

Introducción

Ley de la conservación de la masa (Lavoisier)

La materia ni se crea ni se destruye, sólo se transforma. Es decir, en un sistema cerrado la masa total de los reactivos ha de ser igual a la masa total de los productos.

Ley de la composición constante (Proust)

Cuando dos o más elementos o compuestos se combinan entre sí para formar un mismo compuesto, siempre lo hacen en una proporción en peso fija.

Ley de las proporciones múltiples

Las cantidades de un mismo elemento que se combinan con una cantidad fija de otro para formar varios compuestos están en una relación de números enteros sencillos.

Teoría atómica de Dalton

Dalton agrupó estas leyes partiendo de una misma base teórica:

- La materia era discontinua y estaba formada por partículas, que llamo átomos.
- Estos átomos eran indivisibles e inalterables.
- Todos los átomos de un mismo elemento eran idénticos en masa y propiedades.
- Los átomos de distintos elementos tienen diferente masa y propiedades.
- Los compuestos se forman por la unión de estos átomos en una relación constante y sencilla en número (supuso que era la más simple posible. Por ejemplo: agua = HO)
- Los átomos no cambian en el transcurso de una reacción química.

Ley de los volúmenes de combinación (Gay-Lussac)

Para las mismas condiciones, los volúmenes de las sustancias gaseosas que intervienen en una reacción están en una relación de números enteros sencillos.

Ley de Avogadro

En idénticas condiciones, dos volúmenes iguales de gases contienen la misma cantidad de moléculas. En 22,4 L hay $6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas (un mol).

Fórmulas

Para representar los átomos se utilizan símbolos. Para representar las moléculas, formulas. En los compuestos iónicos, la fórmula representa la unidad-fórmula, no la molécula.

Masa atómicas y moleculares

La masa atómica relativa (A_r) y la masa molecular relativa (M_r) vienen expresadas en relación a la unidad de masa atómica (doceava parte de la masa del átomo $^{12}_6\text{C}$)

Átomo-gramo y molécula gramo

Átomo-gramo de un elemento es el número de gramos de dicho elemento que coincide con su masa atómica (un at-gr Cu = 63.5 gr).

Molécula gramo de un compuesto es el número de gramos de dicho compuesto que coincide con su masa molecular (un at-gr H_2SO_4 = 98 gr)

Número de Avogadro

Es el número de unidades fundamentales que contiene una unidad-gramo de un elemento. Tiene un valor de $6.02 \cdot 10^{23}$

Mol

Es la cantidad de sustancia que contiene un número de Avogadro de partículas. Se define también (BOE) como la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 Kg de $^{12}_6\text{C}$.

Volumen molar

En 22,4 L de un gas en condiciones normales (273 K y 760 mm Hg) hay $6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas (un mol). Si las condiciones no son normales, se aplica la ecuación de los gases perfectos:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} \quad pV = nRT$$

$$R = 0.082 \text{ atmL/}^\circ\text{Kmol}$$

Peso equivalente

Es el peso de combinación de una sustancia respecto a las demás tomando como referencia el hidrógeno, que tiene valor de 1.

$$P_{eq} = \frac{Ar // Mr}{v // n}$$

Siendo v la valencia del elemento y n el número de átomos que ceden, se combinan o desplazan a una molécula de compuesto.

Cuando dos sustancias se combinan, lo hacen en cantidades de masa proporcionales a sus pesos equivalentes.

Equivalente

Son los gramos de una sustancia que se combinan, desplazan o ceden un mol de átomos de H^+ (un gramo de H)

$$eq = \frac{M \text{ _ molar}}{\text{moles}}$$

Leyes de los gases

Ley de Avogadro

En idénticas condiciones, volúmenes iguales de gases contienen la misma cantidad de moléculas.

Ley de Boyle

A igual temperatura, los volúmenes de un mismo gas son inversamente proporcionales a las presiones que soporta.

Ley de Charles-Gay Lussac

A igual presión, el volumen de una misma masa de gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta. Para un mismo incremento de temperatura, todos los gases experimentan el mismo aumento de presión.

