



POLITÉCNICA



INDUSTRIALES
ETSII | UPM

Universidad Politécnica de Madrid
E.T.S. de Ingenieros Industriales
Departamento de Ingeniería Química Industrial
y del Medio Ambiente
Sección de Química Aplicada



APUNTES DE QUÍMICA I

Septiembre 2013



POLITÉCNICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
INDUSTRIAL Y DEL MEDIO AMBIENTE

SECCIÓN DE QUÍMICA APLICADA



INDUSTRIALES
ETSII | UPM

INTRODUCCIÓN A LA NOMENCLATURA EN QUÍMICA



Septiembre de 2013

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
Introducción	3
Tema 1.- Formulación en Química Inorgánica	4
1.1. Introducción a la nomenclatura en Química Inorgánica	4
1.2. Ejercicios de formulación en Química Inorgánica	12
Tema 2.- Formulación en Química Orgánica	13
2.1. Introducción a la nomenclatura en Química Orgánica	13
2.2. Ejercicios de formulación en Química Orgánica	32

INTRODUCCIÓN

En este texto se introducen las bases de la formulación y la nomenclatura químicas, tanto orgánicas como inorgánicas. Se trata de un aspecto básico para entender el lenguaje de la Química y, con ello, aprender y trabajar con los conceptos que proporciona esta ciencia.

Para un ingeniero, que debe de estar capacitado para trabajar en equipos multidisciplinares con químicos, biólogos, ambientalistas, etc., es esencial un dominio suficiente de la nomenclatura química.

La presente síntesis de la formulación básica ha sido concebida como un apoyo a los alumnos que inician sus estudios de Química a nivel universitario y se recomienda complementarla con otras fuentes, como los textos de Bachillerato o los de la plataforma on-line “Punto de Inicio” de la UPM. Un libro actual y completo que se recomienda es “Introducción a la nomenclatura de las sustancias químicas”, W. R. Peterson, Ed. Reverté, 2ª ed., Barcelona (2011).

TEMA 1: FORMULACIÓN EN QUÍMICA INORGÁNICA

1.1. INTRODUCCIÓN A LA NOMENCLATURA EN QUÍMICA INORGÁNICA

La nomenclatura química es la forma de nombrar las sustancias químicas. Existen varios tipos de nomenclatura, que se pueden clasificar en:

- Sistemática.

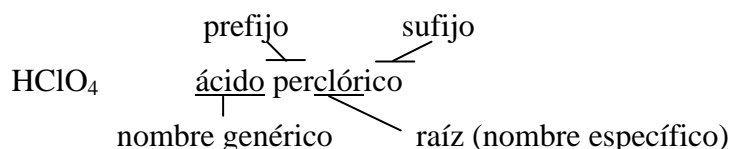
Se indican los componentes manteniendo el nombre del componente electropositivo y al electronegativo se le añade el sufijo "-uro" si es monoatómico (excepto en el oxígeno, que es "-ido"), "-ato" o "-ito" si es poliatómico. Las proporciones estequiométricas se indican con los prefijos mono- (se suele omitir), di-, tri-, tetra-, etc.

N_2O_5 pentóxido de dinitrógeno

$FeCl_3$ tricloruro de hierro

- Funcional, o tradicional.

Se formula con el nombre genérico del grupo funcional (ácido, óxido, etc.) seguido del nombre específico, que incluye sufijos, prefijos y la raíz del nombre del elemento.



El estado de oxidación se indica por:

- Notación Stock: entre paréntesis, con números romanos.

- Notación oso (menor) / ico (mayor).

$FeCl_3$ cloruro de hierro (III) o cloruro férrico

- Nombres comunes.

En muchos casos, los compuestos se denotan por nombres peculiares, debido a que son conocidos así desde antiguo:

NH_3 amoníaco

Na_2CO_3 sosa

$NaOH$ sosa cáustica

En todo caso, en la fórmula se escribe siempre primero el contribuyente electropositivo. Así, se escribirá NaCl o CaCO₃, y no ClNa o CO₃Ca, respectivamente.

Algunos ejemplos de nomenclatura son:

	<u>Sistemática</u>	<u>Stock</u>	<u>Tradicional</u>
H ₂ S	sulfuro de hidrógeno	-	ácido sulfhídrico
Fe ₂ O ₃	trióxido de dihierro	óxido de hierro(III)	óxido férrico
SO ₂	cióxido de azufre	óxido de azufre(IV)	anhídrido sulfuroso
H ₂ O ₂	dióxido de dihidrógeno	peróxido de hidrógeno	agua oxigenada
NH ₄ Cl	monocloruro de amonio	cloruro de amonio	cloruro amónico
Co(OH) ₃	trihidróxido de cobalto	hidróxido de cobalto(III)	hidróxido cobáltico
HClO ₄	tetraoxoclorato(VII) de hidrógeno	ácido tetraoxoclórico(VII)	ácido perclórico
Ca(HCO ₃) ₂	bis[hidrogenotrioxocarbonato(IV)] de calcio	hidrogenocarbonato de calcio	bicarbonato cálcico o carbonato ácido de calcio

Para poder formular de forma adecuada, es fundamental conocer bien los números de oxidación o valencias que puede poseer cada elemento.

La valencia es la capacidad de combinación de un átomo o un conjunto de átomos y viene determinada por el número de átomos de H con los que se puede combinar (el H tiene valencia 1).

El número, estado o grado de oxidación de un elemento se puede definir como su valencia con signo positivo o negativo. Es el número de cargas que tendría un átomo o una sustancia si los electrones del enlace fueran transferidos completamente en el sentido que determina la diferencia de electronegatividades entre los átomos que se enlazan. La electronegatividad de un elemento se define como su tendencia a captar electrones.

Cuando se trata de moléculas y otras especies neutras, la suma de los números de oxidación es cero.

Por ejemplo, en el Al₂O₃, la valencia del aluminio es 3 y la del oxígeno es 2. Los números de oxidación son +3 y -2, respectivamente.

Los números de oxidación más frecuentes (no se señalan todos) son:

		<u>[oxoácidos y oxoaniones]</u>											<u>[no metales]</u>								
IA	IIA	+3, +6											III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A			
H-1														-4	-3	-2	-1	He			
Li	Be		+4	+5												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	III B	IV B	V B	VIB	VII B	← VIII B →			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni ⁺³	Cu ⁺²	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y			Mo	Tc			Pd ⁺⁴	Ag ⁺²	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La			W	Re			Pt ⁺⁴	Au ⁺³	Hg ⁺¹	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
														+2	+1	+2	+3				
														+1, +3, +5	+2, +4	+1, +3, +5, 7	+2, +4, +6				
														+1	+2	+3					
														+2, +3							

[óxidos, hidróxidos, hidruros]

lantánidos y actínidos ⇒ en general, +3 y +4

Según esta tabla, los números de oxidación más habituales de algunos elementos son:

Sr: +2.

Cr: al formar oxoácidos y oxoaniones: +3 y +6, y en otros compuestos: +2 y +3.

Ag: +1 (como el resto de los elementos del grupo IB) y +2

N: -3, +1, +3 y +5, aunque uno de sus óxidos más usuales es el nítrico, en el que presenta número de oxidación +2.

Sn: +2 y +4

A continuación se revisan las normas fundamentales, con algunos ejemplos, para la nomenclatura de los compuestos químicos inorgánicos más usuales.

COMBINACIONES BINARIAS (DOS ELEMENTOS)

- Del hidrógeno.

✓ Con elementos electropositivos: Hidruros.

CaH₂ hidruro de calcio

✓ Con halógenos, S, Se o Te: Hidrácidos.

HCl cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico.

Se emplea más el primer tipo cuando se refiere al compuesto puro, y el segundo se emplea más cuando está en disolución acuosa.

✓ Con otros no metales. Reciben nombres especiales:

NH₃ amoníaco PH₃ fosfina AsH₃ arsina SbH₃ estibina

CH₄ metano SiH₄ silano N₂H₄ hidracina H₂O agua

- Del oxígeno, con número de oxidación -2.

Se recomienda nombrar todos como óxidos. Tradicionalmente se denominaban *óxidos* a los que tienen catión metálico y *anhídridos* a los de catión no metálico.

	<u>Sistemática</u>	<u>Stock</u>
Cr ₂ O ₃	trióxido de dicromo	óxido de cromo (III)
SO ₃	trióxido de azufre	en no metales no se suele usar

Cuando son posibles dos números de oxidación, se formulan con las terminaciones *oso* (el menor) e *ico* (el mayor).

FeO óxido ferroso Fe₂O₃ óxido férrico

- Otras combinaciones del oxígeno.

OH⁻ hidróxido O₂²⁻ peróxido

NaOH hidróxido sódico H₂O₂ peróxido de hidrógeno (o agua oxigenada)

CaO₂ peróxido de calcio

- No metales con metales.

AgBr bromuro de plata

FeCl₂ cloruro ferroso

- No metales con no metales.

SiCl₄ cloruro de silicio

ÁCIDOS

- Ácidos binarios. Son los hidrácidos, que ya se han comentado anteriormente.
- Oxoácidos de no metales.

Son compuestos del tipo $H_aX_bO_c$, donde X puede ser cualquiera de los elementos:

B	C	N		
	Si	P	S	Cl
		As	Se	Br
		Sb	Te	I

Se nombran con los prefijos:

META- (se omite normalmente) $\Rightarrow H_2XO_c$ si el número de oxidación de X es par.

HXO_c si el número de oxidación de X es impar.

Donde c viene dado por la electroneutralidad total

PIRO- o DI- \Rightarrow 2 meta - H_2O

2 orto - H_2O en P, As y Sb

ORTO- (se omite con P, As, Sb) \Rightarrow meta- + H_2O

Es importante señalar que lo indicado se trata de reglas nemotécnicas (existen otras que se pueden utilizar también) que no tienen nada que ver con la obtención y preparación de estos compuestos. Cuando hay varios números de oxidación posibles, se nombran, de menor a mayor:

si hay tres posibles

hipo...oso, ...oso, ...ico, per...ico

si hay dos posibles

si hay cuatro posibles

$HClO$ ácido hipocloroso $HClO_2$ ácido cloroso

$HClO_3$ ácido clórico $HClO_4$ ácido perclórico

$H_2S_2O_7$ ácido piro-sulfúrico o ácido disulfúrico

Este último, según las reglas estudiadas, se puede considerar:

H_2SO_4 (meta) x 2 \rightarrow $H_4S_2O_8$ \rightarrow - H_2O \Rightarrow $H_2S_2O_7$

• Oxoácidos de elementos de transición. Se nombran igual que los anteriores, actuando con los números de oxidación:

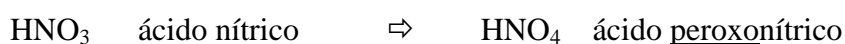
Cr, Mo, W \Rightarrow +3 (-oso), +6 (-ico)

Mn, Tc, Re \Rightarrow +4 (-oso), +6 (-ico), +7 (per_ico)

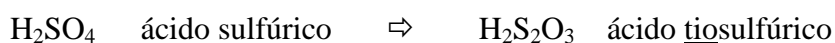
H_2MnO_4	ácido mangánico
HMnO_4	ácido permangánico
H_2ReO_4	ácido rénico
HTcO_4	ácido pertecnético
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	ácido dicrómico (2 meta - H_2O)
H_2WO_4	ácido wolfrámico

A título ilustrativo, se indica que hay también ácidos del tipo:

- Peroxoácidos. Se sustituye un O^{2-} de un oxoácido por un grupo O_2^{2-} .



- Tioácidos. Se sustituye un O^{2-} de un oxoácido por un S^{2-} .



- Otros ácidos. Aparte de los anteriores, existen otros tipos de ácidos, como:



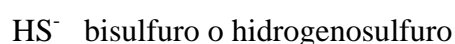
IONES

- Aniones

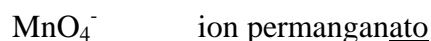
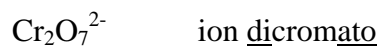
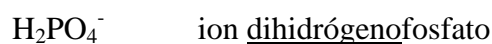
- ✓ Monoatómicos. Se nombran con el sufijo -uro.



- ✓ Algunos poliatómicos también se nombran con el sufijo uro.



- ✓ Poliatómicos oxoaniones. Son compuestos oxoácidos que han perdido alguno de los protones. Se hacen terminar en -ato si proceden de un oxoácido terminado en -ico, y en -ito si su oxoácido correspondiente termina en -oso.



- Cationes.

✓ Monoatómicos. Se nombran con la forma –oso / -ico o la Stock:

Fe^{2+} catión ferroso o de hierro (II)

Ca^{2+} catión calcio

✓ Poliatómicos. Reciben nombres especiales:

H_3O^+ oxonio NH_4^+ amonio Hg_2^{2+} mercurioso o mercurio (I)

SALES

- De un catión y un anión.

FeCl_3 tricloruro de hierro

$\text{Cu}(\text{CN})_2$ cianuro de cobre (II)

$\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ sulfito de aluminio

NaHCO_3 bicarbonato sódico (ejemplo de sal ácida)

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ dihidrógenofosfato de hierro (III)

- Sales básicas. Además de otros aniones, incluyen el hidróxido.

$\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ dihidroxitricarbonato de cobre (II)

$\text{Ni}(\text{OH})\text{IO}_3$ hidroxiiodato de níquel (II)

- Sales dobles o triples. Tienen más de un anión o más de un catión.

$\text{PbO}(\text{CO}_3)$ oxicarbonato de plomo (IV) o plúmbico

$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ dioxidicromato de bismuto (III)

KMgF_3 fluoruro de potasio y de magnesio

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN O COMPLEJOS

Son compuestos en los que un catión metálico, que se denomina átomo central, está unido por enlaces covalentes coordinados e iónicos, a iones o moléculas, que se denominan ligandos, para formar una especie discreta. El número de enlaces catión-ligando se denomina *número de coordinación*. Se nombran según las siguientes reglas:

✓ Los ligandos se nombran primero los negativos, luego los neutros y finalmente los positivos. Dentro de la misma categoría, se nombran por orden alfabético. Los ligandos más frecuentes, con el nombre que reciben, son:

F ⁻	fluoro	Cl ⁻	cloro	I ⁻	iodo	O ²⁻	oxo
OH ⁻	hidroxo	O ₂ ²⁻	peroxo	CN ⁻	ciano	S ₂ O ₃ ²⁻	tiosulfato
H ₂ O	aquo o acuo	NO	nitrosil	CO	carbonil	SCN ⁻	tiocianato
NO ₂ ⁻	nitro	SO ₄ ²⁻	sulfato	NH ₃	amín o amino		

✓ El número de ligandos se indica por los prefijos di-, tri-, tetra-, penta-, etc., y si ya se puede incluir alguno de estos prefijos en el propio nombre del ligando, se usan los prefijos bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, etc.

✓ El nombre del complejo aniónico termina en ato, que se añade al nombre del metal.

✓ El estado de oxidación del metal se indica por un número romano entre paréntesis.

Ejemplos:

[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	ion diclorotetraamincobalto(III)
K ₃ [Cr(CN) ₆]	hexacianocromato(III) potásico
[Co(NH ₃) ₄ SO ₄] ⁺ NO ₃ ⁻	nitrato de sulfatotetraamincobalto(III)

Como se comentó al principio con algún ejemplo, los oxoácidos y oxosales pueden formularse (nombre sistemático) de forma similar a los complejos, pero no se recomienda. Así, por ejemplo, aunque al H₂SO₄ se le pueda denominar como tetraoxosulfato(VI) de hidrógeno, se le conoce habitualmente como ácido sulfúrico. Además, una excesiva confianza en esta nomenclatura puede dar lugar a nombres de compuestos incorrectos (en el caso anterior sería, por ejemplo, nombrar el compuesto como "tetraoxiazufre(VI) dihidrógeno"), y que no se conozcan bien las más ampliamente utilizadas.

1.2. EJERCICIOS DE FORMULACIÓN EN QUÍMICA INORGÁNICA

1.- Formular los siguientes compuestos:

- a) Hidruro cálcico
- b) Ácido selenhídrico
- c) Bromuro de cromo (III)
- d) Cloruro mercurioso
- e) Iodito potásico
- f) Disulfato amónico
- g) Dicromato de sodio
- h) Ion dihidrogenofosfato
- i) Peroxonitrato amónico
- j) Hidrogenofosfito de rubidio
- k) Tiosulfito ferroso
- l) Ion hexacianocobaltato (II)
- m) Bistiosulfatoargentato(I) de diaquodiaminplatino(II)

2. Nombrar los siguientes compuestos:

- a) CuO
- b) Li_2O_2
- c) $\text{Al}(\text{OH})_3$
- d) KCN
- e) H_2MnO_4
- f) HNO_2
- g) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$
- h) MnMnO_4
- i) $(\text{NH}_4)_2\text{SnO}_3$
- j) $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_6]_2$
- k) $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
- l) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{SCN})_3\text{CO}]_3$

TEMA 2: FORMULACIÓN EN QUÍMICA ORGÁNICA

2.1. INTRODUCCIÓN A LA NOMENCLATURA EN QUÍMICA ORGÁNICA

El sistema para nombrar actualmente los compuestos orgánicos, conocido como sistema IUPAC, se basa en una serie de reglas muy sencillas que permiten nombrar cualquier compuesto orgánico a partir de su fórmula desarrollada, o viceversa. Ésta es la *nomenclatura sistemática*. Además existe la *nomenclatura vulgar*, que recoge los nombres por los que se conocían inicialmente muchas moléculas orgánicas (como ácido acético, formaldehído, estireno, colesterol, etc), y que hoy día está aceptada.

