - (k_1 + k_2)t$$

$x_b / x_c = k_1 / k_2$ a cualquier t , inclusive en equilibrio

$A \rightleftharpoons B$

$A \rightleftharpoons C$

$k_{c1} = C_b / C_a$) $t = \infty$ & $k_{c2} = C_c / C_a$) $t = \infty$ } $k_{c1} / k_{c2} = C_b / C_c$) $t = \infty$ Siendo $t = \infty$ el equilibrio

conc conc

CA°

$t \rightarrow \infty$

$CA \ C_c \ C_b$ En la primera grafica $k_{c1} > k_{c2}$ en la otra $k_{c1} < k_{c2}$

En principio k_{-1} y k_{-2} es como si no existieran ya que B y C casi no hay y sólo cuando hay suficiente concentración y A escasea es cuando se establece la reacción reversible para dar el equilibrio.// Cuando escasea el reactivo es cuando empiezan a actuar las leyes de la termodinámica y ésta empieza a escasear cuando $t \rightarrow \infty$, donde el control es termodinámico. Cuando estamos lejos del equilibrio hay un control cinético. Las reacciones inversas son las que establecen de nuevo el equilibrio. Si $k_{c1} < k_{c2}$ } $k_{-2} < k_{-1}$

REACCIONES MUY RÁPIDAS:

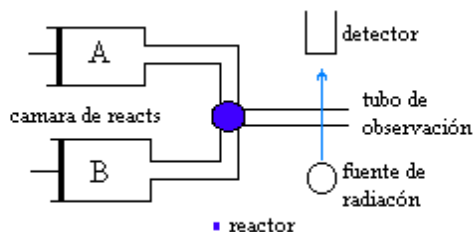
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ Es de las reacciones más rápidas conocidas.

La velocidad de una reacción puede afectar al comportamiento de la reacción.

La temperatura influye en la velocidad de reacción (Cuando aumenta $10^\circ C$ la velocidad se duplica).// Se puede estudiar a cierta temperatura algo y saber los resultados a una temperatura mucho más baja si las sustancias siguen estando en el mismo estado. El orden de reacción no varia pero la constante sí.// La reacción en disolución no lo cumple ya que el disolvente se congela.// (Esto sirve para gases pero algunos tampoco lo cumplen ya que a baja temperatura no sería exacto).// Muchas reacciones son demasiado rápidas como para que puedan ser medidas mediante los métodos clásicos. Existen varios métodos: (Los métodos de flujo que reducen el tiempo y los métodos de relajación que lo suprimen. Ambos son medidas 'in situ' y suelen ser espectroscópicas)

a) Métodos de flujo:

FLUJO CONTINUO:



El movimiento de los pistones a velocidad constante y por tanto la velocidad de la mezcla a través del tubo de observación es constante y así podemos decir: $v_x = x / t$

Dependiendo de donde se haga la medida (en el tubo que siempre hay lo mismo ya que es un sistema estacionario puesto que la velocidad es constante hasta que se acaben los reactivos) a tenido más tiempo o menos para reaccionar. (x = espacio)

$$-dCA / dt = -dCA \, dv_x / dx = kCA \text{ Suponiendo orden 1}$$

$$dt = dx / v_x \text{ Integrando: } \ln CA / CA^0 = -k x / v_x = -kt \quad \ln CA = \ln CA^0 - kt$$

$$\text{De orden } n : (1/CA)^{n-1} = (1/CA^0)^{n-1} + kt(n-1)$$

Flujo : $! l/s$

V_x

$$S \quad t = 0 \quad t = 1s$$

$$= v_x S \quad \} \quad v_x = \quad / S$$

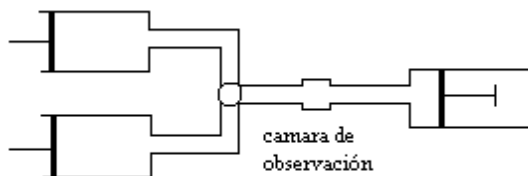
MÉTODO ACELERADO:

Se mantiene el espacio constante y se varia la velocidad. Siempre se observaría en un mismo punto. A los pistones se les comunicará un movimiento con aceleración constante.

$$t = x / v_x$$

$$dt = x d(1/v_x) = (1/v_x) dx \quad -dCA / dt = kCA = -dCA \, x / d(1/v_x)$$

MÉTODO CONTENIDO: (Stopped flow)



Cuando el pistón llegue al final se detiene el flujo y en la camara de observación se mide por medida in situ la concentración con respecto al tiempo.

Consiste en medir en varios tiempos o en medir en varias medidas de z . z

• Métodos de relajación:

La reacción tiene que alcanzar el equilibrio. Se introduce una variación a las condiciones externas cuando ya está en equilibrio. Suele variarse la presión o la temperatura y el cambio suele ser brusco (fuerte e instantaneo). La reacción avanza hacia un nuevo estado de equilibrio.

Sistema en equilibrio ! introducir T o P brusco ! sistema en no equilibrio ! Proceso de relajación (alcanza un nuevo estado de equilibrio).

[]

a, b

xe

a-xe; b+xe

• t

A ! B

t = 0 a b

t a-x b-x

t ! " a-xe b-xe

x : 0 ! xe

x = xe-x

x : xe ! 0

$$dx / dt = k_1 (a-x) - k_{-1} (b-x) = k_1 (a-x+xe-xe) - k_{-1} (b-x+xe-xe) = k_1 (a-xe+x) - k_{-1} (b+xe-x)$$

$$K_c = [B] / [A] = (b+xe) / (a-xe) = k_1 / k_{-1} \Rightarrow k_{-1} (b+xe) = k_1 (a-xe)$$

$$dx / dt = (k_1 + k_{-1}) x - d(x) / dt = k_r x$$

$$x = x_e e^{-k_r t}$$

Tiempo de relajación : $\tau = 1 / k_r$

A + B ! C + D

a b c d t = 0

a-x b-x c+x d+x t

a-xe b-xe c+xe d+xe t ! "

$$dx / dt = k_2 (a-x)(b-x) - k_{-2} (c+x)(d+x)$$

$$K_c = [C][D] / [A][B] = (c+xe)(d+xe) / (a-xe)(b-xe) = k_2 / k_{-2}$$

$dx / dt = -d(x) / dt = x \{ k_2 [(a-xe) + (b-xe)] + k_{-2} [(c+xe) + (d+xe)] \} + (k_2 - k_{-2}) x^2$. Como x^2 es pequeño aunque el cambio sea brusco, entonces se suprime todo el sumando y lo que hay dentro de la llave es una constante que se puede denotar como k_r y queda:

$$dx / dt = -d(x) / dt = -kx$$

$x = x_0 e^{-kt}$ Independientemente del orden de la cinética inversa o directa de una reacción estamos en el caso de relajación de primer orden. // k_r sería otra expresión pero que sigue siendo constante.

10-cinética molecular

- ¿Por qué la velocidad varia con la temperatura?
- ¿Por qué las reacciones químicas tienen una energía de activación?

Las teorías que explican esto serían la teoría de colisiones y la teoría del complejo activado.

Antes de las teorías se dio una ley empírica (la de Arrhenius) que data de 1889 y propuso que $k = A \exp(-E_a / RT)$ donde A y E_a eran constantes siendo A el factor preexponencial y E_a la energía de activación y lo obtuvo a través de :

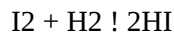
$$\ln k$$

$$\ln A$$

$$-E_a / RT$$

$$2565 \text{ K} / T$$

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT)$$



Menos estable Más estable

E

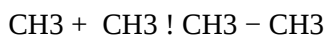
React

E_a

Prod

T

Si no hay enlaces que romper $E_a = 0$. Por ejemplo: $O + O \rightarrow O_2$





TEORIA DE COLISIONES:

Sólo sirve para reacciones en fase gaseosa, para reacciones unimoleculares y trimoleculares tampoco es fiable.