Ley de Dalton de las presiones parciales

La presión total de una mezcla gaseosa es igual que la suma de presiones parciales (la que ejercería el gas si ocupase él solo el recipiente) de cada gas

Cambios de estado

Todos los líquidos tienen una presión de vapor responsable de la evaporación. Cuando al calentar el líquido la presión de vapor se iguala a la presión atmosférica entra en ebullición. En determinadas condiciones de presión y temperatura, un sólido puede sublimar (pasar del estado sólido al gaseoso)

Disoluciones

Son mezclas homogéneas de dos o más sustancias cuya composición puede variarse. Sus componentes son el disolvente (medio de dispersión) y el soluto (sustancia que se disuelve).

La presión de vapor de una disolución es inferior a la del disolvente puro, ya que las moléculas del soluto impiden el escape de las del disolvente (Ley de Raoult: el descenso de la presión de vapor del disolvente es proporcional a la fracción molar del soluto)

Modos de expresar la concentración

| | | |
|---|--|--|
| <p>Molaridad:</p> $M = \frac{\text{Moles} - \text{solute}}{\text{Volumen} - \text{disolución}}$ | <p>Normalidad:</p> $N = \frac{N^{\circ} \text{ eq} - \text{solute}}{\text{Volumen} - \text{disolución}}$ | <p>Molalidad:</p> $m = \frac{\text{Moles} - \text{solute}}{\text{Kg} - \text{disolución}}$ |
|---|--|--|

| | |
|--|---|
| <p>Fracción molar:</p> $X = \frac{\text{Moles} - \text{solute}}{\text{Moles} - \text{disolución}}$ | <p>Porcentaje en peso:</p> $\% = \frac{\text{gramos} - \text{solute}}{100 \text{ g} - \text{disolución}}$ |
|--|---|

Tipos generales de reacciones químicas

Síntesis o
combinación
 $A + B \rightarrow AB$

Descomposición
 $AB \rightarrow A + B$

Desplazamiento o
sustitución
 $AB + X \rightarrow XB + A$

Doble
descomposición o
intercambio
 $AB + XY \rightarrow AY + XB$

Tema 3. Termodinámica cinética. Equilibrio químico.

Termodinámica.

Es una parte de la física que estudia el calor y sus transformaciones, pero en toda reacción química se produce, además de un cambio material, un cambio energético, que se manifiesta generalmente en forma de luz, electricidad o calor.

Conceptos termodinámicos.

Sistema termodinámico.

Es la parte del universo que se aísla para su estudio (la reacción química). El resto es el ambiente, alrededores, entorno... Estos elementos están separados por paredes reales o imaginarias. En función de la pared (recipiente) los sistemas se clasifican en:

- Cerrados (herméticos, pared diatérmica). No intercambian materia con el exterior, pero sí energía.
- Aislados (herméticos, adiatérmicos). No intercambian materia ni energía.
- Abiertos (no herméticos, diatérmicos). Intercambian materia y energía.

Según los estados de agregación que contienen los sistemas, se clasifican en:

- Homogéneos: un solo estado de agregación.
- Heterogéneos: varios estados de agregación.

VARIABLES TERMODINÁMICAS.

Son las propiedades del sistema que sirven para definir su estado (forma en que se comporta el sistema).

Para un sistema químico, son esenciales:

- Composición.
- Concentración.
- Volumen.
- Temperatura.
- Presión.
- Etc.

Estas variables no son independientes, sino que se relacionan entre sí mediante las llamadas ecuaciones de estado. Algunas de estas variables tienen la propiedad de que su valor sólo depende del estado del sistema y no del camino que sigue para alcanzar dicho estado (funciones de estado). La variación que soporta una función de estado depende únicamente de los estados inicial y final. Las variables termodinámicas, en general, se pueden clasificar en:

- Variables extensivas: aquellas cuyo valor depende de la cantidad de sistema que consideremos (masa, volumen, calor...)
- Variables intensivas: aquellas cuyo valor no depende de la cantidad de sistema considerado. (temperatura, densidad, presión...)

Primer principio de la termodinámica (conservación de la energía).

La energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma.

En un sistema cerrado, si la energía aumenta, los alrededores la disminuyen en la misma cantidad, de forma que la suma de ambos permanezca constante.

Existen dos modos de traspasar la energía, en forma de calor y en forma de trabajo. Para que se transmita en forma de calor, es indispensable una diferencia de energía y para que se transmita en forma de trabajo, una conexión mecánica. La energía será positiva si se consume calor o se realiza trabajo, y negativa si se desprende calor o consume trabajo.