El nombre sistemático está formado por un *prefijo*, que indica el número de átomos de carbono que contiene la molécula, y un *sufijo*, que indica la clase de compuesto orgánico de que se trata. Algunos de los prefijos más utilizados son:

Tabla I

<u>Nº at. C</u>	<u>Prefijo</u>	<u>Nº at. C</u>	<u>Prefijo</u>
1	met-	6	hex-
2	et-	7	hept-
3	prop-	8	oct-
4	but-	9	non-
5	pent-	10	dec-

A continuación vamos a ver cómo se nombran las distintas familias de compuestos orgánicos que se conocen. En aquellos casos en los que se conozca el nombre vulgar, se incluirá al lado del nombre sistemático.

HIDROCARBUROS

Son aquellos compuestos orgánicos que contienen únicamente C e H en su molécula. Existen dos grupos principales de hidrocarburos, los *alifáticos* y los *aromáticos*, que se subdividen a su vez en varias clases de compuestos:

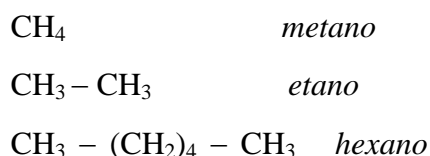
- *Alifáticos*: Dentro de este grupo están los alcanos, alquenos, alquinos y cicloalcanos.

- *Aromáticos*: Existen dos clases de compuestos, los monocíclicos o mononucleares, que contienen solo un núcleo bencénico, y los policíclicos o polinucleares, que contienen dos o más núcleos bencénicos.

♦ **Alcanos**. Responden a la fórmula general C_nH_{2n+2} . Son hidrocarburos acíclicos (no tienen ciclos en su cadena) saturados (tienen el máximo número de hidrógenos posible).

- *Alcanos de cadena lineal* -. Se nombran utilizando uno de los prefijos de la Tabla I seguido del sufijo **-ano**.

Ejemplos:

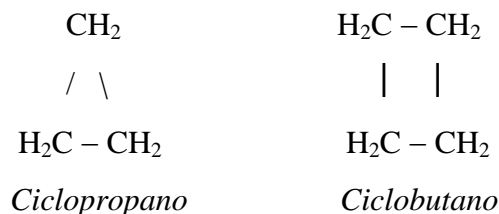


- *Alcanos de cadena ramificada* -. Para nombrar estos compuestos hay que seguir los siguientes pasos:

1. Buscar la cadena hidrocarbonada más larga. Esta será la cadena "principal". Si hay más de una cadena con la misma longitud se elige como principal aquella que tiene mayor número de cadenas laterales.
2. Se numeran los átomos de carbono de la cadena principal comenzando por el extremo más próximo a la ramificación, de tal forma que los carbonos con ramificaciones tengan el número más bajo posible.
3. Se nombran las cadenas laterales indicando su posición en la cadena principal con un número que precede al nombre de la cadena lateral; este se obtiene sustituyendo el prefijo -ano por **-il**. Si hay dos o más cadenas iguales se utilizan los prefijos **di-**, **tri-**, **tetra**. Tanto los números como estos prefijos se separan del nombre mediante guiones.
4. Por último se nombra la cadena principal.

♦ **Cicloalcanos.** Se les llama también hidrocarburos alicíclicos. Responden a la fórmula general C_nH_{2n} . Se nombran anteponiendo el prefijo **ciclo-** al nombre del alcano de igual número de átomos de carbono.

Ejemplos:



O, en forma de figuras geométricas:



En estas figuras cada vértice corresponde a un metileno $-CH_2-$.

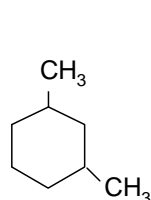
Los radicales de los cicloalcanos se nombran sustituyendo el sufijo **-ano** por **-ilo**.

Ejemplos:

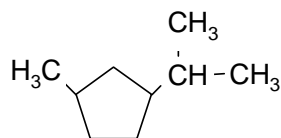


Cuando hay ramificaciones en el cicloalcano, se numeran los átomos de carbono de tal forma que le corresponda el número más bajo al carbono que tiene la cadena lateral. En el caso de que haya una sola ramificación no es necesario indicar su posición.

Ejemplos:

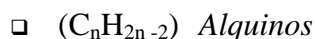
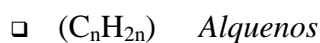


1,3-dimetilciclohexano



3-isopropil-1-metil-ciclopentano

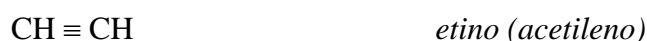
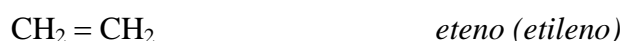
♦ **Alquenos y alquinos.** Son hidrocarburos insaturados que tienen doble enlace carbono - carbono (alquenos) o triple enlace carbono - carbono (alquinos). Responden a las fórmulas generales:



Nomenclatura: Las reglas de la IUPAC para nombrar alquenos y alquinos son semejantes a las de los alcanos, pero se deben adicionar algunas reglas para nombrar y localizar los enlaces múltiples.

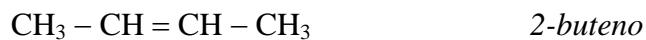
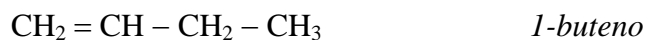
1. Para designar un doble enlace carbono-carbono, se utiliza la terminación *-eno*. Cuando existe más de un doble enlace, la terminación cambia a *-dieno*, *-trieno*, y así sucesivamente en los distintos polienos.
2. Para designar un triple enlace se utiliza la terminación *-ino* (*-diino* para dos triples enlaces, y así sucesivamente). Los compuestos que tienen un doble y un triple enlace se llaman *-eninos*.
3. Se selecciona la cadena más larga que incluya ambos carbonos del doble enlace. Si hay ramificaciones se toma como cadena principal la cadena más larga de las que contienen el doble enlace.
4. Numerar la cadena a partir del extremo más cercano al enlace múltiple, de forma que los átomos de carbono de dicho enlace tengan los números más pequeños posibles.
Si el enlace múltiple es equidistante a ambos extremos de la cadena, la numeración empieza a partir del extremo más cercano a la primera ramificación.
5. Indicar la posición del enlace múltiple mediante el número del primer carbono de dicho enlace.
6. Si existe más de un enlace múltiple, numerar a partir del extremo más cercano al primer enlace múltiple.
Si un doble y un triple enlace se encuentran equidistantes a los extremos de la cadena, el doble enlace recibirá el número más pequeño.

Ejemplos:

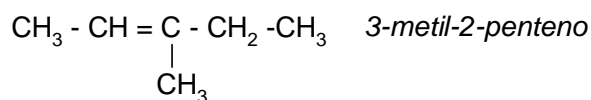
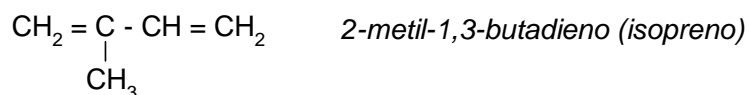
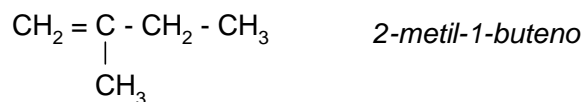
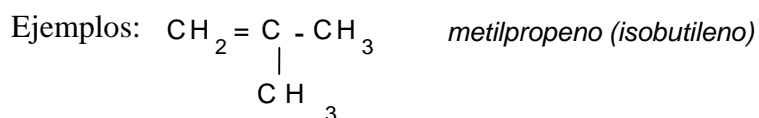


A partir de cuatro carbonos, es necesario poner un número para localizar la posición del enlace doble o triple.

Ejemplos:

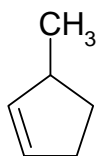


Las ramificaciones se nombran de la forma usual.



En los cicloalquenos y cicloalquinos, se empieza a numerar el anillo a partir de los carbonos del enlace múltiple,

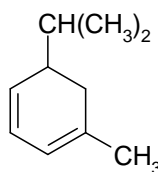
Ejemplos:



3-metilciclopenteno



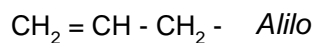
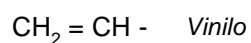
1,3-ciclopentadieno

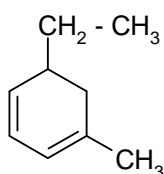
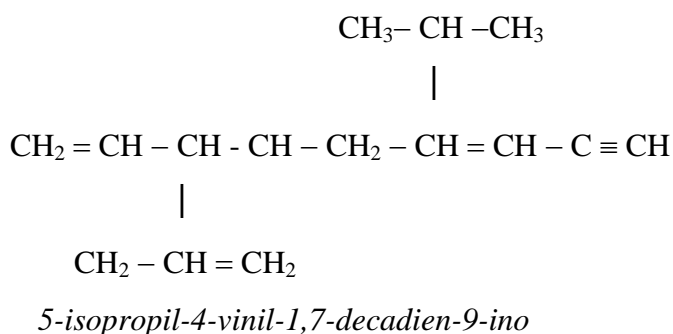


1-metil-5-isopropil-1,3-ciclohexadieno

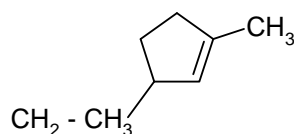
- *Radicales de alquenos.* Hay dos radicales de alquenos importantes que tienen nombres comunes. Son el grupo *vinilo* y el grupo *alilo*:

Ejemplos:





5-etil-1-metil-1,3-ciclohexadieno

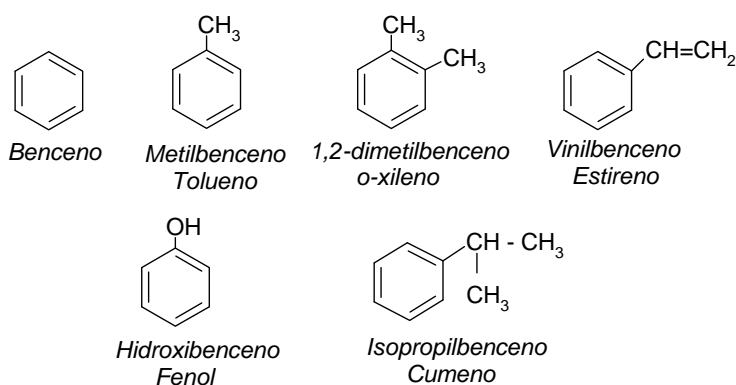


3-etil-1-metil-1-ciclopenteno

♦ **Hidrocarburos aromáticos.** Se les conoce también con el nombre genérico de ARENOS. Son el benceno y todos sus derivados y, dependiendo del número de núcleos bencénicos, pueden ser monocíclicos o policíclicos.

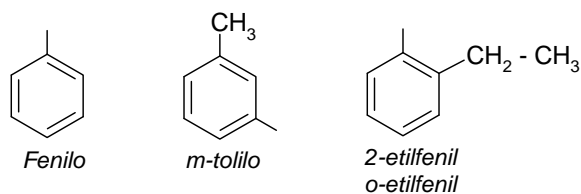
- *Hidrocarburos aromáticos monocíclicos.* El más sencillo es el benceno y todos los demás se nombran haciéndoles derivar de él. Si se trata de un derivado monosustituído se nombra el sustituyente como radical seguido de la palabra *benceno*. Si el derivado bencénico tiene dos o más sustituyentes, se numeran los átomos de carbono de manera que a los que tienen sustituyente les corresponda el número más bajo posible. Cuando solo hay dos sustituyentes (las posiciones 1,2-, 1,3- y 1,4-) se puede indicar su posición por *orto* (*o-*), *meta* (*m-*) y *para* (*p-*), respectivamente. Algunos de estos compuestos conservan el nombre vulgar, como se indica en los ejemplos siguientes.

Ejemplos:



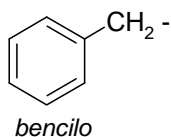
- *Radicales aromáticos*: El nombre genérico con el que se conoce a estos compuestos es ARILO (Ar-). El radical que se obtiene cuando el benceno pierde uno de sus hidrógenos (C_6H_5 -) recibe el nombre de *fenilo*. Todos los demás radicales aromáticos se nombran como radicales fenilo sustituidos, asignando el número 1 al carbono con la valencia libre. Algunos radicales de hidrocarburos aromáticos como el tolueno, el xileno o el cumeno se nombran utilizando el sufijo **-ilo**.

Ejemplos:



Para los radicales que tienen la valencia libre en la cadena lateral se mantiene el nombre vulgar.

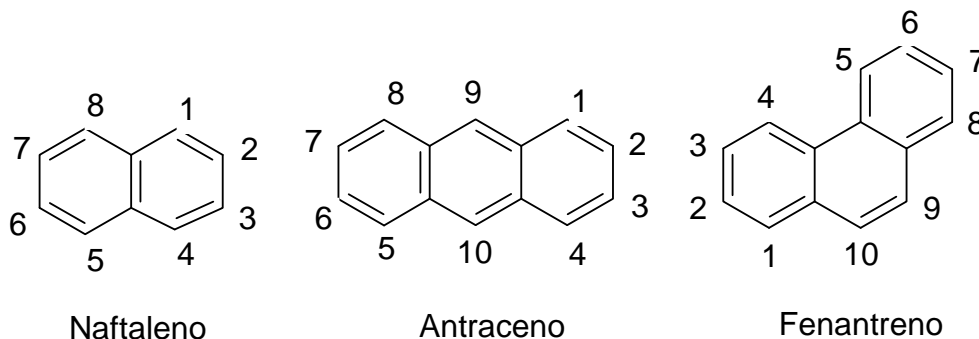
Ejemplo:



- *Hidrocarburos aromáticos policíclicos condensados*: Cuando los dos anillos están unidos por solo dos átomos de carbono se dice que son *orto*-condensados. Cuando estos hidrocarburos tienen el mayor número posible de dobles enlaces no acumulados

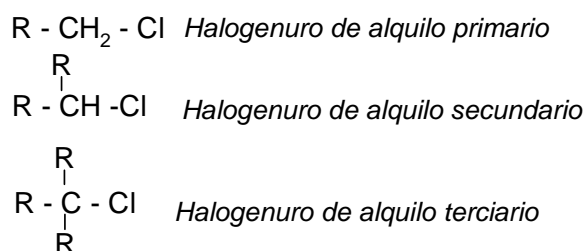
se les nombra utilizando el sufijo **-eno**, aunque de la mayoría se conserva el nombre vulgar. Los carbonos del naftaleno y del antraceno se numeran según se muestra en los ejemplos.

Ejemplos:



HALOGENUROS DE ALQUILO

Son los hidrocarburos que contienen átomos de halógeno que sustituyen a hidrógenos. Los halogenuros de alquilo pueden clasificarse como primarios, secundarios o terciarios, según la naturaleza del átomo de carbono al que va unido el átomo de halógeno.



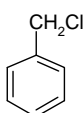
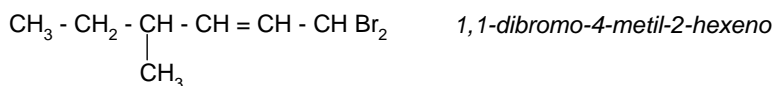
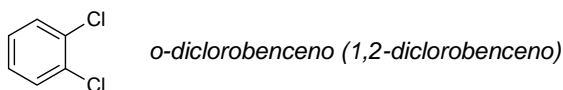
En la nomenclatura de los compuestos halogenados es frecuente el empleo de nombres vulgares para los términos más sencillos de la familia, nombrándose el halógeno como halogenuro, seguido del nombre del grupo alquilo.

Los halogenuros de alquilo de más de cinco átomos de carbono se nombran siguiendo las normas IUPAC como hidrocarburos sustituidos. Se utilizan también los nombres comunes para algunos polihalogenados sencillos como son:

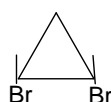
CHCl_3 *cloroformo*

CCl_4 *tetracloruro de carbono*

Ejemplos:



Cloruro de bencilo



1,2-dibromociclopropano

ALCOHOLES, FENOLES Y ÉTERES

Los alcoholes tienen de fórmula general: R-OH; estructuralmente son semejantes al agua, en donde uno de los hidrógenos se ha sustituido por un grupo alquilo. Su grupo funcional es el grupo hidroxilo, OH.

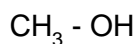
Los fenoles tienen el mismo grupo funcional, pero unido a un anillo aromático Ar-OH.

Los éteres tienen de fórmula general R-O-R', donde R y R' pueden ser grupos idénticos o diferentes y pueden ser grupos alquilo o arilo.

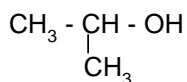
Nomenclatura de alcoholes. Los alcoholes, al igual que los halogenuros de alquilo, se clasifican o dividen en primarios, secundarios y terciarios, según el número de grupos hidrocarbonados unidos al átomo de carbono al que va enlazado el grupo hidroxilo.

En la nomenclatura de alcoholes se suelen emplear nombres vulgares para los términos más sencillos (C₁ - C₄). Estos nombres se forman con la palabra *alcohol*.