Postulados (Modelos utilizados por la teoría de colisiones):

- Esferas rígidas, choques elásticos
- Las reacciones necesitan choques
- No todos los choques dan reacciones. Sólo los choques que sean suficientemente fuertes darán lugar a reacciones.

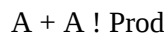
En un gas a bajas o moderadas presiones, las moléculas están distantes y se mueven de forma libre entre colisiones. En un líquido hay poco espacio vacío entre las moléculas y no pueden moverse tan libremente. Por el contrario, una molécula puede visualizarse rodeada por una celda compuesta por otras moléculas. Una molécula dada vibra contra las paredes de esta celda muchas veces antes de que escape atravesando el empaquetamiento de moléculas que la rodean y se difunda fuera de la celda. La estructura de un líquido recuerda de alguna manera la estructura de un sólido.

Esta movilidad reducida en los líquidos dificulta el que dos moléculas de soluto reactivas B y C se aproximen entre sí en la disolución. Sin embargo una vez que B y C se encuentran, serán rodeadas por una celda de moléculas de disolvente que las conservará próximas entre sí durante un tiempo relativamente largo durante el cual chocan entre sí repetidamente y contra las paredes de la celda del disolvente. Un proceso en el que B y C se difunden juntas hasta aproximarse mutuamente se denomina encuentro. Cada encuentro en disolución implica muchas colisiones entre B y C, mientras éstas permanecen atrapadas en la celda de disolvente. En un gas no hay distinción entre colisión y encuentro.

El número de colisiones por encuentro será mayor cuanto mayor sea la viscosidad del disolvente.

Número de choques por unidad de tiempo (s) y por unidad de volumen (l) : z_{AA}

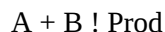
$z_{AA} = \frac{1}{2} \left(\frac{N_A}{V} \right)^2 \sigma^2 \bar{v}$ Siendo σ el diámetro de choque, $\bar{v}$ la velocidad media $(8kT / m)^{1/2}$
donde $k = R / N_A$, N_A / V es la concentración molecular y N_A es el número de moléculas de A.



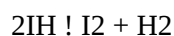
$$v = -d[A] / dt = -d(N_A / V) / dt = -dN_A / V dt = k[A]^2$$

$$(1/2) \left(\frac{N_A}{V} \right)^2 = k \left(\frac{N_A}{V} \right)^2$$

$$k = (2/2) (8RT / M)^{1/2}$$



$$k = \frac{AB^2}{(8kT / M)^{1/2}} \text{ Donde } AB = \frac{(A + B)^2}{2} \text{ y } M = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$$



$$= 3.5$$

$$M = 128 \text{ g/mol}$$

$$T = 66K$$

$$k \text{ (teorico)} = 5.5 \cdot 10^{10} \text{ l/mol s}$$

$$k \text{ (exp)} = 2.19 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol s}$$

Fracción de moléculas con energía entre E, E + dE $(dE / RT) \exp(-E / RT)$

Número de moléculas con E " Ea. Integrando la anterior expresión entre Ea & " : $\exp(-E_a / RT)$

$$k = (2 / \pi)^{1/2} (8RT / M)^{1/2} \exp(-E_a / RT)$$

En la reacción cogida antes como ejemplo: $E_a = 44 \text{ kcal/mol}$ $k \text{ (teorico)} = 2.54 \cdot 10^{-4}$

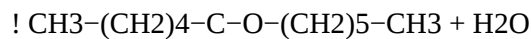
$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

$$A = (2 / \pi)^{1/2} (8RT / M)^{1/2}$$

Supongamos:



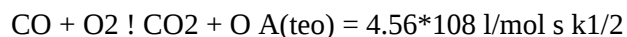
O



ácido base

Tenemos en este caso un problema estérico, problema de colocación de las moléculas. La Teoría de colisión introduce una cuarta hipótesis que dice que sólo son efectivos aquellos choques que se den con la orientación adecuada.

$$k = P (2 / \pi)^{1/2} (8RT / M)^{1/2} \exp(-E_a / RT). \text{ Siendo P el factor estérico.}$$



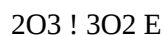
$$P = 0.008$$

Aplicando ln a la ecuación de k y simplificando teniendo en cuenta que $E_a \gg \frac{1}{2} RT$ obtenemos: $d \ln k / dt = (\frac{1}{2} RT + E_a) / RT^2 = E_a / RT^2$ que es la ecuación de Arrhenius.

TEORIA DEL COMPLEJO ACTIVADO:

Un complejo activado fué estudiado por Eyring en 1933, se basa en la termodinámica estadística y en una base cuántica. La idea básica consiste en lo siguiente:

Complejo activado (O₃O)[#]



$O_3 \rightarrow O_2 + O$ react

$O_3 + O \rightarrow 2O_2$

Prod

En elementales el complejo activado = transición

- Los reactivos en el camino que los lleva a los productos forma una especie completamente inestable que es el complejo activo
- El C.A. y los reactivos se mantienen en equilibrio químico.
- La velocidad de la reacción elemental es igual a la velocidad de descomposición del C.A.

1- Formación C.A. 2- React $\rightarrow$ C.A. 3- velocidad = velocidad de descomposición del C.A.

$A + B \rightarrow (AB)^\ddagger$ k_c

$(AB)^\ddagger \rightarrow$ Productos

$k = \frac{RT}{N_A h} k_c = \text{cte de equilibrio de formación del C.A.} = \frac{[AB]}{[A][B]}$

$k_p = k_c (RT)^{-n} = k_c (RT)^{1-n}$

$= 1-n$ Siendo n el orden de reacción

I) $k = \left(\frac{RT}{N_A h} \right) k_c = \left(\frac{RT}{N_A h} \right)^n k_p$

$G^\ddagger = -RT \ln k_p$

$k_p = \exp(-G^\ddagger / RT)$

II) $k_p = \exp(-H^\ddagger / RT) \exp(S^\ddagger / R)$

Sustituimos II) en I), aplicamos $\ln$ y se obtiene:

$A = \left(\frac{RT}{N_A h} \right)^n \exp(S^\ddagger / R)$ Siendo $E_a \approx H^\ddagger$ y despreciando nRT por ser $\ll E_a$.

Ejemplo: $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$

$2HI \rightarrow I_2 + H_2$

$S^\ddagger$ $H^\ddagger$ E_a

0.37 161 165

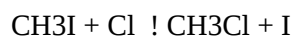
0 130 185

-33.5 93 96

11-Reacciones en disolución. Catalisis homogénea:

La velocidad de las reacciones al meterlas en disolución a veces varía a cuando se producen en fase gas

debido a la aparición del disolvente, sustancia que no existe en fase gas.



O

C – NH₂ 0.00005 l/mol s

H

O

C – NH – CH₃ 0.00014 l/mol s

H

O CH₃

C – N 0.4 l/mol s

H CH₃



hexano acetona –NO₂

k*10⁵ 0.082 63.2 518.0

E_a 66.9 48.9 48.5

Factores que influyen en la velocidad (relacionados con el disolvente):

–Solvatación (será más fuerte con disolvente polar)(en disolución se producen reacciones iónicas, en fase gas no se dan)

Momento dipolar

Constante dieléctrica

–Catalizador (si tiene propiedades catalíticas el disolvente)

–Viscosidad

–Coeficiente de actividad de los solutos

TEORIA DE CELDAS:

Un soluto A disuelto, se encuentra la mayor parte del tiempo confinado dentro de un espacio rodeado de moléculas de disolvente, a este espacio se le denomina celda. Cuando un soluto no está en una celda, es que está pasando de una a otra.

Supongamos ahora dos solutos A y B, encerrados cada uno en su celda, pero para que se produzca la reacción

tienen que tener contacto, y para ello tienen que coincidir en la misma celda (lo que se llama encuentro). Lo que en los gases denominamos choques, aquí son encuentros (el número de encuentros es menor que el de las colisiones). Hay entre 20 y 200 encuentros antes de que el soluto salga, sin embargo en una colisión es poco probable que se encuentren de nuevo las mismas moléculas. Por el contrario, la velocidad que alcanzan en colisión es mucho mayor a la que alcanzan en los encuentros.