La energía interna (**U**) es la energía propia de un cuerpo (suma de sus energías cinética, potencial...) y es imposible de conocer su valor absoluto, pues es debida al movimiento de sus átomos y moléculas, así como a las posiciones relativas de los núcleos y sus electrones. Pero si se pueden calcular las variaciones que sufre la energía interna de un sistema:

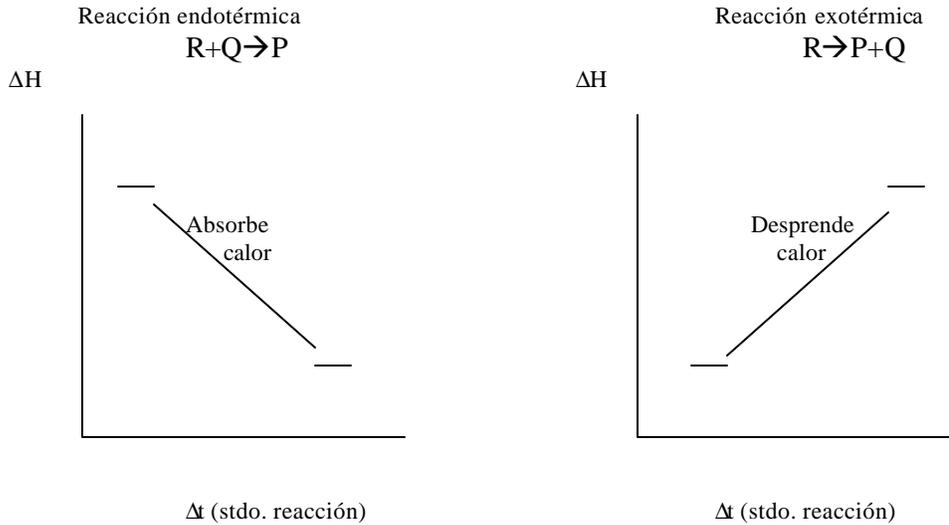
$$\Delta U = Q_{\text{recibido}} - W_{\text{realizado}}$$

W (trabajo de expansión/compreión) = p. Δ V

Aplicación del primer principio a las reacciones químicas.

Para una reacción a velocidad constante, el calor desprendido coincide con la variación de la energía interna.

Para una reacción a presión constante, el calor desprendido coincide con la variación de la entalpía.



Ecuaciones termoquímicas.

Son las ecuaciones químicas acompañadas del dato energético. Para un mismo proceso químico, el calor del proceso depende de la cantidad de sustancia que se transforme (directamente proporcional), luego se puede determinar por la estequiometría de la reacción.

Relación entre Q_p y Q_v .

Entalpías normales de formación.

Se define la entalpía normal de formación como el calor desprendido o absorbido en la formación de un mol de una sustancia en su estado estable a partir de sus elementos (también en estado estable) y a 1 atm. Y 25° (condiciones normales o estándar)

Para calcular las entalpías de formación se consideran nulas las entalpías de formación de los elementos.

Entalpía de una reacción.

A partir de las entalpías de formación de reactivos y productos, se puede hallar así:

$$\Delta H_f \text{ reacción} = \sum (n_{\text{productos}} \cdot H_{f_{\text{productos}}}) - \sum (n_{\text{reactivos}} \cdot H_{f_{\text{reactivos}}})$$

Entalpías (calores) de combustión a $P=\text{constante}$

A la unión de una sustancia con el O_2 se le denomina oxidación, y se caracteriza porque el proceso es lento y el calor que se desprende se disipa en el medio ambiente, sin que la temperatura del cuerpo se modifique. Si el proceso es rápido, se produce un gran aumento de temperatura y un gran desprendimiento de luz, es llamado combustión. A las sustancias capaces de arder en presencia de O_2 se les llama combustible.

Combustibles habituales:

- Carbón
- Petróleo
 - Hidrocarburos (1-50 átomos de carbono)
 - Fenoles y ácidos carboxílicos
 - Compuestos nitrogenados

- Compuestos sulfurados
- Gas natural: CH_4 También llamado grisú o gas de los pantanos.