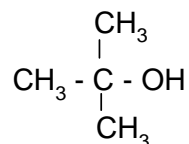
Ejemplos:



Alcohol metílico



Alcohol isopropílico

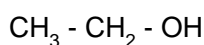


Alcohol terbutílico

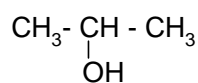
El sistema IUPAC nombra a los alcoholes de acuerdo a las siguientes reglas:

1. Se busca la cadena más larga que incluya el grupo hidroxilo. La terminación **-o** del hidrocarburo se cambia por **-ol**.
2. La cadena se numera de forma que al grupo funcional le corresponda el menor número posible. Si hay más de un grupo hidroxilo en la cadena, se emplean los prefijos di-, tri-, etc.
3. Cuando el alcohol no es el grupo funcional principal se nombra como hidroxilo, precedido de su número localizador.

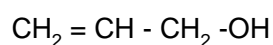
Ejemplos:



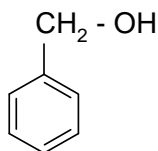
Etanol
(Alcohol etílico)



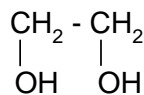
2-propanol
(Alcohol isopropílico)



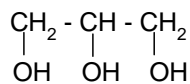
2-propen-1-ol
(Alcohol alílico)



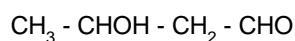
Alcohol bencílico



Etilenglicol
1,2-etanodiol



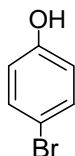
1,2,3-propanotriol
glicerina



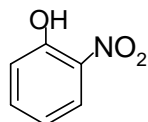
3-hidroxiobutanal

Nomenclatura de fenoles. Para nombrar los fenoles se añade, como en los alcoholes, el sufijo **-ol** al nombre del hidrocarburo aromático. Los fenoles se nombran con mayor frecuencia como derivados del fenol. Los otros sustituyentes del anillo se localizan con un número o mediante los prefijos *orto-*, *meta-*, *para-*.

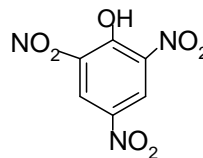
Ejemplos:



p-bromofenol



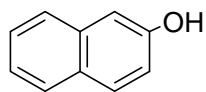
o-nitrofenol



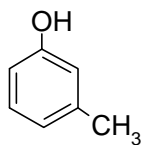
2,4,6-trinitrofenol
Acido pícrico

A veces ciertos fenoles se nombran como hidroxicompuestos.

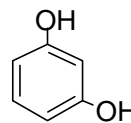
Ejemplos:



2-hidroxinaftaleno



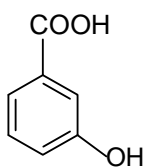
3-hidroxitolueno



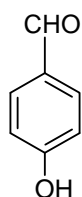
1,3-dihidroxibenceno

El grupo hidroxilo también se nombra como sustituyente cuando se encuentra presente en la misma molécula un ácido carboxílico, un aldehído o alguna cetona, ya que tienen prioridad en la nomenclatura.

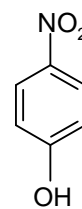
Ejemplos:



ácido *m*-hidroxibenzoico



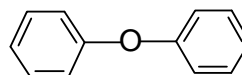
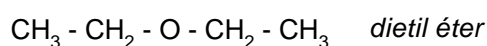
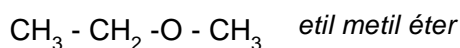
p-hidroxibenzaldehído



p-nitrofenol
p-hidroxinitrobenceno

Nomenclatura de éteres. Los éteres se denominan generalmente con el nombre de cada uno de los grupos alquilo o arilo, en orden alfabético, seguidos de la palabra *éter*.

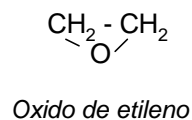
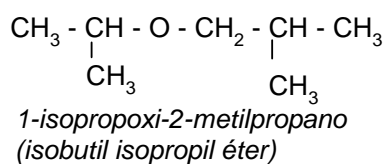
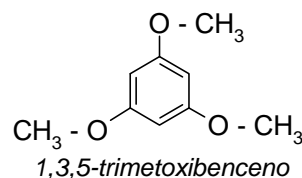
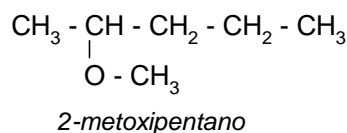
Ejemplos:



difenil éter

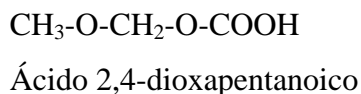
En el caso de éteres con estructuras más complejas, se nombra según la IUPAC considerando que uno de los radicales (el mayor si se trata de un éter asimétrico) es un hidrocarburo que lleva como sustituyente el grupo alquilo pequeño con el oxígeno, al que se denomina *grupo alcoxi*.

Ejemplos:



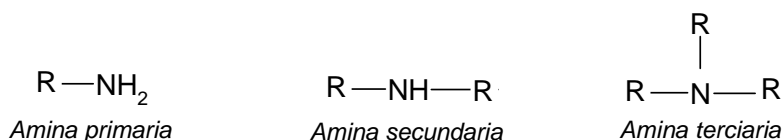
Los éteres como función secundaria se numeran como un eslabón más de la cadena y se nombran con el prefijo **oxa-**.

Ejemplo:



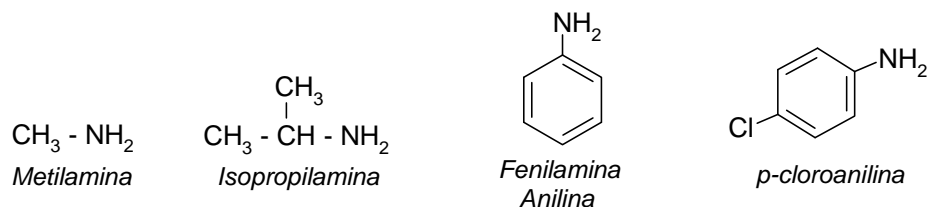
AMINAS

Las aminas se pueden considerar como derivados del amoníaco por sustitución de uno, dos o tres de sus hidrógenos por radicales alquilo o arilo, obteniéndose así los tres tipos de aminas, *primarias*, *secundarias* y *terciarias*:



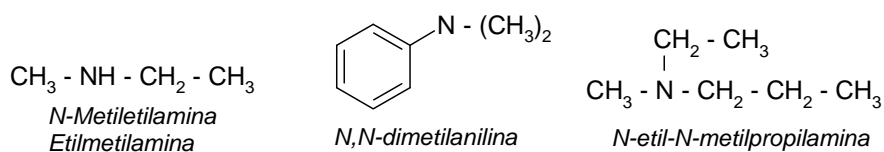
Cuando el sustituyente es un radical alquilo obtenemos las *aminas alifáticas* y cuando el sustituyente es un radical arilo, tendremos las *aminas aromáticas*. Se nombran utilizando como prefijo el nombre del radical al que está unido el átomo de nitrógeno y como sufijo la palabra **-amina**. En algunos casos conserva el nombre vulgar.

Ejemplos:



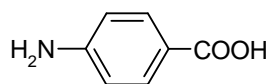
Para las aminas *secundarias* y *terciarias*, si los radicales alquilo o arilo son iguales se nombran de la misma manera que las *primarias* anteponiendo el prefijo *di-*, *tri-*, dependiendo de que sean secundarias o terciarias. Si los radicales son distintos, se nombran como derivados N-sustituidos o N,N-disustituidos de la amina primaria (considerada como principal).

Ejemplos:



Cuando la función amina actúa como sustituyente en la cadena principal se utiliza el prefijo **amino-**.

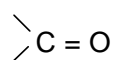
Ejemplo:



Ácido p-aminobenzoico

ALDEHÍDOS Y CETONAS

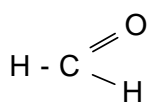
Son compuestos cuyo grupo funcional se conoce como *grupo carbonilo* y está formado por un carbono y un oxígeno unidos por enlace múltiple:



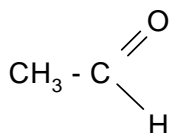
Cuando el grupo carbonilo se encuentra en un extremo de la cadena, tenemos los aldehídos y, en ese caso, el carbono estará unido a un átomo de hidrógeno y a un grupo alquilo o arilo. Y, cuando el grupo carbonilo se encuentra dentro de la cadena, tendremos las cetonas, y el carbono estará unido por ambos lados a grupos alquilo o arilo.

Para nombrar los aldehídos se utiliza el nombre del hidrocarburo con igual número de átomos de carbono y el sufijo **-al**. Los aldehídos más sencillos se nombran también por el nombre vulgar del ácido carboxílico correspondiente, eliminando la palabra ácido y sustituyendo el sufijo -ico o -oico por el sufijo **-aldehído**. Cuando en un compuesto hay otras funciones que tienen prioridad sobre la función aldehído, se utiliza el prefijo **formil-** para designar al grupo CHO, al que se le considera entonces como un sustituyente.

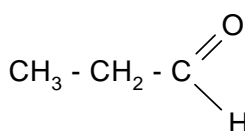
Ejemplos:



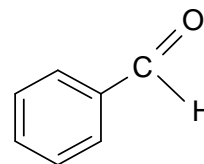
Metanal
Formaldehído



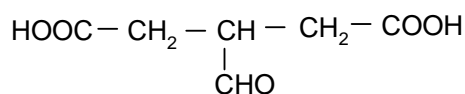
Etanal
Acetaldehído



Propanal
Propionaldehído



Benzaldehído



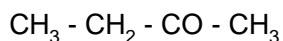
ácido 3-formilpentanodioco

Para nombrar las cetonas se utiliza, en lugar del sufijo **-al**, el sufijo **-ona**. Las más sencillas también se conocen por el nombre vulgar que consiste en nombrar los dos radicales unidos al grupo carbonilo seguidos de la palabra **cetona**. Mientras que la posición del grupo aldehído no es necesario indicarla (por encontrarse siempre en un extremo), la del grupo cetona si puede ser necesario; en este caso se numera la cadena principal comenzando por el carbono más próximo al de la cetona, de manera que al grupo carbonilo le corresponda el número más bajo posible. La cetona más sencilla, la propanona, conserva el nombre vulgar *acetona*.

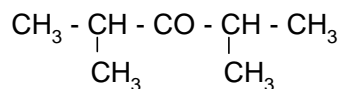
Ejemplos:



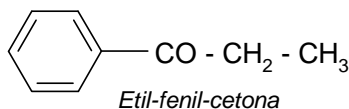
Propanona
Acetona



Butanona
Etil-metil-cetona

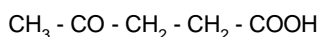


2,4-dimetil-pentanona

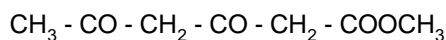


En aquellos casos en que la función cetona no es el grupo principal, para indicar el grupo CO se emplea el prefijo **oxo-**.

Ejemplos:



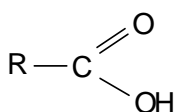
ácido 4-oxopentanoico



3,5-dioxohexanoato de metilo

ACIDOS CARBOXÍLICOS

Están formados por carbono, hidrógeno y oxígeno y su fórmula general es:

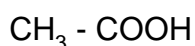


Es el grupo funcional de mayor importancia. Para nombrar estos compuestos se considera como cadena principal la de mayor número de átomos de carbono que contenga el grupo ácido y se numera empezando por el carbono del grupo carboxílico. Se utiliza como prefijo el nombre del hidrocarburo con igual número de átomos de carbono y como sufijo la terminación **-ico** o **-oico**, todo ello precedido de la palabra **ácido**. Entre los ácidos carboxílicos existen muchos que se conocen por su nombre vulgar.

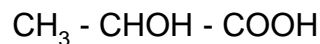
Ejemplos:



Ácido metanoico
" fórmico



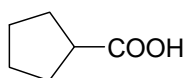
Ácido etanoico
" acético



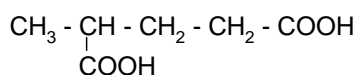
Ácido 2-hidroxipropanoico
Ácido láctico

En aquellos casos en que el nombre sistemático no sea cómodo (generalmente cuando hay radicales cíclicos o en el caso de existir varios grupos ácidos en la molécula) se considera el grupo carboxílico como sustituyente y se nombra utilizando el prefijo **carboxi-** o el sufijo **-carboxílico**.

Ejemplos:



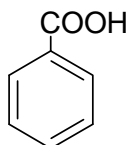
Ácido ciclopentanocarboxílico



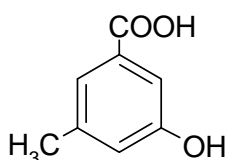
Ácido 1,3-butanodicarboxílico
" 2-metil-pentanodioico

Los ácidos carboxílicos aromáticos se nombran igual que los alifáticos. En caso de que haya sustituyentes en el anillo aromático, se numeran los átomos de carbono dando el número 1 al del grupo carboxílico y al resto de tal forma que los sustituyentes tengan los números más bajos posibles.

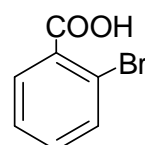
Ejemplos:



Ácido benzoico



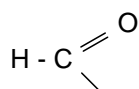
Ácido 3-hidroxi-5-metilbenzoico



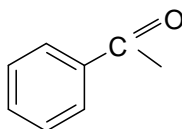
Ácido o-bromo benzoico

Los radicales de los ácidos carboxílicos se obtienen al eliminar el grupo hidroxilo y reciben el nombre de *radicales acilo*. Se nombran sustituyendo el sufijo **-ico** por el sufijo **-ilo** y quitando la palabra ácido.

Ejemplos:



Metanoilo

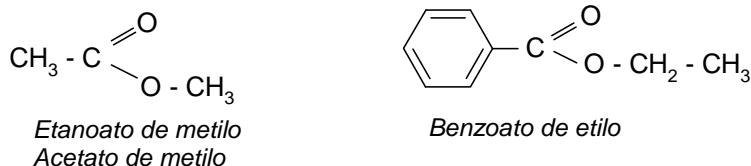


Benzoilo

DERIVADOS DE LOS ACIDOS CARBOXÍLICOS

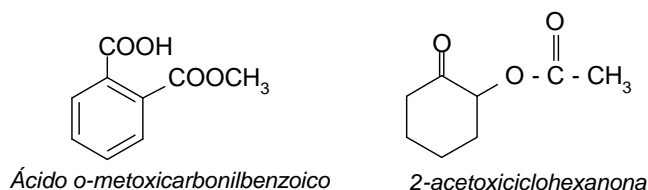
ÉSTERES. Resultan de sustituir el átomo de hidrógeno del grupo ácido por un radical alquilo o arilo. Se nombran sustituyendo el sufijo **-ico** por el sufijo **-ato**, seguido del nombre del radical que ha sustituido al hidrógeno, y eliminando la palabra ácido. Para los ésteres está aceptado también el nombre vulgar.

Ejemplos:



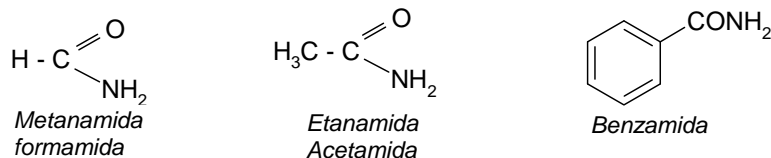
Cuando el grupo éster actúa como sustituyente se nombra utilizando, bien el prefijo *alcoxycarbonil* o *ariloxycarbonil* (-COOR), bien el prefijo *aciloxi* (-OCOR). En este segundo caso se conserva la forma abreviada *acetoxi* para el grupo -O-CO-CH₃.

Ejemplos:



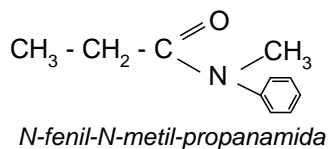
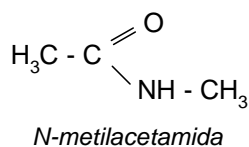
AMIDAS. Resultan de la sustitución del grupo -OH por el grupo -NH₂. Como ocurre con las aminas podemos distinguir tres tipos de amidas, como consecuencia de la sustitución de los hidrógenos por grupos alquilo o arilo: primarias, secundarias y terciarias. Las amidas primarias se nombran cambiando la terminación **-ico** por el sufijo **-amida** y eliminando la palabra ácido. También están aceptados por la IUPAC los nombres vulgares de estos compuestos.

Ejemplos:



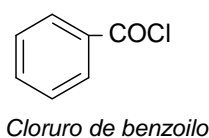
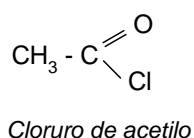
Las amidas secundarias y terciarias se nombran como derivados **N-** o **N,N-** sustituidos de las amidas primarias.

Ejemplos:



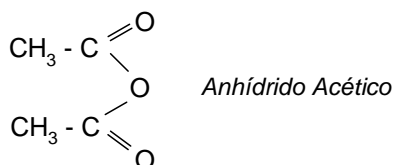
HALUROS DE ÁCIDO. Son derivados de los ácidos carboxílicos en los que se ha sustituido el grupo -OH del ácido por un átomo de halógeno. Para nombrarlos se sustituye el sufijo -ico por la terminación **-ilo** y la palabra ácido por el nombre del haluro correspondiente.

Ejemplos:



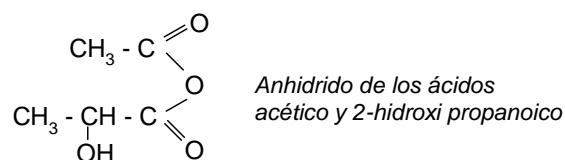
ANHIDRIDOS DE ÁCIDO. Son también derivados de los ácidos carboxílicos. Para nombrarlos, si son simétricos, se sustituye la palabra ácido por la palabra **anhídrido** y el resto se deja igual.

Ejemplo:

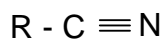


Si se trata de un anhídrido mixto se nombran los dos ácidos de los que deriva anteponiendo la palabra **anhídrido**.