VISCOSIDAD:

! y E_a ! La velocidad está condicionada básicamente por el número de encuentros (reacción controlada por difusión)

! y E_a ! Poco tiempo en la misma celda, menos colisiones (reacción controlada químicamente)

RELACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y EL COMPLEJO ACTIVADO:

$$K = (RT / NAh) k_{c\#}$$

$$K_{a\#} = a_{\#} / a_A a_B = ([AB_{\#}] / [A][B])(\frac{c_{\#}}{c_A c_B})$$

$$K_{a\#} = (RT / NAh) \exp(-H_{\#} / RT) \exp(S_{\#} / R) (\frac{c_A c_B}{c_{\#}}).$$

$$K = (RT / NAh) K_{a\#} (\frac{c_A c_B}{c_{\#}})$$

.

Sabemos que $[AB_{\#}] / [A][B]$ es lo mismo que $k_{c\#}$

También sabemos que $\exp(-H_{\#} / RT) \exp(S_{\#} / R)$ es lo mismo que $\exp(-G_{\#} / RT)$, es decir K_a

Aplicamos $\ln$ a K y se obtiene que:

$\ln K = \ln(R / NAh) + \ln(R / NAh) + \ln T - (H_{\#} / RT) + (S_{\#} / R) + \ln c_A - \ln c_{\#}$ Siendo el sumatorio para los reactivos.

Aplicamos a la ecuación y despejamos el término $(\ln R) / T$ que lo escribimos como E_a / RT^2 y se obtiene:

$E_a = RT + H_{\#} + RT^2 \left(\ln \frac{c_A}{T} \right) - RT^2 \left(\ln \frac{c_{\#}}{T} \right)$ Siendo todavía el sumatorio referido a los reactivos, considerando $E_a \gg H_{\#}$, y tomando RT y i como muy pequeños.

VARIACIÓN DE K CON LA PRESIÓN:

$$K = (RT / NAh) k_{a\#} = (RT / NAh) \exp(-G_{\#} / RT)$$

Aplicamos $\ln$ y posteriormente diferencial con lo que queda:

$$(\ln K / P)_T = -1 / RT (G_{\#} / P)_T$$

Sabiendo que $(G_{\#} / P)_T$ es igual a V , sabremos también que $(G_{\#} / P)_T$ es el volumen de activación ($V_{\#}$) siendo este igual al volumen molar activado menos la suma de los volúmenes molares parciales de los reactivos.

Se integra el diferencial del $\ln K$ entre k_0 y k y el segundo termino entre 0 y P obteniendo:

$$\ln k / k_0 = - (V^\ddagger / RT) P$$

$$\ln k/k_0 \quad V^\ddagger < 0 \text{ lentas}$$

$$V^\ddagger = 0$$

$$V^\ddagger > 0 \text{ rápidas}$$

$$dG^\ddagger = -S^\ddagger dT + V^\ddagger dP \quad (S^\ddagger / P)T = - (V^\ddagger / T)P$$

$$(V^\ddagger / T)P (T / P) V^\ddagger (P / V^\ddagger)T = -1 - (V^\ddagger / T)P \text{ Resolviendo y despejando se obtiene:}$$

$$(V^\ddagger / P)T = (T / P) V^\ddagger (S^\ddagger / P)T$$

$$V^\ddagger = (T / P) V^\ddagger S^\ddagger$$

Si $V^\ddagger < 0$ entonces $S^\ddagger < 0$ por lo que A es pequeño y la reacción lenta. Por el contrario si $V^\ddagger > 0$ entonces $S^\ddagger > 0$ y A es grande por lo que la reacción es rápida.

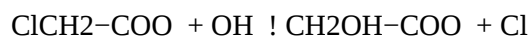
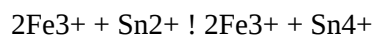
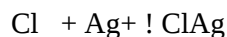
Ejemplo: Sacarosa ! glucosa + fructosa

$$\lg A = 16.20$$

$$V^\ddagger = 2.5$$

$$S^\ddagger = 32$$

REACCIONES IONICAS EN DISOLUCIÓN:



Debido a que la solvatación de los iones en disolución reduce bruscamente la entalpia de ionización y por tanto la energia libre de Gibbs, las reacciones ionicas son abundantes mientras que en fase gas son escasas.

$$G^\ddagger = G_0^\ddagger + G^\ddagger_{\text{electrostático}}$$

$$F = (1/4\pi\epsilon_0) (q_1 q_2 / r^2)$$

$$G^\ddagger_{\text{el}} = w(\text{react} \rightarrow \text{CA})$$

$$w = - \int_{a,b} F_{dn} = - \int_{a,b} (1/4\pi\epsilon_0) (z_a z_b / r^2) dr = (z_a z_b e^2) / (4\pi\epsilon_0 ab)$$

El ab aparece porque la integral es entre a y b .

$$\ln k = \ln (RT / NAh) + \ln (\frac{C_A C_B}{C_{\#}}) - (G^{\#}_o / RT) - (z_a z_b e^2 / 4 \pi \epsilon_0 ab)$$

$$\ln (k / k_o) = - (z_a z_b e^2 / 4 \pi \epsilon_0 ab RT)$$

distinto signo de carga $\neq k$!

igual signo de carga $= k$!

$$k = RT / NAh K^{\#}_C = (RT k^{\#}_a \frac{C_A C_B}{C_{\#}}) / (NAh C_{\#})$$
 Le aplicamos lg y queda:

$$\lg k = \lg (RT / NAh) + \lg k^{\#}_a + \lg C_A + \lg C_B - \lg C_{\#}$$

$$\lg k = \lg (RT / NAh) + \lg k^{\#}_a + Z_a + Z_b - (Z_a + Z_b)$$

INFLUENCIA DE LA FUERZA IONICA EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN:

$$\lg i = -AZ_i^2 "I$$

$$\lg (k / k_o) = -A Z_a^2 "I - -AZ_b^2 "I + -A(Z_a + Z_b) "I = -A "I (Z_a^2 + Z_b^2 - (Z_a + Z_b)^2)$$

$$\lg (k / k_o) = 2A Z_a Z_b "I$$

$$\lg (k / k_o)$$

$$Z_a Z_b > 0$$

$$Z_a Z_b = 0$$

$$Z_a Z_b < 0$$

CATALISIS:

Berzelius(1836) definió al catalizador como una sustancia química que en pequeñas cantidades aumentaba considerablemente la velocidad de la reacción, esa sustancia no se gastaba ni intervenia en la reacción. Pero esta definición no es del todo exacta ya que habria que decir que no interviene en la reacción `aparentemente' y que no siempre se recupera de forma util ya se gasta en el sentido de que no se puede volver a utilizar otra vez para catalizar en la mayoría de los casos, pero se recupera la misma cantidad y en el mismo estado, a esto se le llama envenenamiento del catalizador.

Otra cualidad que hay que añadir a esta definición de Berzelius es que no modifica los parametros termodinamicos. $K_a = K_{direct} / K_{inversa}$

Podemos encontrar catalisis generales que son las que usan catalizadores que sirven para toda una familia de reacciones químicas y catalisis especifica que utiliza catalizadores que sólo sirven para un tipo determinado de reacciones y unas determinadas sustancias.

Tambien podemos clasificar la catalisis en homogenea y heterogenea. La homogenea es aquella que se produce en una fase y puede ser en gas o en disolución, dentro de estas últimas las más comunes son las ácido/base que se divide en especifica (Arrhenius) y general (Brösted).En la especifica la acción catalitica se debe a la concentración de H^+ y de OH^- , en la general depende de si cede o acepta protones. La heterogenea es aquella que tiene un estado de agración distinto, la fase más frecuente es con el catalizador sólido y los reactivos gaseosos.