Petróleo:

- Fracción ligera: compuestos gaseosos: alcanos (1-4 átomos de carbono); gasolina (hidrocarburos 5-10 átomos de carbono). La calidad de la gasolina aumenta con la concentración de alcanos ramificados (combustión mejor, más suave, sin detonaciones...). Se mide con el índice de octanos (2-2-4 trimetil-pentano). Se añade tetraetilplomo para mejorar la calidad.
- Fracción media (65%): queroseno (25%): hidrocarburo 11-12 átomos de carbono. Gasoil (75%): hidrocarburo 13-25 átomos de carbono.
- Fracción pesada: fuel-oil, aceites lubricantes (26- 28 átomos de carbono), ceras y asfalto (alquitranes)

El calor que se desprende en la combustión de un mol de compuesto a presión constante es el calor (entalpía) de combustión.

Ley de Hess.

Se comprobó experimentalmente que el calor de una reacción es el mismo tanto si la reacción se verifica en una sola etapa como si se realiza en varias, es decir, cuando una reacción química puede expresarse como suma algebraica de otras, su calor de reacción es igual a la suma algebraica de los calores de las reacciones parciales.

Energías de enlace (entalpías).

En las reacciones químicas se rompen enlaces de los reactivos y se forman enlaces nuevos en los productos. Si nosotros conocemos la energía necesaria para romper los enlaces y la energía que se desprende cuando se forman los nuevos enlaces, podremos calcular la entalpía de una reacción.

La energía de enlace es la energía necesaria para romper un mol de enlaces de una sustancia en estado gaseoso y a presión constante.

$$\Delta H_r = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}}$$

Segundo principio de la termodinámica: entropía.

El segundo principio de la termodinámica establece la existencia una nueva función de estado a la que llamamos entropía (S), magnitud que mide el grado de desorden de un sistema (A mayor desorden, mayor entropía). Según esto, los sistemas sólidos tienen mayor entropía que los líquidos y éstos menor entropía que los gaseosos. “En cualquier proceso espontáneo, la entropía del sistema y sus alrededores siempre aumenta”.

Procesos espontáneos.

Un proceso es espontáneo cuando tiene lugar en un sistema abandonado a sí mismo, es decir, sin aporte de energía desde el exterior. Lo contrario es un sistema forzado, que es cuando no se verifica la reacción a menos que se aporte energía de forma continua desde el exterior. Otra forma de enunciar el segundo principio sería: “no se puede transformar una cantidad determinada de calor íntegramente en trabajo, pues siempre hay una parte del calor que se degrada (se pierde)”.

Energía libre de Gibbs (G).

Magnitud que nos permite decidir si una reacción es espontánea o forzada. Representa la energía obtenida en la reacción (que es convertible en trabajo útil)

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{reacción}} - T \cdot \Delta S_{\text{reacción}}$$

A P y T
Temperatura absoluta +
Pérdida de calor = Entropía

Espontaneidad de una reacción en función de la temperatura.

| | | |
|-------------------------------------|---|--------------------|
| $\Delta H < 0$ (exotérmico) | } | Siempre espontáneo |
| $\Delta S > 0$ (aumenta entropía) | | |
| $\Delta H > 0$ (endotérmico) | } | Siempre forzado |
| $\Delta S < 0$ (disminuye entropía) | | |

Luego la temperatura sólo influye cuando la entalpía y la entropía fuerzan cosas distintas.

| | | |
|-------------------------------------|---|--|
| $\Delta H < 0$ (exotérmico) | X | Espontáneo $\rightarrow \Delta H > T \Delta S $ |
| $\Delta S < 0$ (disminuye desorden) | | Forzado $\rightarrow \Delta H < T \Delta S $ |

| | | |
|-----------------------------------|---|--|
| $\Delta H > 0$ (endotérmico) | X | Espontáneo $\rightarrow \Delta H < T \Delta S $ |
| $\Delta S < 0$ (aumenta desorden) | | Forzado $\rightarrow \Delta H > T \Delta S $ |

Cinética química.

Velocidad de reacción.