Ejemplo:

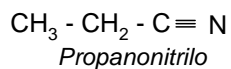
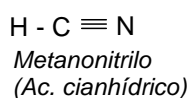


NITRILOS. Son compuestos formados por carbono, hidrógeno y nitrógeno de fórmula general:



Para nombrarlos se sustituye el sufijo -ico del ácido correspondiente por la terminación **-nitrilo**.

Ejemplos:



ORDEN DE PREFERENCIA PARA LA ELECCIÓN DE GRUPO PRINCIPAL

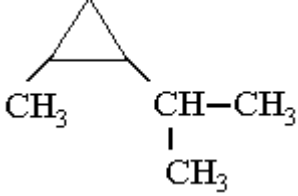
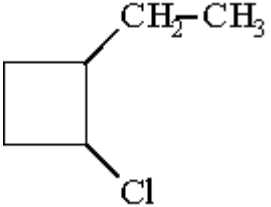
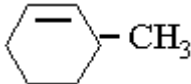
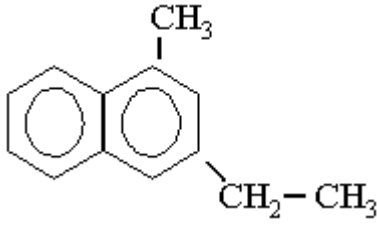
1. Ácidos carboxílicos
2. Derivados de los ácidos en el siguiente orden: anhídridos, ésteres, halogenuros de ácido, amidas.
3. Nitrilos
4. Aldehídos
5. Cetonas
6. Alcoholes, fenoles (en este orden)
7. Aminas
8. Éteres
9. Alquenos
10. Alquinos
11. Alcanos

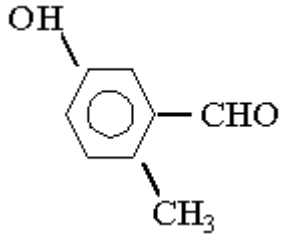
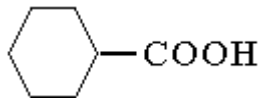
2.2. EJERCICIOS DE FORMULACIÓN EN QUÍMICA ORGÁNICA

1.- Formular los siguientes compuestos:

- a) 2,4-dimetil-3-etiloctano.
- b) 1,3-diterbutilciclopentano.
- c) 2,4,5-trimetil-3-isopropil-1,5-hexadieno.
- d) 3,3-dimetilbutino.
- e) 2-metil-1-isopropilnaftaleno.
- f) N-bencil-3-fenilbutilamina
- g) metil-isopropil-éter.
- h) 2-metil-3-metoxifenol.
- i) 2-bromo-4-metilpentanal.
- j) butanodiona.
- k) anhídrido propanoico.
- l) ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.
- m) 4-(2-nitropropil)-N-vinilbenzamida.
- n) 3-cloro-pentanoato de fenilo.

2.- Nombrar los siguientes compuestos:

A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C - CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$
B	
C	
D	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$
E	
F	$\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH}_2$
G	

H	
I	
J	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
K	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$
L	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COO}^- \text{Na}^+$



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

Tema 1

TIPOS DE ENLACE QUÍMICO: CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DERIVADAS

ÍNDICE

1. *INTRODUCCIÓN AL ENLACE QUÍMICO*
2. *ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL ÁTOMO*
3. *ENLACE IÓNICO*
 - 3.1. *INTRODUCCIÓN AL ENLACE IÓNICO Y DEFINICIONES.*
 - 3.2. *ASPECTOS ENERGÉTICOS DEL ENLACE IÓNICO.*
4. *ENLACE COVALENTE.*
 - 4.1. *INTRODUCCIÓN AL ENLACE COVALENTE*
 - 4.2. *LA MOLÉCULA DE H₂. DISTANCIA DE ENLACE Y RADIO ATÓMICO*
 - 4.3. *TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (TEV)*
 - 4.4. *TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES (TOM)*
5. *POLARIDAD DE ENLACE Y POLARIDAD MOLECULAR*
6. *ENLACE METÁLICO*
7. *FUERZAS INTERMOLECULARES*
8. *RELACIÓN ENTRE ENLACE Y PROPIEDADES DE LOS SÓLIDOS*
9. *PROBLEMAS PROPUESTOS*

1. INTRODUCCIÓN AL ENLACE QUÍMICO

Salvo en condiciones extremas (como temperaturas muy elevadas), las sustancias están constituidas por uniones de átomos, formando moléculas (discretas o macromoléculas), sales (iones unidos) o metales, excepto los gases nobles que son inertes y sí están constituidos por átomos individuales. El enlace químico es la fuerza que mantiene unidas a esas partículas entre sí. Es importante conocer los fundamentos del enlace químico por diversas razones. Así, por ejemplo:

- Propiedades de las sustancias tan importantes como dureza, temperaturas de fusión y ebullición, conductividad eléctrica y otras muchas, son consecuencia de la naturaleza de los enlaces que unen sus partículas.
- Las reacciones químicas, que constituyen el objeto fundamental de la Química, consisten esencialmente en la ruptura de enlaces de los reactivos y formación de otros nuevos en los productos.

La explicación del enlace químico se realiza a través de diversas teorías y modelos, que intentan explicar algo acerca de los siguientes aspectos:

- ¿Por qué se unen unos átomos entre sí y otros no?
- ¿Por qué al unirse ciertos átomos lo hacen en proporciones determinadas?
- Interpretación de formas geométricas. ¿Por qué la molécula de H₂O es angular y la de CO₂ lineal, incluso teniendo la misma estequiometría, tipo AB₂?
- Descripción de cuestiones energéticas del enlace: unos enlaces son más difíciles de romper (requieren más energía) que otros.

La formación del enlace químico supone un cambio en la estructura electrónica de la capa de valencia de los átomos que intervienen, por lo que es muy importante tenerla en cuenta, como se comenta más adelante. Los electrones de las capas internas de los átomos, mucho más fuertemente atraídos por cada núcleo, no se ven involucrados en los procesos de combinación de los átomos.

Desde un punto de vista general, los enlaces químicos se clasifican en:

- **Iónico.** Existe una transferencia total de electrones de unos átomos a otros y se produce una atracción electrostática entre iones de distinto signo.
- **Covalente.** Existe compartición de electrones de valencia entre los átomos.

- **Metálico.** De forma sencilla, se puede considerar que una "nube" o "mar" de electrones es compartida por el conjunto de los átomos del metal.
- **Intermolecular.** Permite, por ejemplo, la unión de moléculas o de átomos (gases nobles en fase líquida o sólida) por fuerzas débiles (en general).

Estos cuatro tipos de enlace son, en realidad, casos límite, ideales, dado que en ninguna sustancia tiene lugar solo uno de ellos. Lo que sí suele ocurrir es que en cada tipo de sustancia predomine alguno.

Como objetivos planteados, se espera que, al finalizar el estudio del tema, los alumnos sean capaces de:

- Determinar la configuración electrónica de átomos e iones monoatómicos.
- Diferenciar las aportaciones de las distintas teorías y modelos que explican el enlace químico: iónico, covalente, metálico e intermolecular.
- Calcular la energía reticular de sólidos iónicos sencillos aplicando el ciclo de Born-Haber (basado en datos experimentales) y mediante cálculos de interacciones electrostáticas (ecuación de Born-Landé).
- Aplicar la Teoría del Enlace de Valencia (con la consideración de los orbitales atómicos híbridos) para justificar la geometría de moléculas sencillas.
- Aplicar la Teoría de Orbitales Moleculares para justificar y predecir el orden de enlace y las propiedades magnéticas de moléculas diatómicas sencillas y sus iones.
- Justificar la polaridad de moléculas en función de la electronegatividad de los átomos y la geometría molecular.
- Justificar las propiedades generales de los metales (maleabilidad, ductilidad y conductividad eléctrica) en función de los modelos (teoría de la nube de electrones y teoría de bandas) de enlace metálico.
- Interpretar la variación de propiedades, como volatilidad y variación de temperaturas de fusión, de compuestos moleculares en función de las fuerzas intermoleculares.
- Aprender la importancia del enlace (o puente) de hidrógeno en las propiedades de múltiples sustancias, como el agua.

2. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL ÁTOMO

La materia está formada por átomos. Un átomo es la partícula más pequeña de un elemento que muestra las propiedades de ese elemento. Si bien algún filósofo griego ya pensaba, hace más de dos mil años, que las sustancias están formadas por pequeñas partículas indivisibles (átomos), la teoría atómica moderna se inicia a principios del siglo XIX, con los trabajos de John Dalton. El conocimiento actual de la estructura atómica se basa también en los trabajos de Michael Faraday sobre el paso de electricidad a través de disoluciones, así como en otros experimentos realizados a finales del siglo XIX y principios del XX. Para explicar buena parte de estos resultados experimentales se tuvo que establecer una nueva teoría sobre la constitución y el comportamiento de la materia (hoy denominada Mecánica Cuántica) distinta a la conocida hasta la fecha (Mecánica Clásica). La Mecánica Cuántica fue desarrollada por científicos como Planck, Heisenberg, Schrödinger, Bohr, Pauli, De Broglie y Dirac. Sus consecuencias y principales resultados se resumen en este tema. Estos resultados permitieron dar un significado al comportamiento químico y físico de las sustancias que, hasta entonces, era un mero cúmulo de datos experimentales.

Cada átomo está formado por tres partículas subatómicas principales: hay un núcleo central con protones (de carga positiva) y neutrones (eléctricamente neutros) rodeado de una corteza con capas de electrones (de carga negativa y masa muy pequeña). En un átomo aislado hay siempre el mismo número de protones que de electrones, debido a que el estado de carga neutra es el más estable. El núcleo supone casi toda la masa del átomo, pero es muy pequeño en comparación con el tamaño total. Las características principales de las partículas fundamentales son:

	Protón	Neutrón	Electrón
Símbolo	p	n	e
Masa (en kilogramos)	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,675 \cdot 10^{-27}$	$9,109 \cdot 10^{-31}$
Carga (en coulombios)	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	0	$-1,602 \cdot 10^{-19}$
Carga (relativa al protón)	+1	0	-1

Cada elemento químico se caracteriza por su número atómico (número de protones de su núcleo, que coincide con el de electrones en el caso de un átomo aislado o neutro). El número másico de un átomo es la suma de protones y neutrones del núcleo. Para identificar un átomo se suele emplear la notación:



donde X es el símbolo del elemento químico, Z es el número atómico y A es el número másico. Por ejemplo, $^{14}_6\text{C}$ representa al átomo de carbono que tiene de número másico 14 y, por tanto (dado que el número de protones del carbono es 6) 8 neutrones. También se representa como C-14. Por ejemplo, el isótopo más abundante del carbono es el C-12. Se denominan isótopos a los átomos de un mismo elemento (igual número de protones) que poseen distinto número de neutrones. Los isótopos de un elemento tienen propiedades químicas prácticamente idénticas, dado que estas propiedades dependen esencialmente del número de electrones.

Aun sin conocer nada sobre las partículas subatómicas, desde principios del siglo XIX se fue estableciendo la masa atómica (denominada más comúnmente peso atómico) de cada elemento conocido. Por ejemplo, sabiendo que el agua tenía dos átomos de hidrógeno por cada uno de oxígeno, y que en 100,0 gramos de agua hay 11,1 gramos de hidrógeno y 88,9 gramos de oxígeno, se concluía que un átomo de oxígeno es 16 veces más pesado que el de hidrógeno. Hoy en día se miden las masas de los átomos con gran exactitud, por ejemplo, mediante una técnica conocida como espectrometría de masas. La unidad de masa atómica (uma) se define como 1/12 de la masa de un átomo de carbono C-12.

La masa atómica (o peso atómico) de un elemento es la media ponderada (considerando la abundancia relativa de sus isótopos en la naturaleza) de las masas atómicas de sus isótopos. Considerando escalas atómicas se puede trabajar con masas en unidades de uma, pero en el mundo macroscópico no se trabaja con átomos individuales, sino con cantidades de sustancias mucho más elevadas. Para poder pasar de unidades de masa en uma a gramos, es decir, del mundo microscópico al macroscópico, se introduce el concepto de mol: número de átomos que hay en 12,0 gramos de carbono C-12. Ese número, conocido como número de Avogadro, se ha obtenido por varias vías y es $6,022 \cdot 10^{23}$ (una cantidad de miles de millones de billones difícil de imaginar). Si bien el carbono C-12 es el átomo que se toma como patrón para calcular el resto de masas atómicas, todo lo indicado vale para cualquier elemento. Por ejemplo, la masa atómica de la plata es 107,87 g/mol; eso quiere decir que un mol de átomos de plata ($6,022 \cdot 10^{23}$ átomos) pesan 107,87 gramos.

Uno de los resultados más importantes de la Mecánica Cuántica es el comportamiento dual como onda y partícula de las partículas elementales como el electrón. Este comportamiento se describe mediante la ecuación de Schrödinger, que se puede escribir de la forma:

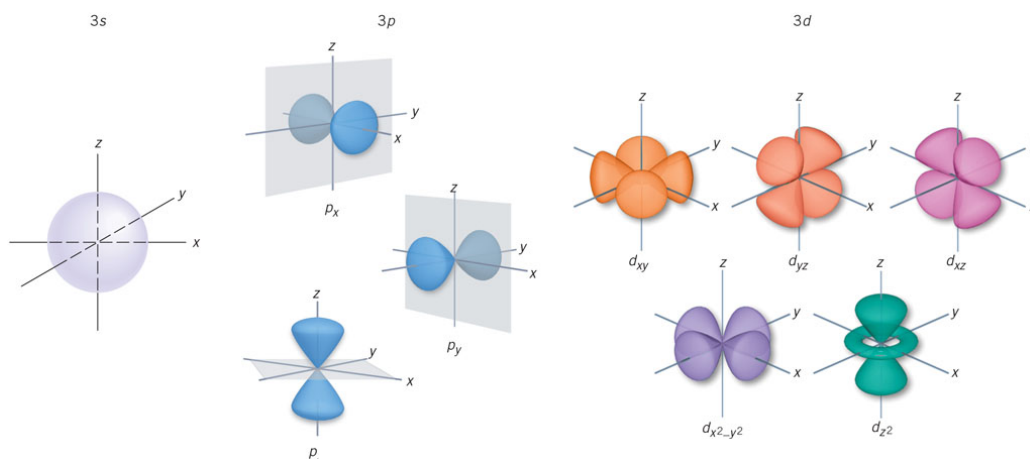
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)$$

Esta ecuación, en derivadas parciales, se recoge aquí a título meramente ilustrativo, dado que su interpretación y solución exceden, con mucho, los objetivos de este curso. La función Ψ , denominada función de onda del electrón, no tiene significado físico por sí misma. Sin embargo, el cuadrado de su módulo tiene una interpretación física importante: evalúa la probabilidad de encontrar el electrón en una zona del espacio. Así, aunque se habla de orbitales, no se refieren a trayectorias exactas de electrones, como en la mecánica newtoniana o en la teoría atómica de Bohr.

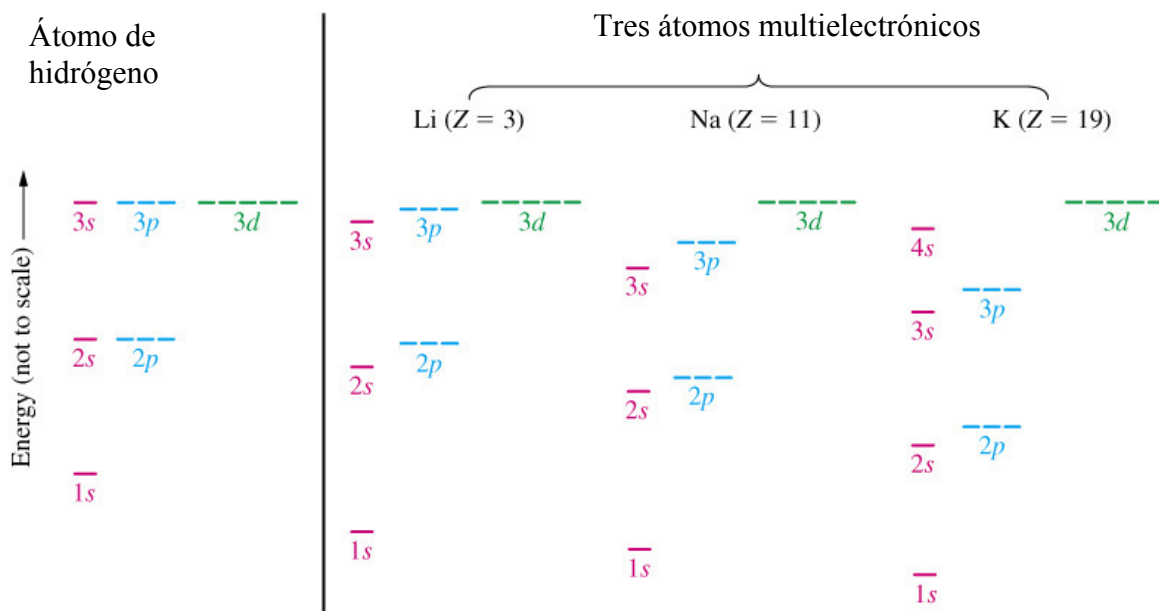
La solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno da como resultado un número infinito y discreto de posibles soluciones, denominadas orbitales atómicos. Para describir las características de los diferentes orbitales se introducen los números cuánticos:

- Principal (determina tamaño y energía del orbital), $n = 1, 2, 3 \dots$
- Momento angular (determina forma orbital), $\ell = 0, 1, 2 \dots (n-1)$. Comúnmente, el valor de ℓ se designa con las letras: 0 (s) 1 (p) 2 (d) 3 (f)
- Magnético (determina dirección del orbital), $m_\ell = -\ell \dots -2, -1, 0, 1, 2 \dots + \ell$
- De espín (spin), $m_s = -1/2, +1/2$. De modo estricto, el espín no es un número cuántico del orbital, sino del electrón. En cada nivel principal n caben $2n^2$ electrones.