CATALISIS HOMOGENEA:

E S*

SC* Ea

S

P

S ! Productos

S!S* ! Productos

S+C ! SC* ! Productos + C

$$v = k[S][C]$$

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

S ! Prod

$$v = -d[S]/dt = k_O [S] + k_{H^+}[S][H^+] + k_{OH^-}[S][OH^-] = k[S] \quad k = k_O + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

S + H⁺ ! Producto + H⁺

S + OH⁻ ! Producto + OH⁻

- **k_O, k_{H⁺}, k_{OH⁻} mismo orden de magnitud = pH**
- pH = neutro [H⁺] = [OH⁻] = 10⁻⁷

$$k = k_O \quad \lg k = \lg k_O$$

- pH = ácido

$$k \approx k_{H^+}[H^+] \quad \lg k = \lg k_{H^+} - \text{pH}$$

- pH = básico

$$k \approx k_{OH^-}[OH^-] \quad \lg k = \lg k_{OH^-} - \text{pOH} = \lg k_{OH^-} - 14 + \text{pH}$$

lg k

lg k_O

Ácido 7 Básico pH

$$k = k_O + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

k_{H⁺} >> k_O, k_{OH⁻}

$$k = k_{H^+}[H^+]$$

$$\lg k = \lg k_{H^+} - pH$$

Si el pH es básico o neutro la reacción prácticamente no tiene lugar ya que el k_{H^+} es extremadamente pequeño.

$$\lg k$$

$$0.7 - 14 - pH$$

$$K_{OH} \gg k_O, k_{H^+}$$

$$K = k_{OH} [OH^-]$$

$$\lg k = \lg k_{OH} - 14 + pH$$

Más rápido transcurrirá la reacción cuanto mayor sea el pH, y no tendrá lugar la reacción si el pH es ácido.

$$\lg k$$

$$0.7 - 14 - pH$$

$$k_{H^+} \ll k_O, k_{OH}$$

$$k = k_O + k_{OH} [OH^-]$$

Si el pH es ácido o neutro $\lg k = \lg k_O$, si es básico $k = k_{OH} [OH^-]$ $\lg k = \lg k_{OH} - 14 + pH$

$$\lg k$$

$$\lg k_O$$

$$0.7 - 14 - pH$$

$$k_{OH} \ll k_O, k_{H^+}$$

$$k = k_O + k_{H^+} [H^+]$$

En pH neutro o básico $k = k_O$

$$\lg k$$

$$\lg k_O$$

$$0.7 - 14 - pH$$

$$k_O \ll k_{H^+}, k_{OH}$$

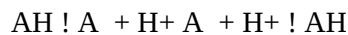
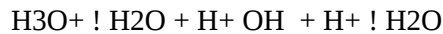
$$k = k_{H^+} [H^+] + k_{OH} [OH^-]$$

$$\lg k$$

$$\lg k_O$$

0.714 pH

Brörsted definio ácido y base según su capacidad de ceder y aceptar electrones:



Para un ácido débil: $k = k_{\text{O}} + k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] + k_{\text{AH}}[\text{AH}] + k_{\text{A}}[\text{A}^-]$

$\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$ B = básico y BH^+ = ácido

Para una base débil: $k = k_{\text{O}} + k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] + k_{\text{BH}^+}[\text{BH}^+] + k_{\text{B}}[\text{B}]$

En reacciones sin catalisis se pueden averiguar las constantes a través de la gráfica pero nos quedarían por hallar los dos términos que acabamos de añadir a la igualdad de k.

$[\text{AH}] / [\text{A}^-] = r = \text{cte}$ $k_{\text{a}} = (a_{\text{A}^-} a_{\text{H}^+}) / a_{\text{AH}} = ([\text{A}^-][\text{H}^+] / [\text{AH}]) (\gamma_{\text{A}^-} \gamma_{\text{H}^+} / \gamma_{\text{AH}})$ Y como $\gamma_{\text{AH}} \approx 1$ podemos decir que: $k_{\text{a}} = ([\text{A}^-][\text{H}^+] / [\text{AH}]) \cdot 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{a}}}$ De donde deducimos que: $[\text{H}^+] = (k_{\text{a}} / r) ([\text{AH}] / [\text{A}^-])$ Y si se mantiene constante $[\text{AH}]$ y $[\text{A}^-]$ entonces tenemos un tampón.

$k = \text{cte} + k_{\text{AH}}[\text{AH}] + k_{\text{A}}[\text{A}^-]$ donde $\text{cte} = k_{\text{O}} + k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$ por lo que podemos decir que $k = \text{cte} + k_{\text{AH}}[\text{AH}] + k_{\text{A}}([\text{AH}] / r)$ Así pues $k = \text{cte} + (k_{\text{AH}} + (k_{\text{A}} / r))[\text{AH}]$

Así podemos ver que k sólo depende de $[\text{AH}]$ o de $[\text{A}^-]$ si la relación es siempre la misma (r).

k

pendiente = $(k_{\text{AH}} + (k_{\text{A}} / r))$

$[\text{AH}]$

Catalisis enzimatica:

Se denomina metabolismo al conjunto de reacciones que se producen en un organismo vivo. Estas reacciones se pueden clasificar en catabolismo que son las que se realizan para obtener principios inmediatos y anabolismo que utilizan los principios inmediatos como reactivos.

Todas estas reacciones se suelen dar a temperaturas bajas o medias, en disolución y suelen ser rápidas. Para ello se necesitan unos agentes que activen esa reacción, son catalizadores que como pertenecen al organismo vivo se denominan biocatalizadores o enzimas.

Estas reacciones se pueden producir en una probeta fuera del organismo (in vitro).

Las enzimas desde un punto de vista estructural son proteínas de elevado peso molecular, son muy específicas ya que normalmente cada una sirve únicamente para una reacción en concreto a causa del centro activo.

–Velocidades iniciales:

v_0

$[\text{E}]^3 > [\text{E}]^2$

$$[E]_2 > [E]_1$$

$$[E]_1 \text{ (fija)}$$

$$[S]_0$$

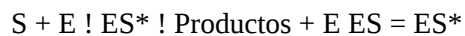
$$1/v_0 [E]_1$$

$$[E]_2$$

$$[E]_3$$

$$1/[S]_0$$

Mecanismo de Michaelis–Menten:



La etapa determinante es $ES \rightarrow \text{Prod} + E$, luego $S \rightarrow \text{Prod}$

$$V = k_2 [ES]$$

$$[E]_0 = \text{concentración inicial de enzima} = [E] + [ES]$$

$$d[ES] / dt = 0 = k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = k_1[E]_0[S] - k_1[S][ES] - k_2[ES]$$

$$[ES] = k_1[S][E]_0 / (k_1[S] + k_{-1} + k_2)$$

$$v = k_1 k_2 [S][E]_0 / (k_1[S] + k_{-1} + k_2)$$

Definimos a $k_2[E]_0$ como V_m considerando que es una constante. Y tomamos la constante de Michaelis (K_m) como $(k_{-1} + k_2) / k_1$. Sabiendo esto y organizando la ecuación de la velocidad resulta: $v = [S]V_m / ([S] + K_m) = V_m / (1 + K_m/[S])$ denominando a dicha igualdad como ecuación de Michaelis–Menten

Para la velocidad inicial sólo hay que considerar $[S]_0$ en vez de $[S]$. Para valores bajos de $[S]_0$, tan pequeños como para que sea mucho más pequeño que K_m , entonces $K_m/[S]_0$ será mucho mayor que 1 y por lo tanto es como si no le sumase nada, por lo que tendremos: $v_0 = (V_m/K_m) [S]_0$

Si la concentración de sustrato inicial es alta, mucho mayor que la constante de Michaelis, de forma que $K_m/[S]_0 \ll 1$ y por tanto es como si no le sumasemos nada y queda que $v_0 = V_m$ y de ahí deducimos que V_m es la velocidad máxima que puede alcanzar esa reacción.

Ahora bien, partimos de que $v = k_2[ES]$ y en este punto también sabemos que la velocidad máxima es $k_2[E]_0$, por lo que se puede deducir que la velocidad máxima se alcanza cuando $[ES]$ es igual a $[E]_0$. Obtendremos por tanto la mayor velocidad cuando todo el encima este como enzima–sustrato, esto se puede dar cuando $[S]$ es elevada.