La velocidad de una reacción es la variación de la concentración molar de cualquiera de las sustancias que intervienen en la reacción con respecto al tiempo. ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$). Como la velocidad de una reacción varía a lo largo del tiempo, se define la velocidad instantánea de una reacción como la derivada de la concentración con respecto al tiempo de cualquier reactivo o producto dividido entre su respectivo coeficiente estequiométrico y convertida en un número positivo.

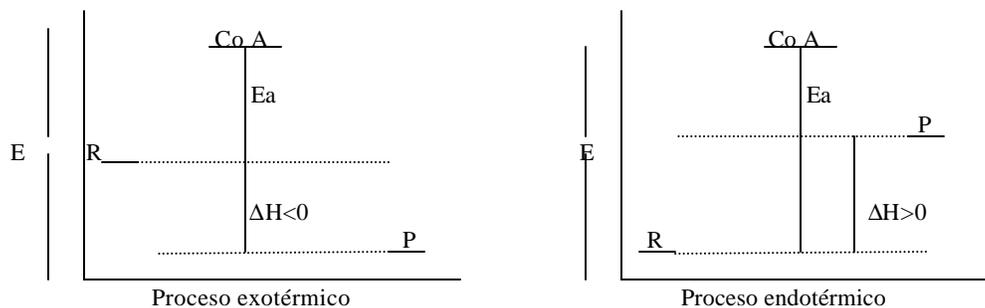
$$V_i = -\frac{d[A]}{a \cdot dt}$$

Teoría de las colisiones. Complejo activado.

Los choques entre reactivos que producen la reacción han de ser eficaces:

- Las moléculas de reactivos han de estar activadas (con energía de activación suficiente)
- Deben tener orientación adecuada.

Experimentalmente se comprueba que en el instante del choque se produce un compuesto intermedio (complejo activado) el cual se puede considerar como un agregado molecular de los reactivos en el que los enlaces primitivos se están relajando y se empiezan a formar otros nuevos. El compuesto activado es extremadamente inestable, acumula toda la energía que llevaban las partículas en el choque y se descompone para dar (generalmente) los productos. La energía que se necesita para llegar al proceso activado a partir de los reactivos es la energía de activación.



Ecuación de velocidad. Orden de una reacción.

Es una expresión matemática que relaciona las concentraciones de los reactivos con la velocidad de la reacción.

$$V=K[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

K: característica de cada reacción. Varía con la temperatura.

α y β : órdenes de cada reactivo. Informan de la influencia de la concentración de ese reactivo en la velocidad de la reacción. Su valor es experimental y suelen ser enteros. No tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos de la reacción.

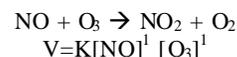
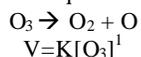
$\alpha+\beta$: orden total (orden) de la reacción.

Mecanismo de una reacción. Molecularidad.

La mayoría de las reacciones químicas no transcurren según se indica en la ecuación global o ecuación estequiométrica, sino que tienen lugar a través de varios procesos consecutivos o etapas, cada una de las cuales se denomina "reacción elemental". Al conjunto de las reacciones elementales mediante las que se realiza una reacción química se llama mecanismo. El mecanismo de una reacción se determina experimentalmente. Llamamos molecularidad al número de moléculas que intervienen en un proceso elemental. Atendiendo a la molecularidad, los procesos elementales pueden ser:

- Unimoleculares: en la reacción elemental sólo interviene una molécula: $A \rightarrow \text{productos}$
 $O_3 \rightarrow O_2 + O$
- Bimoleculares: intervienen 2 moléculas: $A+B \rightarrow \text{productos}$
 $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$
- Trimoleculares: muy escasas: $A+B+C \rightarrow \text{productos}$

La reacción estequiométrica no indica si el proceso es o no elemental, pero si es elemental, el orden de la reacción y su molecularidad coinciden y, además, la ecuación de velocidad se deduce directamente de la ecuación estequiométrica



Siempre que una reacción transcurre a través de varias etapas, hay una que es más lenta que las otras y es la que determina la velocidad del proceso global. Es de ella de la que se deduce la ecuación de velocidad.

Factores que influyen en la velocidad.