Un orbital es la zona del espacio donde es más probable encontrar el electrón. Hay un cierto número de orbitales atómicos que los electrones pueden ocupar. Se han realizado estudios teóricos del átomo de hidrógeno, el más simple de todos los sistemas atómicos, utilizando la ecuación de Schrödinger y concuerdan con la información experimental (espectros de emisión electromagnética) en todos los detalles. Este estudio sirve para estudiar y predecir el comportamiento del electrón en átomos y moléculas más complicadas. La aplicación de la mecánica cuántica a átomos multielectrónicos y moléculas es un procedimiento matemático difícil, pero por métodos aproximados de cálculo se han obtenido resultados teóricos que concuerdan muy bien con la experimentación. La forma de los orbitales s, p, y d, se recogen en la siguiente figura:



Aunque varían ligeramente los valores relativos de energías de unos elementos a otros, en la figura se representa el diagrama esquemático de la energía asociada a los orbitales atómicos. Se observa que la energía de los orbitales no puede tomar cualquier valor, sino sólo unos valores determinados. En el átomo de hidrógeno la energía depende únicamente del número cuántico principal, mientras que en átomos multielectrónicos la energía varía dentro de cada nivel principal debido a la interacción entre diferentes orbitales o nubes de electrones. Decimos que la energía está “cuantizada”, lo que es una de las bases de la teoría cuántica.

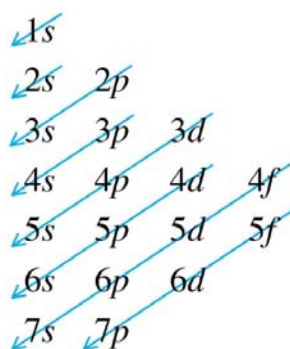


Los electrones del átomo van ocupando progresivamente los orbitales de menor energía disponibles, de acuerdo al principio de mínima energía, siempre considerando que cada orbital solo admite dos electrones con diferente espín (debido al principio de exclusión de Pauli). Otra

regla fundamental para determinar cómo se distribuyen los electrones en los diferentes orbitales es el principio de máxima multiplicidad de Hund, que indica que la configuración electrónica más estable es aquella en la que el mayor número de electrones tiene el espín paralelo en orbitales degenerados (los que tienen el mismo nivel energético). Siguiendo estos tres principios, se constituye la configuración electrónica del átomo en su estado fundamental. Por aplicación de energía (calor, arco eléctrico, luz, etc.), los electrones pueden “promocionar” a orbitales de mayor energía, y se dice entonces que el átomo pasa a un estado excitado. Cuando esos electrones vuelven a su estado fundamental se desprende energía, por ejemplo en forma de radiación. La energía de la radiación emitida es característica de la diferencia de energía entre los orbitales fundamental y excitado.

Como se ha indicado, en cada orbital solo puede haber un máximo de dos electrones. Según la teoría cuántica han de tener espines opuestos. El espín (del término *spin*, que significa “giro” en inglés) se asocia al hecho de que cada electrón se comporta como si estuviera girando sobre un eje, bien hacia la derecha, bien hacia la izquierda, generando un campo magnético cuya dirección depende del sentido de la rotación. En cada orbital se representa cada electrón por una flecha hacia arriba o hacia abajo, según su espín.

Para construir la configuración electrónica en estado fundamental de un elemento, determinado por su número atómico Z , se puede utilizar el siguiente esquema, recordando que se deben respetar los principios introducidos anteriormente:



Por ejemplo, la configuración electrónica del calcio ($Z=20$) es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

3. ENLACE IÓNICO

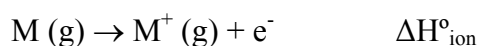
3.1. Introducción al enlace iónico y definiciones

Este tipo de enlace predomina en los compuestos denominados sales. El enlace iónico es la unión que resulta de la fuerza electrostática que atrae iones de carga eléctrica opuesta.

Los iones se forman por transferencia total de electrones de unos átomos a otros. Para hacer una valoración de la formación de compuestos iónicos, es necesario considerar una medida de la facilidad con la que los átomos se pueden transformar en iones. La formación de iones o ionización es un proceso que puede consistir en:

- Formación de cationes.

Es un proceso endotérmico (hace falta energía para separar electrones del átomo neutro hasta una distancia infinita). La energía puesta en juego se llama energía o potencial de ionización.



En general, considerando el sistema periódico, la energía de ionización de los elementos aumenta hacia la derecha en un período porque, en ese sentido, aumenta la carga nuclear y disminuye el radio atómico, con lo que aumenta la atracción del electrón más externo por el núcleo y es necesario aportar más energía para arrancar un electrón. Si se considera un grupo (columna) del sistema periódico, la energía de ionización aumenta hacia arriba, dado que predomina la disminución del radio atómico frente a la de carga nuclear (ésta se contrarresta por el conocido como efecto pantalla o repulsión del electrón más externo por los internos). Las variaciones indicadas pueden apreciarse en el siguiente ejemplo:

	$\Delta H_{\text{ion}}^{\circ}$ [kJ/mol]	
Li (3 protones),	519	Be (4 protones), 900
Na (11 protones),	494	

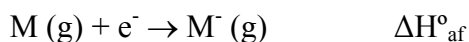
Aparte de la energía de ionización citada, que se conoce mejor como “primera energía de ionización”, hay una segunda (cuando el catión $M^+(g)$ pierde de nuevo un electrón), una tercera (cuando el catión $M^{2+}(g)$ pierde un electrón más), etc. En todo caso, las distintas energías de ionización, para un mismo elemento, crecen siempre en ese sentido (primera <

segunda < tercera < ...) por ser más fácil arrancar un electrón de un átomo (neutro) que de un catión con carga +1; en éste, a su vez, es más fácil separar un electrón que en el mismo catión, pero con carga 2+, y así sucesivamente. No obstante, según la configuración electrónica del átomo, la diferencia indicada puede ser mayor o menor. Así, en el litio, la diferencia de la primera a la segunda energía de ionización es grande, mientras que en el berilio esta diferencia es pequeña, en relación a la existente entre la segunda y la tercera, como se ve en el ejemplo:

	$\Delta H_{\text{ion}}^{\circ}$ [kJ/mol]		
	Primera	Segunda	Tercera
Li:	519	7300	11800
Be:	900	1760	14800

- Formación de aniones.

En este caso, el proceso es:

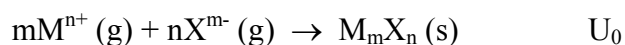


Normalmente se cede una energía (proceso exotérmico), denominada afinidad electrónica, que se suele dar en valor absoluto y que aumenta en el sistema periódico de forma similar a la energía de ionización (hacia la derecha en un período y hacia arriba en un grupo). Se habla también de primera, segunda, etc., afinidades electrónicas. Las segundas y sucesivas afinidades electrónicas son procesos endotérmicos, porque la adición de un electrón al ion negativo requiere vencer fuerzas de repulsión.

Átomos con pocos electrones de valencia (de la capa externa), como el Na ($3s^1$) o el Ca ($4s^2$) tienen baja energía de ionización y baja afinidad electrónica (desprenden poca energía al recibir electrones). Se espera así que tengan mayor tendencia a perder electrones que a ganarlos. Por el contrario, los átomos con casi 8 electrones en la capa de valencia, como el Cl ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) tienen alta energía de ionización y alta afinidad electrónica, por lo que se espera que tiendan más a ganar electrones que a perderlos. Estos átomos presentan también alta electronegatividad (tendencia relativa de atraer electrones compartidos), como se analizará al tratar la polaridad del enlace.

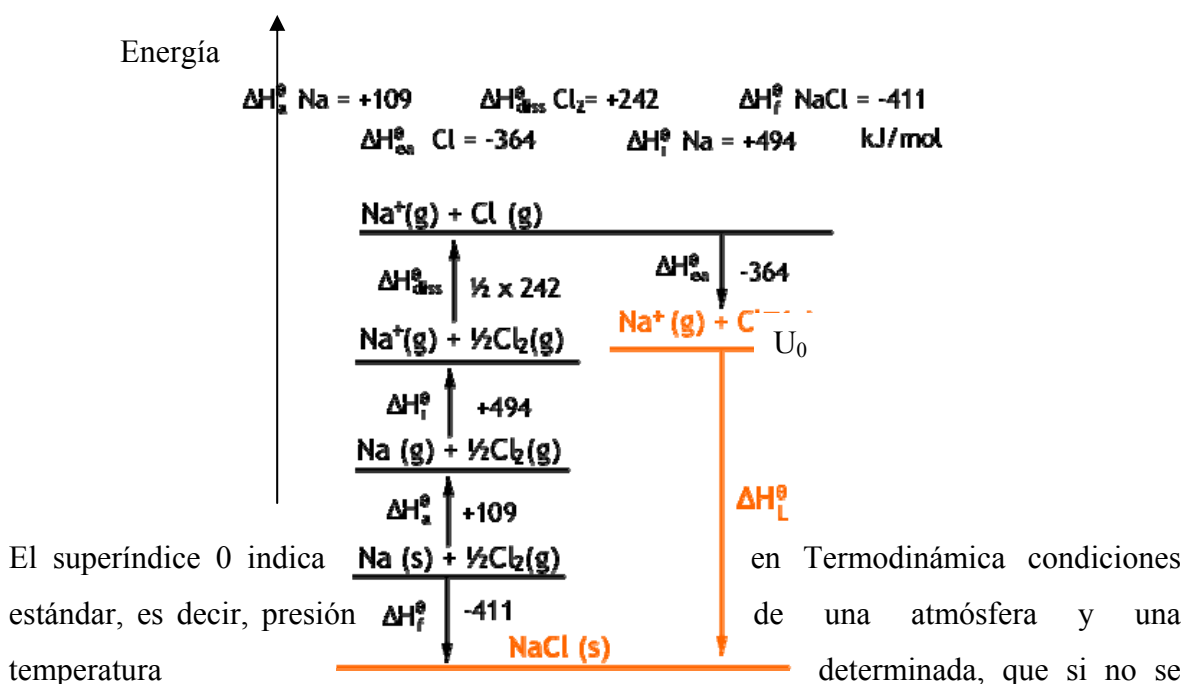
3.2. Aspectos energéticos del enlace iónico

La energía reticular, U_0 , se define como la cantidad de energía liberada cuando se forma un mol de cristal a partir de sus iones en fase gas (independientes):



Puede calcularse de forma experimental (aunque no de forma directa) o teóricamente, considerando el cálculo de interacciones electrostáticas.

La determinación directa de U_0 tiene dificultades prácticas, debido a que al volatilizarse los compuestos iónicos no se forman iones independientes (ni siquiera a altas temperaturas) sino que forman parejas anión-cation o agrupaciones de varios. Si no fuera así, bastaría medir la energía de vaporización del cristal para calcular U_0 . No obstante, la energía reticular se puede calcular a partir de otros datos experimentales, mediante el ciclo de Born-Haber, que es un caso particular de aplicación de la ley de Hess, que se estudia en el tema de Termodinámica Química, y según la cual la energía intercambiada en una reacción, que puede expresarse como la suma de otras reacciones, es igual a la suma de las energías de las reacciones parciales. Para mostrar el procedimiento, se recoge como ejemplo el cálculo de la energía reticular del cloruro sódico, con datos expresados en kJ/mol:



especifica se supone que es 25 °C. Por otra parte, para entender el ciclo de Born-Haber indicado en el diagrama anterior, se recuerda también el convenio de signos, en el que los procesos exotérmicos llevan asociadas variaciones de energía de signo negativo, mientras que en los endotérmicos es positivo.

Teniendo en cuenta el diagrama de energías señalado, se tiene:

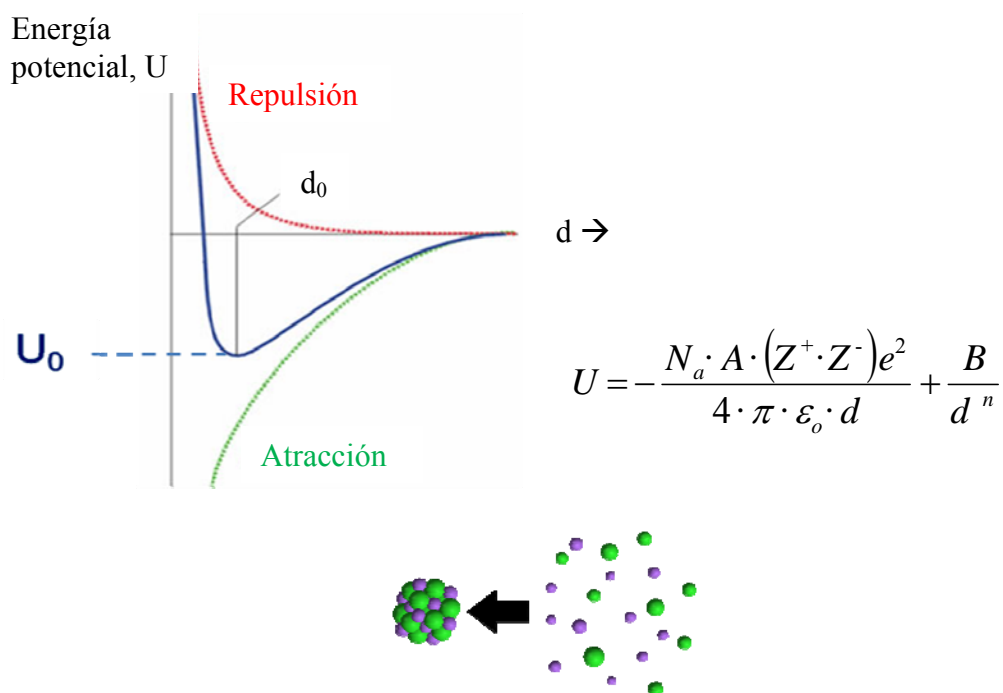
$$\Delta H_f^0 = \Delta H_{\text{sub}}^0 + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}}^0 + \Delta H_{\text{ion}}^0 + \Delta H_{\text{af}}^0 + U_0$$

Sustituyendo por los valores experimentales de estas magnitudes (expresados en kJ/mol), queda:

$$-411 = 109 + 242/2 + 494 + (-364) + U_0,$$

de donde $U_0 = -771$ kJ/mol.

La energía reticular también se puede calcular teóricamente, considerando cómo varía la energía potencial, U , de los iones que forman la sal, al variar la distancia, d , entre ellos (entre los núcleos de los iones de distinto signo más próximos). Como suma de las fuerzas repulsivas (provocadas por la interacción entre las nubes de electrones de aniones y cationes) y atractivas (resultado de atracción entre iones de distinto signo y repulsión entre iones del mismo signo), se obtienen curvas de energía potencial como la presentada en la figura siguiente.



Considerando la suma de los dos potenciales analizados en la gráfica se obtiene la curva de

potencial indicada en la figura anterior. Al aproximarse los iones, la energía potencial disminuye hasta alcanzar un mínimo, U_0 , a una distancia de equilibrio, d_0 , entre iones de distinto signo más próximos. Si los iones se acercasen más de esa distancia, la energía potencial aumentaría (predominaría la repulsión entre nubes de electrones, de carga negativa).

En la ecuación de U en función de d , mostrada anteriormente, n es el coeficiente de Born, que depende esencialmente del tamaño de los iones, adoptando los siguientes valores:

Configuración del ion:	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Coefficiente de Born, n :	5	7	9	10	12

Para una sal determinada formada por dos tipos de iones, se toma este coeficiente como el valor medio de los dos.

Aparte del valor n , ya comentado, los otros términos de la ecuación indicada son:

N_a : número de Avogadro, $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

e : carga del electrón, $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

d_0 : distancia de equilibrio entre los iones de distinto signo más próximos.

Z_+ : carga del catión

Z_- : carga del anión

ϵ_0 : constante dieléctrica del vacío, $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

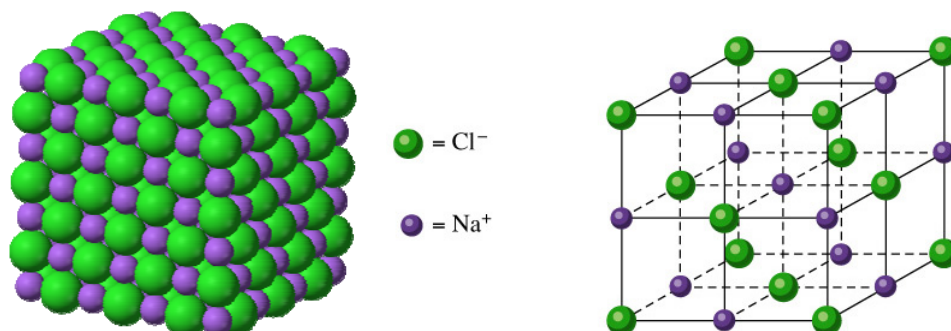
A : constante de Madelung. Necesaria porque hay que considerar la suma de energías correspondientes a todas las atracciones y repulsiones entre los iones del cristal, no solo de un par; depende del sistema cristalino en el que cristalice la sal.