Como la etapa determinante es $ES \rightarrow \text{Prod} + E$ entonces $k_2 \ll k_{-1}$ y de ahí deducimos que $K_m \approx k_{-1} / k_1$, y en este caso K_m sería la constante de equilibrio dada la vuelta, por lo que es la constante de disociación del complejo enzima–sustrato. Si se disocia poco K_m tiene un valor bajo y entonces tendremos también la velocidad máxima, ya que si se disocia poco casi toda la enzima estará como ES .

De todo esto deducimos que sólo se alcanza la V_m cuando $[S]_0 \gg K_m$ bien porque $[S]_0$ sea muy alta o porque K_m sea muy baja.

Para representar esto en una gráfica partimos de la ecuación ya dada de:

$v_o = V_m[S]_0 / ([S]_0 + K_m)$ y de ella sacamos la inversa de v_o que sería:

$$1/v_o = ([S]_0 + K_m) / V_m[S]_0$$

$$1/v_o [E]^3$$

$$[E]^2$$

$$[E]^1$$

$$b$$

$$b$$

$$b$$

$$-1/K_m \ 1/[S]_0$$

De la ecuación de $1/v_o$ deducimos: $1/v_o = 1/V_m + (K_m/V_m) 1/[S]_0$ de donde sacamos que $1/[E]_0 = -1/K_m$
Para dibujar la gráfica suponemos a $1/v_o$ como la 'y', $1/V_m$ como 'b', K_m/V_m sería la pendiente y $1/[S]_0$ sería la 'x'.

12-procesos en superficies solidas. Catalisis heterogenea.

Casi siempre se dá en sustratos gaseosos y catalizadores sólidos, por lo que la reacción se produce en las superficies.

Se denomina capa superficial o interfase a la región del espacio comprendida entre dos fases. Esa región es una capa tridimensional. Los efectos de superficie se dan en varias capas moleculares, motivo por el que es tridimensional. La relación que existe entre la superficie y el volumen o masa es alta (superficie / volumen o masa)

SISTEMAS COLOIDALES:

Un coloide es una disolución en la cual las partículas de soluto tienen un tamaño macromolecular, se forman por agregación, pero no son lo suficientemente grandes como para considerarlo una suspensión.

Una disolución coloidal es transparente, se encuentra en una sola fase.

SISTEMAS GAS/SÓLIDO:

Desde un punto de vista industrial es más importante que el los sistemas coloidales. En el siglo XVIII se vió que los sólidos adsorbían gases y se observó con el ejemplo del carbón activo que adsorbía dos veces su peso en aire y si se calentaba se producía el proceso contrario denominado desorción. La adsorción evidentemente es muy reversible en general y depende de la temperatura.

Es lógico que si se 'pega' el gas en el sólido es porque existen fuerzas atractivas entre ellos. Llamaremos

adsorbente al que adsorbe y adsorbato al que es adsorbido. La adsorción es una reacción espontánea.

La adsorción se clasifica en: fisisorción y quimisorción.

Fisisorción: ! Van der Waals $\sim 10\text{--}20$ kcal/mol

! H bajas (exotermicas)

! Se producen multicapas (se forman varias capas de moléculas adsorbidas)

! No existe E_a (se puede dar E_a aparente debido a obstáculos como moléculas ya adsorbidas o moléculas libres)

Quimisorción: ! Enlaces covalentes $\sim 100\text{--}200$ kcal/mol

! H altas (exotermicas)

! Las moléculas normalmente se disocian al ser adsorbidas por lo que está muy relacionado con la catálisis heterogénea

! Monocapas

! Existe la E_a salvo si se pega directamente un radical, pero no es lo más frecuente

A pesar de estas diferencias se pueden producir las dos ya que no son excluyentes, por ejemplo se puede dar el caso de una capa por quimisorción y la siguiente por fisisorción.

H (fisisorción) H (quimisorción)

Cr Fe Ni

H₂ 54 kJ/mol H₂ 188 134

N₂ 21 NH₃ 188 155

H₂O 57 C₂H₄ 427 285 109

MÉTODOS DE ESTUDIO: (ADSORCIÓN)

–Flujo ! Comparando el flujo de entrada y salida por la velocidad.

–Flash ! sometemos al sólido a un aumento brusco de temperatura, se produce una desorción rápida y esto hace un aumento de presión.

–Gravímetros ! (con balanza (prueba del carbón activo))

–Radioactivos ! con gases radioactivos.

ISOTERMA DE LANGMUIR: (ADSORCIÓN)

A (gas) + M (sól) ! AM ! k_a ! k_d

= número adsorbidas / número totales

es el factor de recubrimiento.

$$V_d = k_d$$

$$V_a = k_a (1 - \theta) P$$

Se forma sólo una capa y las velocidades son iguales:

$$K_d = k_a (1 - \theta) P. \text{ Despejando:}$$

$$\theta = k_a P / (k_d + k_a P) = (k_a / k_d) P / (1 + (k_a / k_d) P) = k_P / (1 + k_P)$$

En presiones bajas k_P es pequeña y entonces $\theta = k_P$. En presiones altas k_P es $\gg 1$ y por lo tanto $\theta = k_P / k_P = 1$. Pero para que $\theta = 1$ se necesita que sea una monocapa obligatoriamente y esto puede fallar.

$$1/$$

$$1$$

$$1/k$$

$$1$$

$$P$$

ISOTERMA DE FREUNDLICH: (ADSORCIÓN)

Intenta solucionar lo que se decía de que todos los centros de adsorción se comportan de la misma forma. Por esto se puede aplicar a quimisorción fuerte ya que entonces no todos los centros de adsorción son iguales.

Dentro de un H determinado todos los centros de adsorción son iguales, por lo que puedo decir que: $i = k_i P / (1 + k_i P)$

$$\theta = \sum_{i=1}^N n_i / \sum_{i=1}^N n_i = (1/N) \sum_{i=1}^N [n_i (k_i P / (1 + k_i P))]$$

$1/N$ es una constante, n_i son los grupos de centros de adsorción.

$K_i = c_1 \exp(-H_i / RT)$ y $n_i = c_2 \exp(-H_i / \phi)$ Siendo c_1 , c_2 y ϕ constantes de cada sistema en particular. Después de varias simplificaciones queda: $\theta = k' P^n$ o para procesos en disolución $x = k c b$ donde k y b ó k' y n son constantes que se hallan experimentalmente y no tienen significado fuera de la fórmula.

ISOTERMA DE BRUNAUER, EMMET, TELLER (ISOTERMA DE BET): (ADSORCIÓN).

1 monocapa llena

$$1$$

$$0 \leq P/P_0 < 1$$

Multicapa, la primera capa puede ser por quimisorción o por fisisorción, las demás capas por fisisorción.

Es la isoterma que se centra en la formación de multicapas:

$X / V(1-X) = (1/V_{mc}) + ((c-1)/V_{mc})X$ Donde la X es P / P_o siendo P la presión y P_o la presión de condensación del gas. La V representa el volumen del gas adsorbido por gramo de adsorbente. La V_m es el volumen de una capa y la c es un parametro.

$$V / V_m$$

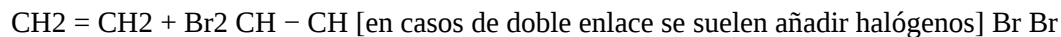
$$X$$

$$c = 100 \quad c = 1 \quad c = 0.1$$

$$c! \} V/V_m = 1/(1-X)$$

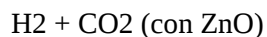
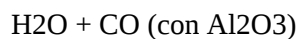
CATALISIS HETEROGENEA:

Proceso catalítico donde el catalizador se encuentra en un estado de agregación distintos a los componentes de la reacción. El catalizador proporciona un camino alternativo a la reacción que disminuye la E_a .