- Naturaleza de los reactivos: se debe a los enlaces. El covalente es el más lento, y el iónico (en disolución), el más rápido.
- Grado de disociación de los reactivos: sólidos pulverizados. A mayor división, mayor velocidad, porque hay mayor superficie de contacto entre los reactivos, lo que permite un mayor número de choques eficaces.
- Concentración: a mayor concentración, mayor número de moléculas de reactivos y mayor posibilidad de choques eficaces. Existe una relación cuantitativa entre la velocidad de la reacción y las concentraciones de los reactivos, a la que se le conoce como ley de acción de masas: "la velocidad de una reacción es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos". Sólo se cumple en procesos elementales.
- Temperatura: a mayor temperatura, mayor energía cinética media de las moléculas de los reactivos y mayor probabilidad de choques eficaces por haber más moléculas activadas. Arrhenius estudió la relación cuantitativa que existe entre la constante de velocidad y la temperatura.

$$K=A \cdot e^{-E_a/RT}$$

K= constante velocidad. Unidades en relación con los órdenes parciales.

A= factor frecuencia. Ctte relacionada con el número de choques

e= número e

Ea= energía de activación.

R= cte gases. 8,31 KJ / °Kmol

Luego para la misma reacción, aumenta K y aumenta V. Para dos reacciones distintas, será más rápida la que tenga menor energía de activación

- Presencia de catalizadores: son sustancias que cuando están presentes en una reacción, con pequeñas cantidades provocan modificaciones en la velocidad de la reacción sin sufrir cambios químicos (se recupera íntegro al final). Pueden ser positivos o negativos (inhibidores).
 - Un catalizador actúa rebajando la energía de activación, es decir, lleva la reacción por otro camino formando un compuesto activado del que él forma parte y que requiere menor energía de activación. Los catalizadores pueden ser:
 - Portadores: llevan algún elemento esencial para la reacción.
 - De contacto: ofrecen una superficie adecuada en la que tiene lugar la reacción. En ella se produce primero una adsorción y luego una desorción.
 - A la acción del catalizador se le llama catálisis. Si el catalizador está en el mismo estado de agregación que los componentes de la reacción, la catálisis es homogénea.

Equilibrio químico.

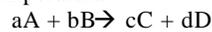
Para que una reacción química alcance el equilibrio, es necesario que sea reversible y que se produzca en un recipiente cerrado.

Se comprueba experimentalmente que es un equilibrio dinámico (se sigue produciendo la reacción, pero no se aprecia porque los productos se forman y descomponen a la misma velocidad).

El equilibrio químico se alcanza para determinadas concentraciones de reactivos y productos que se mantienen constantes en el tiempo.

Constante de equilibrio.

Ley del equilibrio químico (de acción de masas): en toda reacción en equilibrio se cumple que el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos elevados a sus coeficientes estequiométricos y las concentraciones de los reactivos elevados a sus coeficientes estequiométricos es igual a una constante para cada reacción que sólo varía con la temperatura-



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

$$K_p = \frac{(pC)^c (pD)^d}{(pA)^a (pB)^b}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Propiedades de las constantes.

- Justifican rendimientos que no sean 100%. Un valor elevado significa que la efectividad es alta.
- Son adimensionales siempre. Han de referirse a moles/L y atm.
- La constante de equilibrio depende del sentido de la reacción (son inversas)
- Depende de la estequiometría.
- Si una reacción se obtiene como suma de otras dos, la constante de la reacción global será el producto de las constantes parciales.
- Grado de disociación: es la fracción de mol que se disocia, es decir, la cantidad de sustancia que reacciona por cada mol $0 < \alpha < 1$ (de no existir la reacción a rendimiento 100%).

Factores que afectan al equilibrio

Principio de LeChatelier: cuando en un sistema en equilibrio se modifica algún factor externo, el sistema evoluciona en el sentido en que tienda a contrarrestar dicha variación.

- Temperatura:
 - si $\Delta H < 0$:
 - $T \uparrow \rightarrow$ favorecido a la izquierda.
 - $T \downarrow \rightarrow$ favorecido a la derecha.
 - Si $\Delta H > 0$
 - $T \uparrow \rightarrow$ favorecido a la derecha.
 - $T \downarrow \rightarrow$ favorecido a la izquierda.
- Concentración
 - $[R] \uparrow \rightarrow$ favorecido a la derecha
 - $[P] \downarrow \rightarrow$ favorecido a la izquierda.
- Presión: favorecido hacia donde haya menos moles de sustancias en estado gaseoso.