Calculando la derivada de la energía U con respecto a la distancia d , e igualando a cero (condición de mínimo de una función) se obtiene la energía mínima, que será la energía del cristal en su configuración de equilibrio d_0 . Tras hallar el valor de la constante B , se obtiene la expresión de Born-Landé para la energía reticular:

$$U_0 = -\frac{N_a \cdot A \cdot (Z^+ Z^-) e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot d_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

En la figura siguiente se representa, de dos maneras distintas, la disposición en el espacio de los iones cloruro y sodio, que forman la red cristalina de la sal cloruro sódico (uno de los sistemas cristalinos más habituales en sales sencillas). A la izquierda se representan los iones y a la

derecha sólo sus centros, para apreciar mejor cómo se disponen espacialmente.



En el sistema tipo cloruro sódico, cada ion está rodeado de:

- 6 de carga opuesta a d_0
- 12 de igual carga a $\sqrt{2}d_0$
- 8 de carga opuesta a $\sqrt{3}d_0$
- 6 de igual carga a $2d_0$
- etc.

La suma de las interacciones entre todas estas cargas (límite de una serie matemática) es la constante de Madelung, que considera así la interacción de todos los iones entre sí. En cada estructura cristalina la constante de Madelung tiene un valor característico. Por ejemplo, en la estructura de cloruro sódico $A = 1,748$ y en la estructura tipo fluorita (CaF_2) $A = 2,519$.

El cálculo teórico de la energía reticular del cloruro sódico, según la fórmula de Born-Landé y considerando el valor $d_0 = 2,81 \text{ \AA}$ (obtenido de datos de difracción de rayos X), es:

$$U_0 = - \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,748 \cdot 1 \cdot 1 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \cdot \pi \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 2,81 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \cdot (1 - 1/8) = -754326 \text{ N} \cdot \text{m/mol},$$

es decir, $U_0 = -754 \text{ kJ/mol}$

Para una misma estructura cristalina, la energía reticular aumenta (en valor absoluto) al hacerlo la carga iónica y al disminuir la distancia interiónica de equilibrio (o, lo que es lo mismo, al disminuir los radios de los iones que forman el cristal), según se puede apreciar en la ecuación de

Born-Landé. Este hecho se puede observar con los datos suministrados en la siguiente tabla, donde se indican las energías reticulares correspondientes a tres cloruros de metales alcalinos, todos ellos con estructura cristalina del tipo cloruro sódico.

Sólido	U_0 experimental (Born-Haber), kJ/mol	d_0 (pm)	n (coeficiente de Born)	U_0 teórico (Born-Landé), kJ/mol
LiCl	846	257	7	808
NaCl	771	281	8	754
KCl	701	314	9	686

Se observa también en esta tabla una desviación sistemática entre el valor calculado y el experimental. Se debe a que, además de enlace iónico, hay participación de enlace covalente y de otras interacciones, que no se consideran en el tratamiento teórico analizado. Cuando se requieren resultados precisos, es preferible trabajar con datos experimentales. La teoría facilita una comprensión más profunda de los datos experimentales.

Como la energía reticular es una medida de la intensidad del enlace entre los iones en el cristal, se puede relacionar una serie de propiedades físicas de las sales con sus energías reticulares. Algunas de estas propiedades son el punto de fusión y el punto de ebullición. Como ejemplo, en la tabla siguiente se muestra cómo varían las temperaturas de fusión y ebullición de sales con la misma estructura cristalina (es decir, igual constante de Madelung) e igual carga:

Sal	U_0 (kJ/mol)	T_{eb} (°C)	T_{fus} (°C)	d_{enlace} (Å)
NaF	907	1695	992	2,31
NaCl	771	1441	800	2,76
NaBr	736	1393	747	2,90
NaI	686	1300	662	3,11

4. ENLACE COVALENTE

4.1. Introducción al enlace covalente

Una importante diferencia entre el enlace iónico y el covalente es que, mientras en el primero hay una transferencia de electrones entre los átomos que se unen (formándose iones), en el covalente no se produce esa transferencia, sino que los electrones se comparten.

Para estudiar el enlace covalente desde un punto de vista teórico se requiere el empleo de los métodos de Mecánica Cuántica: es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema con varios núcleos y electrones. Como solución se obtienen funciones de onda, ψ (psi), con unos niveles de energía definidos (cuantizados) y se consiguen así las configuraciones electrónicas que puede adoptar la molécula (en su estado fundamental y en estados excitados).

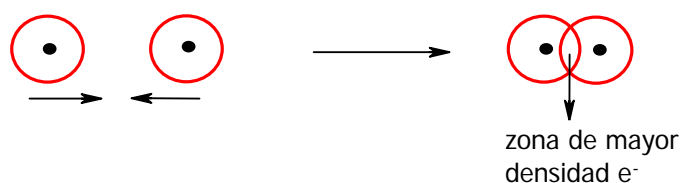
El examen riguroso del enlace covalente se hace por la Teoría del Enlace de Valencia (TEV) y la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM), que son métodos aproximados de cálculo de la ecuación de Schrödinger. Estas teorías se analizan aquí de forma cualitativa, estudiando los resultados que aportan. Ninguna de las dos tiene ventajas sobre la otra, complementándose y utilizándose a veces de forma conjunta. Difieren en la idea del enlace y en el método de cálculo. En el caso de la TEV, se mantiene la identidad de los orbitales atómicos, que se superponen para dar una zona de mayor densidad electrónica entre los átomos que se unen. En la TOM, se reordenan los orbitales atómicos originando orbitales moleculares con mayor densidad electrónica entre los átomos que se unen.

Antes de analizar estas teorías, se tratan algunas cuestiones generales de interés sobre el enlace covalente, introduciendo algunas consideraciones sobre la molécula más sencilla (H_2).

4.2. La molécula de H_2 . Distancia de enlace y radio atómico

El H_2 es la molécula con enlace covalente más sencilla y, además, posee enlace covalente puro, dado que los dos átomos que se unen tienen la misma electronegatividad. Cuando dos átomos de H se aproximan, el núcleo de cada uno de ellos (con un protón) ejerce una atracción electrostática sobre el electrón del otro átomo. Como cada átomo tiene un solo electrón en un orbital 1s, estos orbitales no están llenos y pueden albergar otro electrón, de manera que ambos

átomos acaben compartiendo los dos electrones:



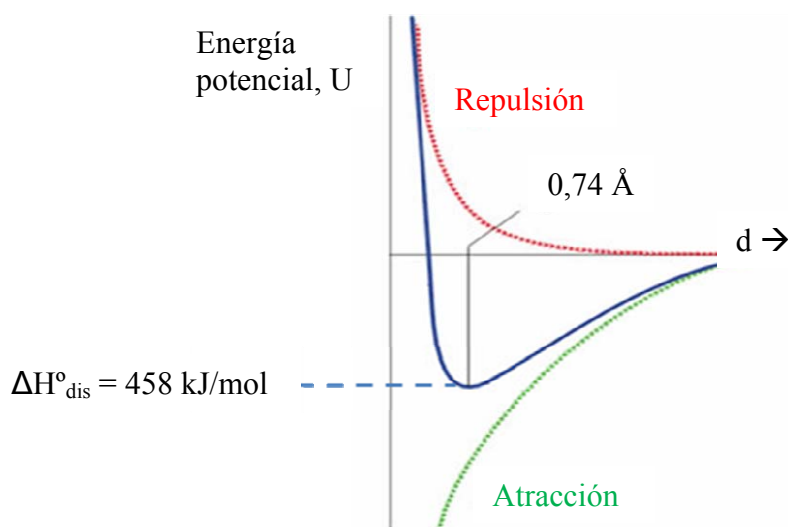
Las nubes electrónicas de los dos átomos se superponen y permiten la unión entre los núcleos de los dos átomos. El enlace covalente es la unión que resulta de ese aumento de densidad electrónica, que es más estable (energía menor) que los dos átomos por separado.

Cada átomo de hidrógeno tiene un protón (p) y un electrón (e⁻). Cuando se forma la molécula diatómica de hidrógeno a partir de los átomos 1 y 2 a distancia infinita (sin interacciones entre sí), aparecen fuerzas, entre protones, p, y electrones, e, del tipo:

Atractivas: p1- e⁻2 y p2 - e⁻1

Repulsivas: p1- p2 y e⁻1- e⁻2

Según la distancia entre los dos átomos predominan unas u otras. La suma de las energías potenciales de repulsión y de atracción se puede representar en el diagrama de energía potencial U siguiente, en función de la distancia internuclear, d:



La energía de disociación, $\Delta H^{\circ}_{\text{dis}}$, en la molécula de hidrógeno es +458 kJ/mol. Quiere decir que se necesitan 458 kJ para romper un mol de enlaces H-H, o lo que es lo mismo, que se desprenden 458 kJ cuando se forma un mol de moléculas de hidrógeno a partir de los átomos independientes

(partiendo de átomos separados una distancia infinita). Esta magnitud ya se empleó anteriormente, para la molécula de Cl_2 , en el ciclo de Born-Haber.

Según el diagrama anterior, los dos núcleos de hidrógeno atraen igualmente los dos electrones cuando sus núcleos están a una distancia de $0,74 \text{ \AA}$, dándose un enlace covalente que mantiene unidos a los dos átomos. Esa es la distancia o longitud de enlace. Es un promedio, porque los átomos están vibrando continuamente.

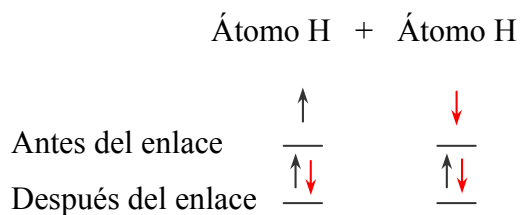
La capa de valencia de un átomo no posee un límite definido: la densidad electrónica decrece hasta alcanzar un valor muy pequeño, pero no se anula incluso a grandes distancias. Ello hace imposible determinar con exactitud el valor del tamaño del átomo libre. Sin embargo, la distancia entre los núcleos de una molécula puede determinarse con bastante exactitud (con técnicas experimentales complejas). Así, por ejemplo, si la distancia de enlace en la molécula H-H es $0,74 \text{ \AA}$, se toma como radio atómico o covalente la mitad de ese valor, es decir, $0,37 \text{ \AA}$. En las tablas de datos fisicoquímicos aparecen estos radios para los distintos átomos, habiéndose promediado en cada uno de ellos el valor que se obtiene en diferentes compuestos, porque aunque el valor permanece prácticamente constante, varía de unos compuestos a otros.

Así, por ejemplo, conocida la distancia Cl-Cl en la molécula de Cl_2 , que es $1,98 \text{ \AA}$, se puede considerar que el radio atómico del Cl es $0,99 \text{ \AA}$. Si en la molécula de Cl_4C se sabe que la distancia C-Cl en los cuatro enlaces es $1,76 \text{ \AA}$, se considera el radio atómico del carbono como:

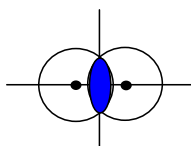
$$r_{\text{C}} = 1,76 - 0,99 = 0,77 \text{ \AA}$$

4.3. Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

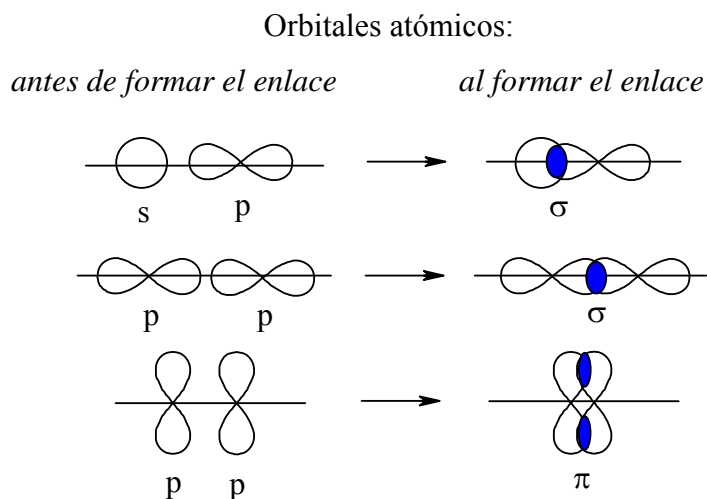
La TEV considera que los orbitales atómicos de los átomos que se unen por enlace covalente permanecen inalterados y que un par de electrones ocupa simultáneamente cada uno de los átomos del enlace. Para formar el enlace, los orbitales atómicos deben tener una geometría adecuada. Esta teoría describe la formación del enlace covalente como un solapamiento de orbitales atómicos. Para estudiar este modelo de enlace, volvemos de nuevo sobre la molécula de hidrógeno. En la siguiente figura se representa el orbital 1s de cada átomo de hidrógeno, antes y después de formarse el enlace covalente en la molécula de H_2 :



Los dos electrones, con los espines opuestos, ocupan los dos orbitales al mismo tiempo. Esto solo es posible si ambos orbitales se superponen, permaneciendo los orbitales atómicos inalterados:



Esta superposición origina una zona de mayor densidad electrónica, donde se localizan los electrones de valencia compartidos, que forman así enlaces localizados. Cuando el solapamiento es simétrico respecto al eje de enlace (solapamiento frontal), el enlace que se forma se denomina sigma, σ , como el anteriormente descrito para el H_2 . Cuando el solapamiento no es simétrico (solapamiento lateral), se denomina enlace pi, π .



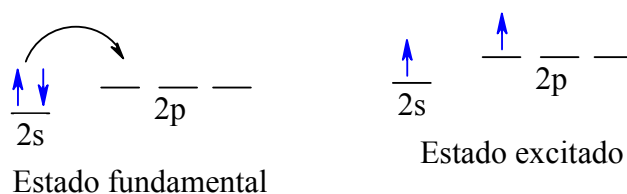
Existen otros enlaces, que implican por ejemplo enlaces p-d o d-d, pero no se analizarán aquí. La superposición de orbitales atómicos no explica, en muchos casos, ángulos y distancias de enlace adecuados (de acuerdo con los datos experimentales). Para explicar la geometría, en especial para compuestos del carbono, hace falta introducir otro concepto (dentro de la propia TEV), que es el de hibridación de orbitales atómicos.

Si no fuera por la hibridación de orbitales, la geometría de la molécula de agua, aplicando la TEV, sería angular, con un ángulo de enlace de 90° , mientras que experimentalmente se sabe que ese ángulo es $104,5^\circ$. De la misma manera, en la molécula piramidal de amoníaco se darían ángulos de 90° , cuando experimentalmente se sabe que son de $106,7^\circ$. Asimismo, en la molécula de metano, CH_4 , teniendo en cuenta la configuración electrónica del C: $1s^2 2s^2 2p^2$, para justificar los enlaces habría que suponer que el átomo pasa a tener la configuración $1s^2 2s^1 2p^3$, con lo que justifica que se forman cuatro enlaces, pero tres tendrían la misma distancia de enlace y ángulos de enlace de 90° y el cuarto sería diferente. Sin embargo, se sabe por resultados experimentales que esta molécula es tetraédrica (ángulos de enlace de $109,5^\circ$) y con cuatro longitudes de enlace idénticas (0,109 nm).

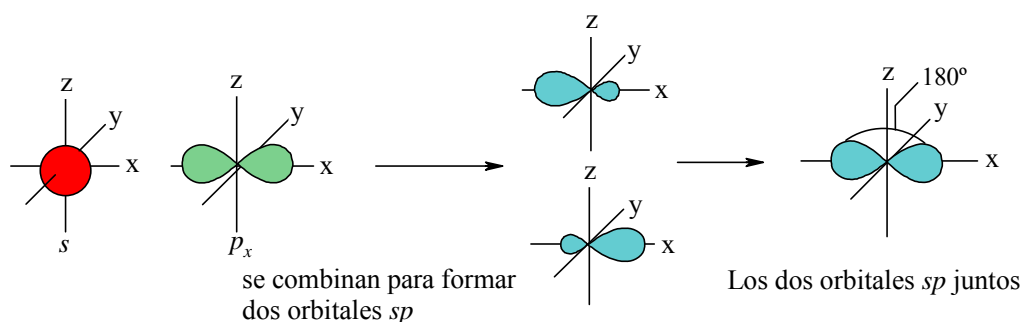
Los orbitales híbridos son el resultado de la combinación de orbitales atómicos de un mismo átomo para dar lugar a un nuevo conjunto de orbitales. Siguen siendo orbitales atómicos, pero de distinta geometría que los orbitales atómicos de origen (s, p, d, f) y con una energía intermedia entre las de los orbitales iniciales, produciendo como resultado un conjunto de orbitales con máxima simetría (lo más separados posible). Lo veremos para algunos ejemplos.

- Molécula de BeH_2 . La configuración electrónica del Be es $1s^2 2s^2 2p^0$.