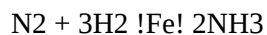


Cuanto más pequeño el recipiente más rápida la reacción y esto era extraño, se hizo con virutas de vidrio dentro y era más rápida la reacción, con lo que se vio que se trataba de catalisis heterogenea. Esta catalisis suele estar muy relacionada con la quimisorción y suele ser muy específica.

Ejemplo !



Casos más conocidos:



La mayoría de los catalizadores de catalisis heterogenea son metales de transición (con orbitales d y f sin completar)

Las sustancias no catalíticas que exparten el catalizador se denominan soportes.

Promotor es una sustancia que sin tener propiedades catalíticas potencia y en ocasiones puede ser imprescindible para la actividad del catalizador. Suelen ser susts que alteran un poco al catalizador (en su composición) mientras que el soporte no lo altera. Un ejemplo seria el hierro para la reacción $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, cuando el hierro posee impurezas de oxidos, el oxido actua como promotor con el objeto de crear

superficies irregulares.

Veneno de un catalizador es una sustancia que puede ser producto o reactivo que se encuentra en los centros de adsorción impidiendo que el reactivo ocupe ese lugar. (bloquea el catalizador).

ETAPAS DE UN PROCESO DE CATALISIS HETEROGENEA:

La primera etapa es la difusión donde los reactivos tienen que llegar a la superficie del catalizador, luego sigue la etapa de adsorción que es el proceso en el cual $A + S \rightarrow AS$ siendo S el catalizador y A el reactivo o los reactivos. La siguiente etapa es la reacción que sería $AS \rightarrow PS$ donde el reactivo se convierte en producto. La cuarta etapa sería la desorción donde $PS \rightarrow P + S$ y por último la etapa de difusión donde el producto se separa y aleja del catalizador.

La difusión entre gases es fácil ya que es el estado más fluido existente, por lo que en fase gas con catalizador sólido las etapas 1 y 5 no tienen tanta importancia. Cuando los reactivos están en disolución las etapas 1 y 5 tendrían más importancia pero no es el caso común. Las etapas 3 y 4 se analizan normalmente juntas ya que el catalizador es específico para los reactivos, no para los productos.

Considerando las etapas 2,3 y 4 como determinantes las podemos analizar a través de un diagrama de energía:

E

Ea

E2

A

H2 E3

AS P

H3 E4

H4

PS

Coords de reacc

$E2 = E_a \text{ de } A + S \rightarrow AS$

$H2 = H \text{ de la reacción } A + S \rightarrow AS$

3 representa la reacción: $A \rightarrow PS$

4 para la reacción: $PS \rightarrow P + S$

$E3 = E_{a,c}$ siendo la c = catalizada

Ejemplo : $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ E_a (kcal/mol) catalizador $E_{a,c}$

184 Pt 59

Au 105

$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ Ea catalizador Ea,c

316 W 163

Mo 176

Fe 176

Os 197

CINETICA FORMAL: (CATALISIS HETEROGENEA)

• **Reacciones unimoleculares:**

$\text{A} + \text{S} \rightarrow \text{AS}$

$\text{AS} \rightarrow \text{P} + \text{S}$

Caso 1: $k_1 \ll k_2$, k_{-1} Adsorción activada.

$v = k_1 P_a (1 - \theta)$ Suponemos θ mínimo, por lo que $1 - \theta \approx 1$, luego: $v = k_1 P_a$ Primer orden en el reactivo.

Caso 2: $k_2 \ll k_1$, k_{-1}

$v = k_2$

$d[\text{AS}] / dt = k_1 P_a (1 - \theta) - k_{-1} \theta - k_2 \theta = 0$. Donde el último restando se puede suprimir por ser $k_2 \ll k_1$, k_{-1} despejando posteriormente obtenemos:

$\theta = k_1 P_a / (k_1 P_a + 1) = (k_1 / k_{-1}) P_a / ((k_1 / k_{-1}) + 1) = k P_a / (k P_a + 1)$ Sustituyendo en la ecuación de la velocidad resulta: $v = k_2 k P_a / (k P_a + 1)$

Si la adsorción es lenta no entra en discusión si es más o menos intensa, pero en el caso dos donde la adsorción no es lenta hay que considerar:

$P_a \rightarrow v = k_2 k P_a$ donde k es el equilibrio de adsorción. Primer orden en el reactivo.

$P_a \rightarrow v = k_2$ Orden cero en el reactivo.

Si la adsorción es muy intensa el orden en el reactivo es cero y si la adsorción es débil es de primer orden en el reactivo.

• **Reacciones Bimoleculares:**

$\text{A} + \text{S} \rightarrow \text{AS}$ a

$\text{B} + \text{S} \rightarrow \text{BS}$ b



Sitios vacíos (centros de adsorción vacíos) = $r = 1 - a - b$

$d[AS] / dt = 0 = k_1 P_a r - k_{-1} a - k_r a b$ De donde podemos suprimir el último término ya que $k_r \ll k_1, k_{-1}$ por ser la etapa determinante. Luego queda: $d[AS] / dt = k_1 P_a r - k_{-1} a$ (I)

$d[BS] / dt = 0 = k_2 P_b r - k_{-2} b$ (II) donde el tercer término se suprime por lo mismo que en (I).

De (I) podemos deducir ahora que $a = (k_1 / k_{-1}) P_a r = k_a P_a r$ (III) y de (II) obtenemos: $b = (k_2 / k_{-2}) P_b r = k_b P_b r$ (IV) y entre estas dos últimas ecuaciones resolvemos que:

$r = 1 - k_a P_a r - k_b P_b r$ luego $r = 1 / (1 + k_a P_a + k_b P_b)$ (V). Sustituyendo (V) en (III) y (IV) obtenemos: $a = k_a P_a / (1 + k_a P_a + k_b P_b)$ (VI) & $b = k_b P_b / (1 + k_a P_a + k_b P_b)$ (VII).

Si $v = k_r a b$, sustituimos con (VI) y (VII) para dar: $v = k_r k_a k_b P_a P_b / (1 + k_a P_a + k_b P_b)^2$

- Las dos especies se adsorben débilmente (las constantes son muy pequeñas)

$$v = k_r k_a k_b P_a P_b = k P_a P_b$$

Ejemplo: $CH_2 = CH_2 + H_2 \rightleftharpoons CH_3 - CH_3$

- Uno de los dos se adsorbe fuertemente:

$v = k_r k_a k_b P_a P_b / k_a^2 P_a^2 = (k_r k_b / k_a) (P_b / P_a)$ siendo el primer factor una constante. La reacción es de orden uno en el reactivo que se adsorbe débilmente pero de orden menos uno en el reactivo que se adsorbe fuertemente. El reactivo que se adsorbe fuertemente (P_a) es un inhibidor de la reacción (si la presión aumenta A se adsorbe más y B menos, luego favorece la inhibición, por el contrario si la presión disminuye se favorece a la reacción).

$CH_2 = CH_2 + H_2 \rightleftharpoons CH_3 - CH_3$ (etileno se adsorbe fuertemente)

C/ ELECTROQUÍMICA:

13- EQUILIBRIOS ELECTROQUÍMICOS.

Leyes de Faraday

Potencial eléctrico

Pilas Galvánicas

Pila Daniel

T.D. de pilas galvánicas

Variación de E con la concentración

Potenciales normales de electrodo

Tipos de electrodos más importantes

- metal–ión
- de amalgama
- de gas
- no metal–no gas
- metal–sal insoluble
- metal–óxido insoluble
- electrodo redox

Según el origen de su F

Pilas ateniendo a sus aplicaciones

Pilas de combustible

Pila de Bacon

Pila de Lechanché

Pilas de almacenamiento

13– equilibrios electroquímicos

- Electroquímica iónica ! Relaciones entre disoluciones y corriente eléctrica.
- Electroquímica elctródica ! Procesos por los cuales se introducen electrodos conectados a un conductor externo en la disolución.(pilas).

Las pilas pueden ser electrolíticas que son aquellas en la que se estudia la acción de la corriente eléctrica en ellas, y galvánicas que estudian el efecto eléctrico (tipo de corriente que es capaz de producir un electrodo).