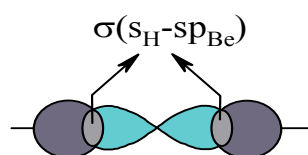
Desde el punto de vista de la TEV, el Be no podría formar compuestos. Pero, si suponemos que un electrón de un orbital 2s del estado fundamental absorbe energía y promociona a uno de los orbitales vacíos 2p, ya tendría los dos electrones desapareados que necesita para enlazarse. La cantidad extra de energía que gasta el átomo en esta promoción se vería posteriormente compensada con la energía liberada en la formación del enlace. La configuración electrónica resultante es la de un estado excitado que podemos representar como:



Ahora ya podrían solaparse el orbital 2s del Be con el orbital 1s de un átomo de hidrógeno, así como el 2p del Be con el 1s del otro átomo de hidrógeno. Pero esto daría lugar a dos enlaces distintos, lo cual no se corresponde con los datos experimentales, que indican, para esta molécula, dos enlaces iguales con un ángulo de enlace de 180° , lo que configura una molécula lineal. Esto es posible si suponemos que el orbital 2s y el 2p se combinan formando dos orbitales híbridos (pero atómicos también) sp, equivalentes entre sí y formando un ángulo de 180° :

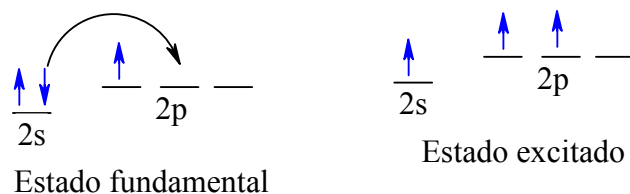


Son estos orbitales híbridos sp los que se solapan con los 1s de cada átomo de hidrógeno formando dos enlaces covalentes tipo σ :

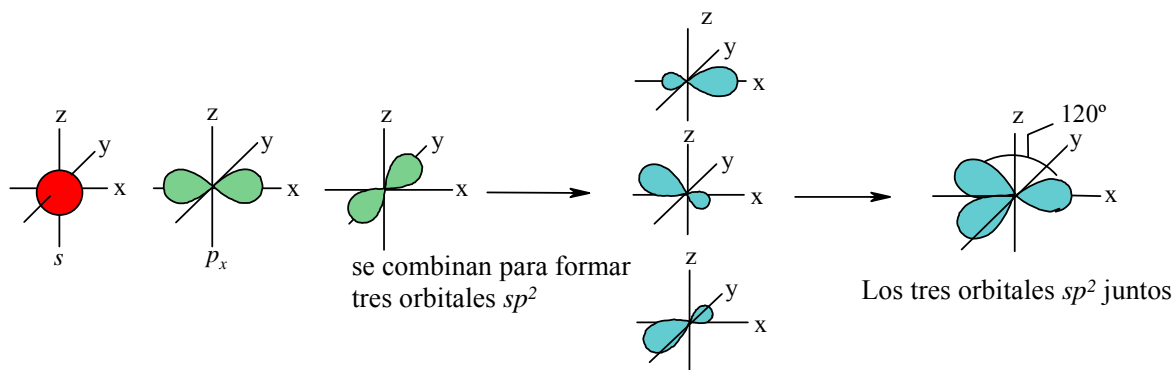


- Molécula de BH_3 .

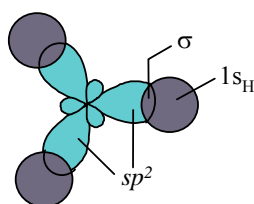
El B necesita 3 electrones desapareados y solo tiene uno (configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^1$). Para formar tres enlaces iguales con ángulos de 120° , de acuerdo con lo obtenido experimentalmente, primero se considera la promoción de un electrón 2s a un orbital 2p y, posteriormente, la combinación del orbital 2s con los dos orbitales 2p. Se obtienen 3 orbitales



híbridos sp^2 , equivalentes entre sí y que forman ángulos de 120° :



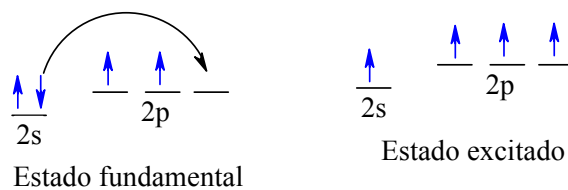
Estos tres orbitales híbridos sp^2 se solapan con los orbitales $1s$ de cada uno de los átomos de H, formando tres enlaces covalentes tipo σ . La molécula resultante tiene geometría trigonal plana:



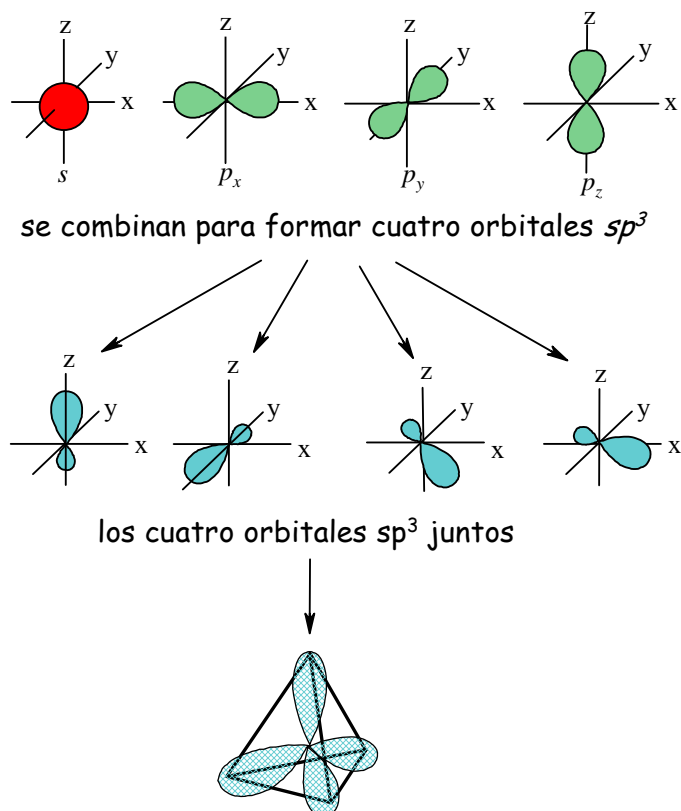
Orbitales híbridos sp^2 y enlaces σ en la molécula de H_3B

- Molécula de CH_4 .

El C necesita 4 electrones desapareados para formar cuatro enlaces C-H, pero sólo tiene dos (configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$), luego tiene que promocionar un electrón $2s$ a un orbital $2p$:



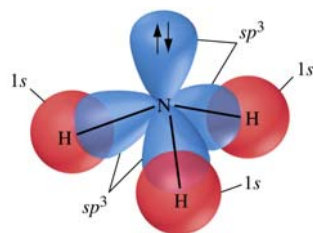
La geometría tetraédrica, ya comentada, se justifica suponiendo que los orbitales atómicos $2s$ y $2p$, en la formación del enlace, se combinan formando cuatro orbitales híbridos sp^3 , dirigidos sobre los vértices de un tetraedro:



Estos orbitales híbridos sp^3 se solapan con los orbitales $1s$ de los H formando cuatro enlaces σ , idénticos entre sí, y ángulos de enlace de $109,5^\circ$. La molécula resultante tiene, pues, una geometría tetraédrica.

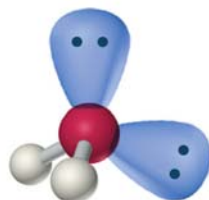
- Molécula de NH_3 .

Para justificar los ángulos de enlace de 107° (valor próximo a $109,5^\circ$) de esta molécula piramidal, se sugiere una hibridación sp^3 pues, aunque no es necesaria la promoción de ninguno de los electrones del N (configuración electrónica, $1s^2 2s^2 2p^3$), si consideráramos el solapamiento de los orbitales $2p$ del N con los orbitales $1s$ de los H se tendrían ángulos de 90° . La molécula de amoníaco se representará de la manera indicada en la figura. De los cuatro orbitales híbridos, el N utiliza tres para formar los enlaces σ y, en el cuarto están los dos electrones solitarios:

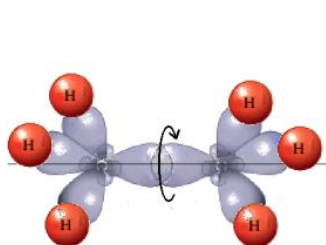


- Molécula de H₂O.

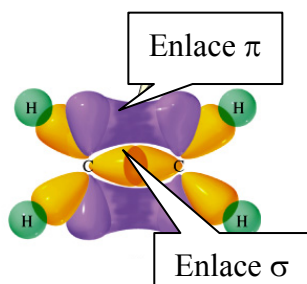
Es un caso muy similar al del amoníaco. El O presenta hibridación sp³ y dos de estos orbitales se solapan con los 1s de los H, formando enlaces σ, y en los otros dos están los dos pares de electrones sin compartir. La molécula resultante es angular:



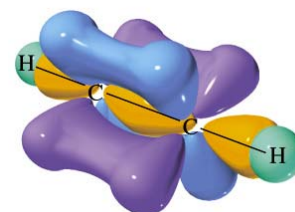
Un mismo átomo puede dar los tres tipos de hibridación descritos (sp, sp² y sp³), según los casos. Esto ocurre con el carbono, como se observa en estos ejemplos:



Etano



Etileno



Acetileno

Las posibles hibridaciones de orbitales más usuales son:

<u>Orbitales híbridos</u>	<u>Forma geométrica</u>	<u>Ejemplos</u>
sp	lineal	BeCl ₂ , BeF ₂ , CH ≡ CH
sp ²	triangular plana	BCl ₃ , AlF ₃ , CH ₂ = CH ₂
sp ³	tetraédrica	CH ₄ , SiH ₄ , NH ₄ ⁺
sp ³ d	bipirámide triangular	PCl ₅ , TaCl ₅
sp ³ d ²	octaédrica	SF ₆ , CrCl ₆ ³⁻

Los enlaces pi no son tan fuertes como los sigma, debido a una superposición menos efectiva de los orbitales atómicos. Por otra parte, los enlaces covalentes múltiples (doble o triple) constan de un enlace sigma y el resto pi, mientras que los enlaces sencillos son siempre enlaces sigma.

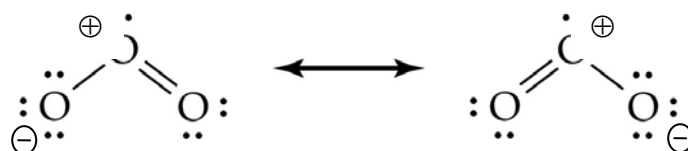
Los pares de electrones sin enlazar repelen a los enlazantes y por eso los ángulos de enlace en

casos como las moléculas de H₂O y de NH₃, antes descritos, son menores de 109,5°.

Esta teoría de hibridación se puede emplear para justificar las geometrías de moléculas orgánicas, de forma que en estos casos, las hibridaciones del carbono suelen ser:

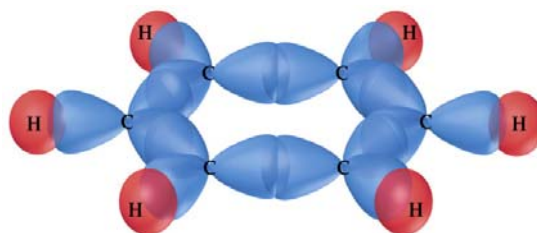
enlace sencillo	⇒	hibridación sp ³
enlace doble	⇒	hibridación sp ²
enlace triple	⇒	hibridación sp

Otro concepto importante a estudiar es el de resonancia o deslocalización de electrones. Para poder comprender este concepto se muestra la aplicación de las reglas de las estructuras de Lewis a la molécula de *ozono* (O₃), encontrándose dos posibilidades:



Las longitudes de los dos enlaces, medidas experimentalmente, son iguales, de 1,28 Å, intermedias entre un enlace sencillo y otro doble. Se considera que la distribución de electrones es una combinación o *híbrido de resonancia* de ambas (cada una, sin existencia real, recibe el nombre de “forma canónica”) y se indica con esa doble flecha.

Otro ejemplo típico de resonancia es la que se da en la molécula de benceno (C₆H₆). Se sabe experimentalmente que todos los ángulos de enlace son de 120°, lo cual sugiere una hibridación sp² para los C, y que las distancias de enlace C-C son iguales a 1,39 Å, intermedias entre la correspondiente a un enlace sencillo C-C (1,54 Å) y la correspondiente a un doble enlace C=C (1,34 Å). Según la TEV, la geometría de la molécula de benceno se explica por la existencia de un enlace localizado σ (Csp²-Csp²) entre cada par de C contiguos y tres enlaces π deslocalizados, además de seis enlaces localizados σ (Csp²-H1s):



4.4. Teoría de Orbitales Moleculares (TOM)

La estructura molecular (geometría) se explica bien con la TEV, que incluye la teoría de hibridación de orbitales atómicos, pero no resuelve algunos problemas sobre el enlace covalente, como la interpretación de las propiedades magnéticas de algunas moléculas. Según la TEV, las moléculas presentarían siempre los electrones apareados (orbitales atómicos llenos o vacíos). Sin embargo, por ejemplo, el O_2 es paramagnético (presenta débil atracción en un campo magnético), lo que implica que debe tener electrones desapareados (orbitales semillenos), y no diamagnético (en cuyo caso no presentaría atracción en un campo magnético porque tendría todos los electrones apareados). Precisamente uno de los mayores éxitos que tuvo la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) fue la justificación del paramagnetismo de esta molécula. Además, la TOM predice si se formará o no enlace y aporta información sobre la energía de enlace, que es una cuestión de gran interés.

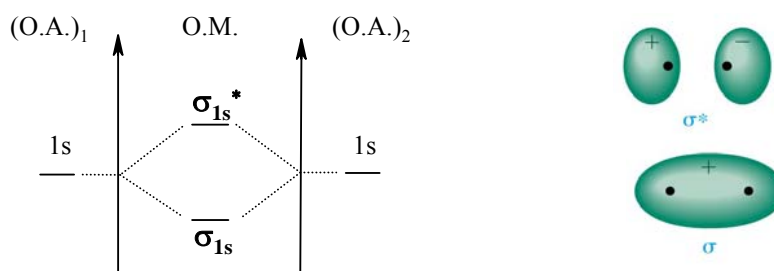
Un orbital molecular es el espacio en el que es más probable encontrar un electrón de energía específica, en la proximidad de dos o más núcleos que se encuentran enlazados según la TOM. Los orbitales atómicos de los átomos enlazados son reemplazados por un conjunto de nuevos niveles energéticos moleculares.

Los orbitales moleculares pueden ser:

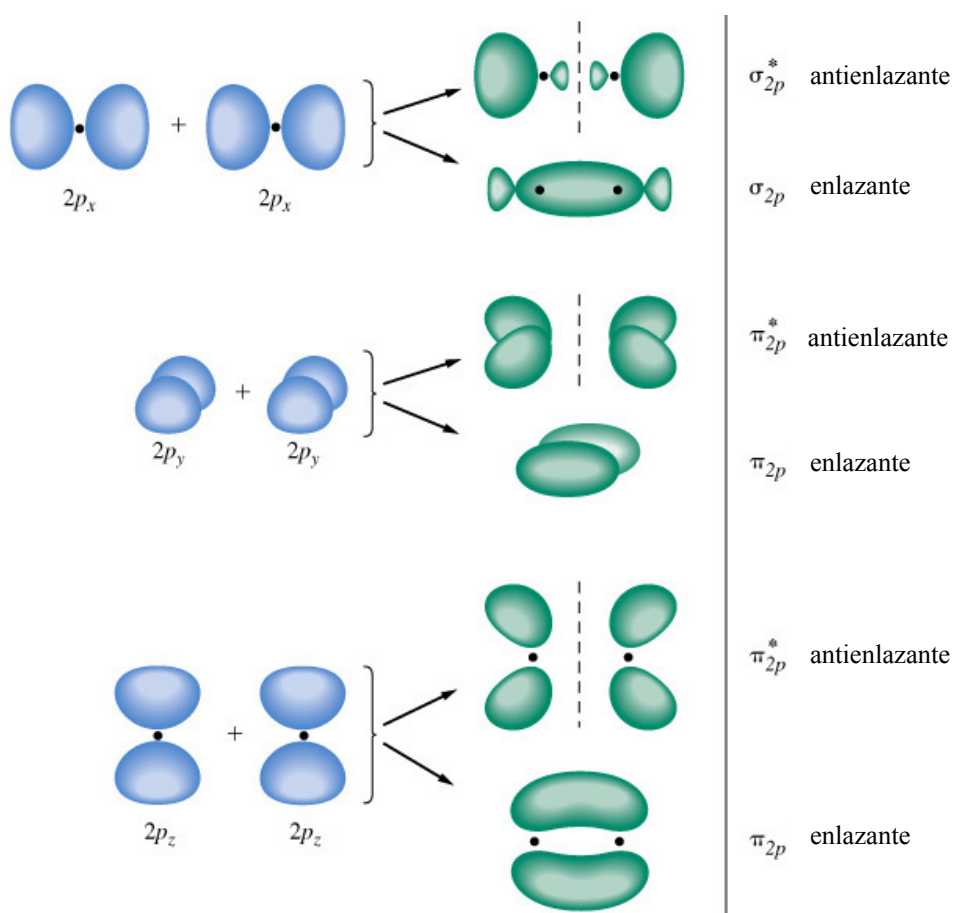
- **Enlazantes**, si tienen menor energía que los orbitales atómicos que los forman, en cuyo caso tienden a estabilizar el enlace.
- **No enlazantes**, si presentan la misma energía que los orbitales atómicos.
- **Antienlazantes**, si tienen mayor energía que los orbitales atómicos, en cuyo caso tienden a desestabilizar el enlace.