Los conductores pueden ser metálicos, eléctricos o de primera especie y los iónicos, electrolitos o de segunda especie en los cuales hay transporte de materia para la conducción. Un conductor iónico es aquella sustancia que tiene iones que se pueden mover (disoluciones electrolitas y sales fundidas). Si la temperatura aumenta, la conductividad de los conductores de segunda especie también aumenta.

Se denomina electrodo a un sistema formado por varias fases conductoras con diferente composición.

Ejemplo !

Cu

Cu Fe Cl Na⁺

ClNa ClK

Pila o célula electrolítica es el conjunto de dos electrodos conectados por un extremo con un conductor de primera especie y por el otro con un conductor de segunda especie.

La corriente eléctrica va de un electrodo a otro y se puede ver con un voltímetro por ejemplo, y esto sería una pila galvánica.

Cu

Cu

Electrolito

Si se obliga a la corriente a ir en dirección contraria por medio de una batería es una pila electrolítica y se dice que se está produciendo electrólisis.

LEYES DE M. FARADAY:

1ª Ley !La cantidad de sustancia que reacciona en un electrodo es igual a la corriente eléctrica que pasa por ese electrodo.

2ª Ley !Para una misma cantidad de electricidad que pasa a través de varios electrodos la cantidad de sustancia no era igual sino lo que se denominó equivalente electroquímico que es el peso molecular dividido por el número de electrones.

$1F = 96480C$ = cantidad necesario para que reaccione un electrón en el electrodo.

POTENCIAL ELECTRICA:

Trabajo realizado para traer desde el infinito hasta un punto determinado una partícula positiva. El potencial en el infinito es 0. Las cargas negativas remontan los potenciales, los electrones se mueven desde los sitios de mayor potencial hasta los de menor potencial.

$$V(r) = q / 4 \text{ or}$$

PILAS GALVÁNICAS:

Cada pila tiene su propia fem (fuerza electromotriz) denominada por la letra E y es la diferencia de potencial (V).

1 2

V E1 y E2 son los electrodos

hilo hilo $V_2 > V_1$

E1 E2

1 2

electrolito

Reacción electrolítica es el conjunto de reacciones que se realizan en el seno del electrolito.

Una pila se nombra de la siguiente forma: hilo| E1| electrolito| E2| hilo. Lo que hay que definir para cada pila es el estado de agregación las actividades y en gases las presiones. Si existen iones como por ejemplo el Cu^{2+} se puede suprimir el estado pues se supone disolución, si aparece la presión se puede suprimir que está en estado gaseoso. Como el hilo suele ser cobre se puede omitir.

Pila Daniel:

Sabemos que el zinc tiende más que el cobre a su forma oxidada (Zn^{2+}) por lo que donde el cobre habrá mayor potencial y en donde el zinc menor potencial. Los electrones se mueven de menor a mayor potencial.



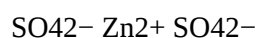
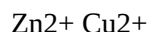
Siempre va a la izquierda el ánodo y a la derecha el cátodo. (Tanto en la descripción como en el dibujo)

e

$$E = 1.1\text{V}$$

Menor V Mayor V

Zn Cu

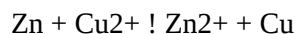
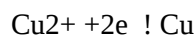
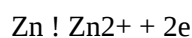


Electrodo Electrodo



Oxidación Reducción

Ánodo Cátodo



$$E = E_d - E_i \quad E_d = \text{fem (potencial) del electrodo de la derecha}$$

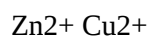
$$E_i = \text{fem (potencial) del electrodo de la izquierda}$$

$$E > 0 \text{ Siempre}$$

Las pilas galvánicas pueden ser reversibles e irreversibles. Son reversibles si los procesos que se realizan en la cubeta son los mismos que en principio pero cambiando de signo. El potencial necesario para invertir la corriente debe exceder en una cantidad infinitesimal a la fem de la pila. e

Zn Cu

irreversible



Puente salino de ClK

Al poner el puente salino la pila se convierte en reversible.

Ejemplo: $\text{Zn} | \text{H}^+, a = | \text{Ag}$

$\text{Zn} | \text{Ag}$

Reversible

H^+

SO_4^{2-}

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

$\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$

$\text{Zn} + \text{SO}_4^{2-}(\text{dis}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{dis}) + \text{H}_2(\text{g})$

Para invertirla el cátodo pasa a ser el ánodo y el ánodo pasa a ser el cátodo.

$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

$2\text{Ag} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + 2e^-$

$2\text{Ag} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2(\text{g})$

T.D DE LAS PILAS GALVÁNICAS:

A presión y temperatura constantes, el trabajo es igual a la inversa del incremento de la energía libre de Gibbs. Sabiendo que $\delta W_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}} = nFE$, podemos decir que $G = -nFE$. Para que sean espontáneas G ha de ser < 0 , es decir, $E > 0$, y como $E = E_d - E_i$, entonces $E_i < E_d$. Para que el sentido no sea espontáneo $G > 0$ o lo que es lo mismo, $E < 0$. De aquí deducimos las otras variables. Sabíamos que:

$$dG = -SdT + VdP \quad \left\{ \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right.$$

$$G = H - TS \quad \left\{ \quad H = nFE + nPT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right.$$

VARIACIÓN DE LA E CON LA CONCENTRACIÓN:

Las pilas dependen de los electrodos, de la concentración y de la temperatura, para la temperatura lo solucionamos tomando siempre una temperatura de 25°C por lo que sólo depende de los electrodos y de la concentración.

$$i = i^* + RT \ln a_i$$

$i > 0$! productos. $i < 0$! reactivos.

$$i = i^* + RT \ln a_i \quad \left\{ \quad \Delta G = -nFE$$

$$G = G^\circ + RT \ln \prod (a_i)^{\nu_i}$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \prod (a_i)^{\nu_i}$$

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln a_i$$
 Ecuación de Nernst

Para el potencial en voltios, una $T = 25^{\circ}\text{C}$ y el $\ln$ convertido en $\lg$, la ecuación de Nernst se puede escribir como: $E = E^{\circ} - (0.059/n) \lg a_i$, o lo que es lo mismo pero desarrollado un poco: $E = E^{\circ} - (0.059/n) \lg a_i - (0.059/n) \lg a_i$. Si la pila alcanza el equilibrio se puede decir que: $0 = E^{\circ} - (RT/nF) \ln a_i$ y suponiendo al productorio como K_a quedaria: $E^{\circ} = (RT/nF) \ln K_a$. Y también se deduce de: $G^{\circ} = RT \ln K_a$.

POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO:

Es un acuerdo para establecer un E para cada electrodo. El electrodo de referencia que se utiliza es el electrodo normal de hidrógeno ($\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}) \text{ P} = 1\text{atm} | \text{H}^+, a_{\text{H}^+} = 1$) se dice que este electrodo vale 0 a cualquier temperatura.

Ánodo (oxidación) $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Cátodo (reducción) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Para medir la fem de otro elemento se construye la pila utilizando de cátodo a dicho elemento y de ánodo al hidrógeno.

Ejemplo :

De zinc

El hidrogeno no reduce al zinc luego $E^{\circ} = -0.77$. Si hubiese cogido por ejemplo el cobre en lugar de zinc $E^{\circ} = 0.34$ pues si lo reduce.

Platino platinado que también sirve de catalizador a demás de hilo conductor.

$\text{H}_2, \text{P} = 1\text{atm}$

$\text{H}^+, a = 1$

Ánodo

Zn^{2+}

$\text{SO}_4^{2-} \text{ Zn}^{2+} a = 1$

$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{d}} - E^{\circ}_{\text{i}} = E^{\circ}_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}$

Otro ejemplo de pila podria ser $\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, a = 0.5) || \text{Fe}^{3+}(\text{aq}, a = 0.8) | \text{Fe}(\text{s})$

Ánodo, oxidación ! 3) $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ $E^{\circ} = -0.763$ reduc

Cátodo, reducción ! 2) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ $E^{\circ} = -0.040$ reduc

$3\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{d}} - E^{\circ}_{\text{i}} = 0.723\text{V}$

O al que actúa de ánodo se le cambia el signo y se suman los potenciales, en caso de que de negativo el potencial global, el ánodo en realidad es el cátodo y en este caso (que es reversible) bastaría con cambiar es

sentido de las flechas.

$E = E^\circ - (RT/nF) \ln [(a_{Zn^{2+}})^3(a_{Fe})^2 / (a_{Zn})^3(a_{Fe^{2+}})^2]$ Pero la actividad de los sólidos no se tiene en cuenta ya que vale uno, por lo que se queda: $E = E^\circ - (RT/nF) \ln [(a_{Zn^{2+}})^3 / (a_{Fe^{2+}})^2]$

$E = 0.723 - (0.059/6) \lg[(0.5)^3 / (0.8)^2] = 0.730V$ Donde 6 es el número de electrones transferido.

TIPOS DE ELECTRODOS MÁS IMPORTANTES:

a)Metal-ión: Un metal o amalgama de metal sólido, normalmente mercurio. Abarca todos los metales a excepción de los que tienen problemas con el agua como los alcalinos que no son estables en disolución. Ejemplo: $Zn|Zn^{2+}$, $Cu|Cu^{2+}$, $Cd|Cd^{2+}$, $Ag|Ag^+$.

Ejemplo: $Zn|Zn^{2+} \quad Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

$MetalZ^+ + Ze^- \rightarrow Metal$

$E = E^\circ - (0.059/Z) \lg (1/a_{MetalZ^+})$

b)de amalgama: Los casos en que los metales no pueden formar ión del metal se hace una amalgama de metal, donde el metal está unido al mercurio. Ejemplo $K(Hg)|K^+$

$(liq) | (dis)$

Cd^{2+}

SO_4^{2-}

$Cd(Hg)$

Hilo de Pt

c)de gas:

$H_2(g, P =)$

Platino platinado o negro de platino.

H^+

El negro de platino es inerte, es conductor y adsorbe muchos gases, lo que permite mayor contacto para la reacción entre la fase líquida y la fase gas.

$Pt, H_2(g, P =) | H^+(aq, a =)$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

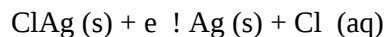
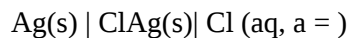
$E = E^\circ - (0.059/2) \ln (1/(a_{H^+})^2)$

d)no metal-no gas: Suelen estar disueltos. Ejemplo $Br_2(liq)$ o $I_2(sol)$

Br

Br₂

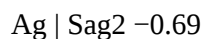
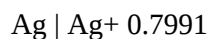
e)metal– sal insoluble: Dos fases sólidas. Ejemplo



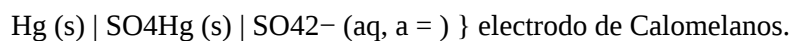
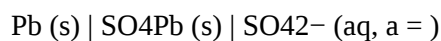
Plata recubierta de coruro de plata

ClK

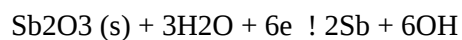
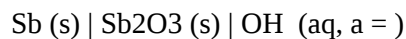
$$E = E^\circ - (0.059 / 1) \lg a_{\text{Cl}^-}$$



No es lo mismo que esté en disolución que esté en el sólido, y tampoco es lo mismo según cambie el sólido.

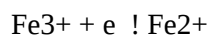


f)metal–óxido insoluble:

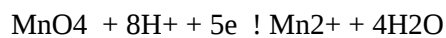


$$E = E^\circ - (0.059 / 6) \lg (a_{\text{OH}^-})^6$$

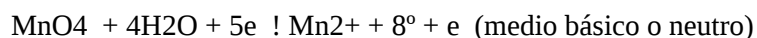
g)electrodo redox: Uno de los más usados es el calomelanos:



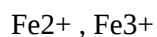
$$E = E^\circ - (0.059 / 1) \lg (a_{\text{Fe}^{2+}} / a_{\text{Fe}^{3+}})$$



$$E = E^\circ - (0.059 / 5) \lg (a_{\text{Mn}^{2+}} / a_{\text{MnO}_4^-} - a_{\text{H}^+})$$



Pt



Mn²⁺ , MnO₄

CALOMELANOS:

Pt

Hg Cl₂Hg₂

Hg

ClK (saturado, normal, decinormal 0.1N)

$$E = E^{\circ} - (0.059 / 2) \lg a_{Cl_2}$$

SEGÚN EL ORIGEN DE SU F:

Las pilas pueden ser químicas o de concentración. Dentro de las químicas las hay con transporte que sería la pila Daniell y sin transporte donde sólo hay un electrolito para los dos electrodos. Dentro de las pilas de concentración también existen con y sin transporte, la pila sin transporte es la denominada electrodos donde cada electrodo tiene una presión distinta pero el gas que entra es el mismo en los dos y el electrolito es un ión disuelto del mismo elemento que entra por los electrodos, la pila con transporte sería la denominada electrolito donde el elemento cambia de actividad en vez de presión.

Ejemplos:

Química sin transporte:

Ag, AgCl Cu H₂ PbSO₄

Cl₂Cu SO₄²⁻ H₂⁺

Concentración electrodo:

Cl₂ (P₁) Cl₂ (P₂)

Cl

Ánodo Cl ! ½ Cl₂ (P₁) + e

Cátodo ½ Cl₂ (P₂) + e ! Cl

½ Cl₂ (P₂) ! ½ Cl₂ (P₁)

$$E = E^{\circ} - (0.059 / 1) \lg ((P_1)^{1/2} / (P_2)^{1/2})$$

Concentración electrolito:

Zn | Zn²⁺ (a₁) || Zn²⁺ (a₂) | Zn

PILAS ATENDIENDO A SUS APLICACIONES:

Pilas de combustible:

Pila de Bacon Suministro continuo de reactivo por lo que la pila está funcionando siempre hasta que se termine el reactivo. El electrolito es un cuerpo con una disolución de KOH, alrededor de él se colocan dos elementos conductores (electrodos) que son de níquel poroso para que se difunda un gas a través de él. Al ánodo se le suministra una corriente de $H_2(g)$ y al cátodo de $O_2(g)$ a altas temperaturas y presiones (40 atm y $200^\circ C$)

H_2 O_2

Ni KOH Ni

Ánodo Cátodo

H_2O

Ánodo $2) H_2 + OH \rightarrow H_2O + 2e^- E^\circ = 0.83$

Cátodo $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- E^\circ = 0.40$

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O E = 1.23V$

pila de Lechanché:

recubierta de Zn, ánodo (-)

Grafito, $ClNH_2$, MnO_2

Grafito, cátodo (+)

Ánodo $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Cátodo $2NH_4^+ + 2e^- \rightarrow 2NH_3(g) + H_2(g)$

$Zn + 2NH_4^+ \rightarrow 2NH_3(g) + H_2(g) + Zn^{2+}$

Para solucionar el problema de la aparición de gases:

$2MnO_2 + H_2(g) \rightarrow Mn_2O_3(s) + H_2O(l)$

$Zn^{2+} + 4NH_3(g) \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$

Pilas de almacenamiento:

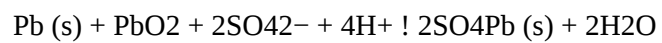
Puede funcionar como química y como electrolítica (ejemplo la batería del coche), son recargables:

Ánodo Pb Cátodo PbO_2

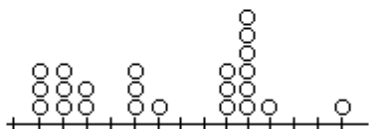
SO_4H_2

$Pb(s) + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

$PbO_2 + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$



89



vidrio

Cu

T!

Cu

T!

$$P_A^* = 3P_B^*$$

$$P_B^* = P_A^*/3$$

$$P_A^* = P_B^*$$

Aumento de P