Los orbitales atómicos deben tener simetría adecuada para formar orbitales moleculares. Los orbitales moleculares se forman de manera similar a los orbitales híbridos citados en la TEV pero, a diferencia de estos, los orbitales atómicos que se combinan pertenecen a distintos átomos (no al mismo, como en la hibridación). Desde el punto de vista fisicomatemático, ambos tipos de orbitales (híbridos y moleculares) son combinaciones lineales de funciones de onda asociadas a orbitales atómicos. Así, por ejemplo, cuando se combinan orbitales atómicos 1s de dos átomos

iguales, se tienen nuevos niveles de energía:

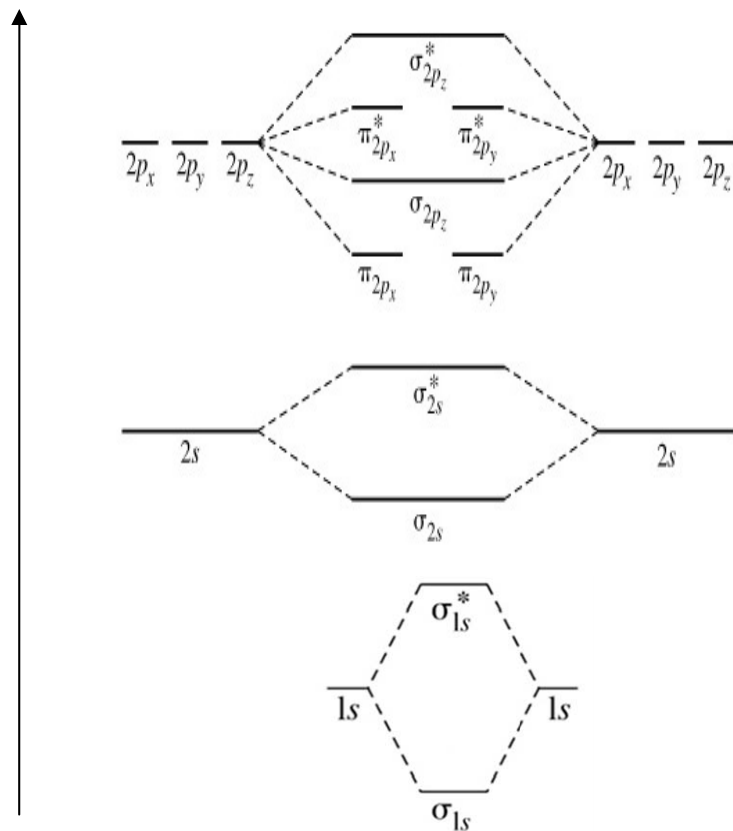


En el caso de los orbitales atómicos p, forman los orbitales moleculares:

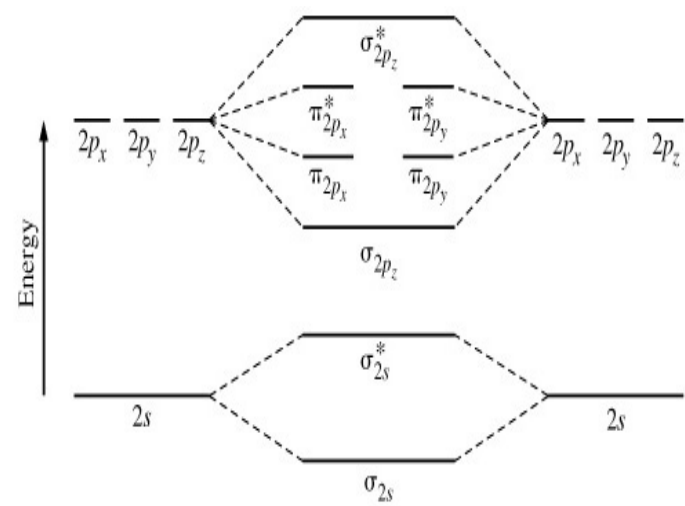


Los valores relativos de energía de los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas homonucleares más sencillas (formadas por dos átomos de elementos del primero o segundo período del sistema periódico), H_2 , He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 y N_2 , son:

Energía



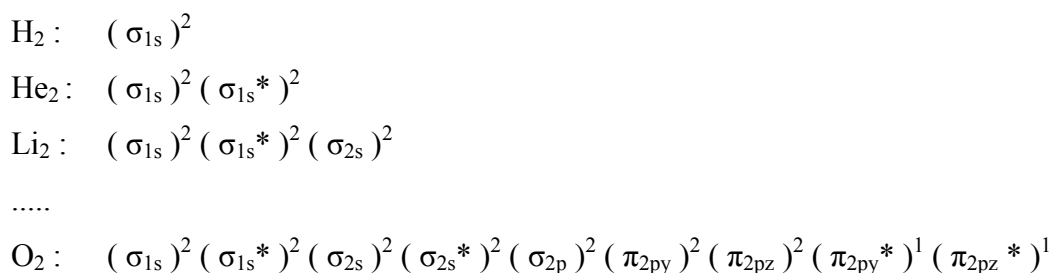
Esta disposición de orbitales moleculares es válida para las moléculas Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 y N_2 . El orden de energía de los orbitales σ_{2p} y π_{2p} es el contrario al caso habitual, debido a interacciones complejas entre orbitales atómicos $2s$ y $2p$ por el pequeño tamaño de estas moléculas. En las moléculas O_2 , F_2 , y Ne_2 la energía del nivel σ_{2p} es menor que la de los niveles π_{2p} , quedando:



Las reglas de llenado de los orbitales moleculares por los electrones son las mismas que para los orbitales atómicos:

- 1.- Se ocupan los orbitales moleculares de menor energía (principio de mínima energía).
- 2.- En cada orbital molecular solo puede haber dos electrones (principio de exclusión de Pauli).
- 3.- Los orbitales moleculares de igual energía (degenerados) se ocupan por un solo electrón cada uno antes de completarse con otro de espín contrario (principio de máxima multiplicidad de Hund).

De esta manera, se pueden obtener las configuraciones de las moléculas:



El orden de enlace o número de enlaces covalentes entre dos átomos se obtiene:

$$\text{Orden enlace} = [\text{n}^\circ \text{ electr. en O.M. enlazantes} - \text{n}^\circ \text{ electr. en O.M. antienlazantes}] / 2$$

A mayor orden de enlace para un determinado par de átomos, mayor es la energía del enlace (hace falta más energía para romperlo) y menor es la distancia de enlace.

El paramagnetismo se produce al existir orbitales semiocupados.

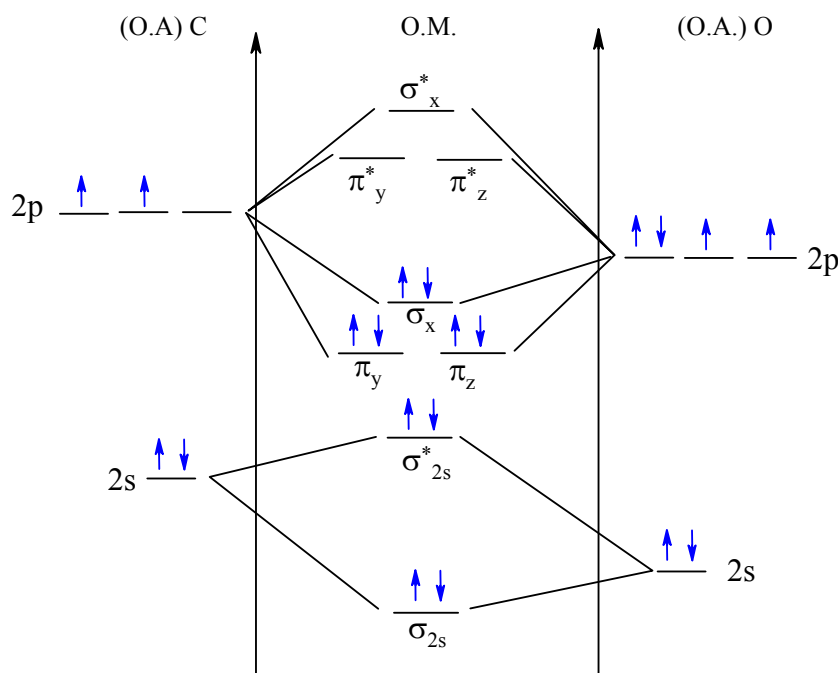
Para las moléculas homonucleares sencillas estudiadas, la TOM, según se ha analizado, ofrece las siguientes características:

Molécula:	H ₂	He ₂	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
¿Paramagnetismo?:	no		no		sí	no	no	sí	no	
Orden de enlace:	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0

Las moléculas que presentan orden de enlace 0 no se han observado en la práctica, no habiéndose determinado por lo tanto si son paramagnéticas. Otras como el Li₂ o C₂ no son usuales, pero se

han detectado a altas temperaturas.

Para moléculas diatómicas heteronucleares sencillas (formadas con los mismos átomos que las moléculas analizadas) el comportamiento es similar al anterior. Así, para el CO, la TOM justifica un orden de enlace 3, por una distribución de orbitales:



De forma similar, se puede hacer la distribución de electrones de las especies CN^- y CN^+ . Según la TOM, los órdenes de enlace serán:

$$\text{O.E. (CN)} = 2,5 \qquad \text{O.E. (CN}^-) = 3 \qquad \text{O.E. (CN}^+) = 2$$

Así, cabe pensar que el orden de estabilidad de estas especies es: $\text{CN}^- > \text{CN} > \text{CN}^+$; de la misma manera, la longitud de enlace crecerá en el sentido: $\text{CN}^- < \text{CN} < \text{CN}^+$. Además, según la TOM, el CN será paramagnético (tiene un electrón desapareado) y las otras dos especies serán diamagnéticas (tienen todos los electrones apareados).

5. POLARIDAD DE ENLACE Y POLARIDAD MOLECULAR

Normalmente un par de electrones enlazante no es compartido igualmente por los dos átomos que lo poseen. La atracción de los electrones compartidos se mide por la electronegatividad, o

tendencia relativa que muestran los átomos entrelazados para atraer electrones hacia sí. Esta magnitud está relacionada con la energía de ionización y la afinidad electrónica, por lo que aumenta, considerando el sistema periódico, hacia la derecha en un período y hacia arriba en un grupo.

Pauling estableció una escala de electronegatividades empleando valores de energías de enlace, asignando el valor más alto al F (4,0) y el más bajo al Fr (0,7). Por ejemplo, considerando la energía de los enlaces H-H y Cl-Cl, estimaba la energía del enlace Cl-H si fuera solo covalente, como promedio de los dos, y la comparaba con la real (además de enlace covalente hay *participación de enlace* iónico). La diferencia entre los dos valores sería mayor cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades de los dos elementos. De forma análoga, procedió para otros enlaces (H-F, H-Br, H-I, etc.).

Un enlace covalente es polar si los átomos unidos tienen diferente electronegatividad y no polar si atraen por igual el par de electrones compartido.

Un dipolo eléctrico es un par de cargas de igual magnitud y distinto signo, separadas una distancia. Se describe cuantitativamente por su momento dipolar, que se define como el producto de la carga que hay sobre cada extremo por la distancia entre cargas. En Química, la carga parcial se suele expresar como δ . Así, el momento dipolar, μ , de un enlace covalente es una magnitud vectorial:



En cuanto a las unidades adecuadas para momentos dipolares tan pequeños como son los de los enlaces químicos, se definen 4,8 D (debyes) como el momento dipolar de dos cargas de igual valor (una positiva y otra negativa), la del electrón, separadas una distancia de 1 Å (10^{-10} m, valor representativo de la distancia entre los átomos de un enlace). Como la carga del electrón es $1,6 \cdot 10^{-19}$ C, 1 D equivale a $3,33 \cdot 10^{-30}$ C · m.

En la molécula de $\text{H}^{\delta+}-\delta-\text{Cl}$, experimentalmente se sabe que $\mu = 1,03$ D y que la distancia de enlace es 1,27 Å. Si el par de electrones compartido perteneciera solo al Cl (más electronegativo

que el H), el momento dipolar sería:

$$\mu (\text{H}^+ - \text{Cl}^-) = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} / \text{D}} = 6,1 \text{ D}$$

Así, el porcentaje (μ observado / μ 100 % iónico) \cdot 100, que en este caso es 17 %, se puede considerar como el porcentaje de carácter iónico. Si el enlace fuera no polar, habría una compartición equitativa de electrones y el momento dipolar sería nulo.

Algunos ejemplos numéricos del carácter iónico son:

<u>Especie</u>	<u>Carácter iónico</u>	<u>Δ electronegatividad (escala Pauling)</u>
Cl - Cl	0 %	0,0
Cl - F	20 %	1,0
Cl - H	17 %	0,9

Si se enlazan dos átomos con diferencia de electronegatividades muy grande, el enlace se clasifica mejor como iónico, que se consideraría así como un caso extremo del enlace covalente. Si la diferencia de electronegatividad en la escala de Pauling es mayor que 1,7, el carácter del enlace es preferentemente iónico.

El momento dipolar de una molécula formada por varios enlaces es la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces. Así, en algunos casos sencillos, la existencia o no de momento dipolar en la molécula puede dar idea de la estructura molecular, dado que moléculas con enlaces polares pueden ser apolares por su geometría:

Molécula:	H ₂ O	NH ₃	CO ₂	BF ₃
μ (D):	1,84	1,48	0,0	0,0
Geometría:	angular	piramidal	lineal	triangular

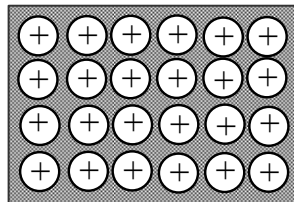
Para la determinación experimental de momentos dipolares de moléculas, se suele situar la sustancia entre las placas de un condensador y se carga. Las moléculas apolares se orientan al

azar. Por el contrario, las moléculas polares tienden a orientarse con sus extremos positivos apuntando hacia la placa negativa. Este alineamiento permite que las placas acepten una carga eléctrica mayor. Cuanto mayor es el momento dipolar, mayor es la carga que pueden acumular las placas, es decir, mayor se hace la capacidad del condensador.

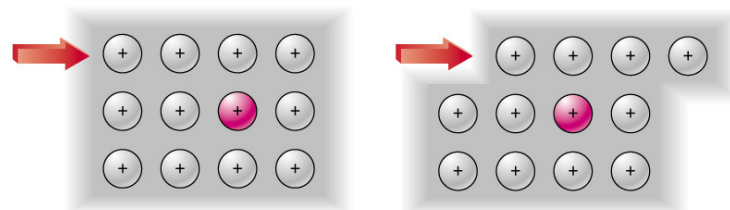
6. ENLACE METÁLICO

Los metales presentan una serie de propiedades que les diferencian mucho del resto de los elementos del sistema periódico. Por ejemplo, tienen una elevada conductividad térmica y eléctrica, así como alta ductilidad y maleabilidad. Son elementos con muy pocos electrones de valencia y, sin embargo, el enlace entre sus átomos suele ser fuerte.

El enlace metálico se da cuando se unen entre sí átomos electropositivos o metales (sodio, hierro, cobre, etc.). El modelo más sencillo para describir el enlace metálico supone que cada átomo del metal comparte parte de sus electrones más externos con el resto de átomos. Se forma así una red de cationes rodeada de una nube de electrones que se pueden mover libremente. El enlace metálico, desde este punto de vista, resulta de la atracción entre los cationes del metal y la nube de electrones circundante.

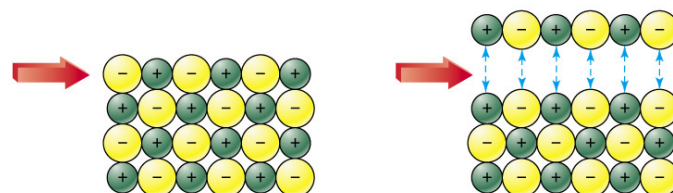


Esta teoría permite explicar algunas de las propiedades de los metales. Así, por ejemplo, la conductividad eléctrica se justifica por la facilidad de movimiento de los electrones compartidos. La facilidad de deformación de los metales, en una imagen sencilla, se debe a que en un cristal metálico se puede desplazar un plano de átomos sobre otro sin que haya fuertes fuerzas de repulsión que se opongan, a diferencia de lo que ocurre, por ejemplo, en sustancias iónicas:



(a) Metal

QUÍMICA I



(b) Ionic crystal

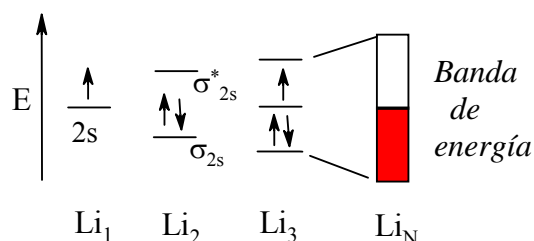
QUÍMICO

a) Metal

b) Cristal iónico

Block, en 1928, formuló la conocida como teoría de bandas de los sólidos, que explica de forma más completa el enlace metálico. Se analizará esta teoría, de forma simplificada, como una generalización de la TOM a partir del ejemplo del metal litio.

Dos átomos de litio (de configuración $1s^2 2s^1$) originan, al unirse y formar una molécula, dos orbitales moleculares σ_{1s} (uno enlazante y otro antienlazante) y otros dos σ_{2s} . De la misma manera, si se unen tres átomos de litio por enlace covalente, se formarán tres orbitales moleculares σ_{1s} y otros tres σ_{2s} . Así, cuando se unan por enlace covalente N (del orden de 10^{23}) átomos de litio, se formarán N orbitales moleculares σ_{1s} y N orbitales moleculares σ_{2s} . Al tratarse de una gran cantidad de orbitales, las diferencias de energía entre los diferentes orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes se hacen muy pequeñas, siendo tan próximos que se pueden considerar esencialmente distribuciones continuas de orbitales (o bandas de energía):



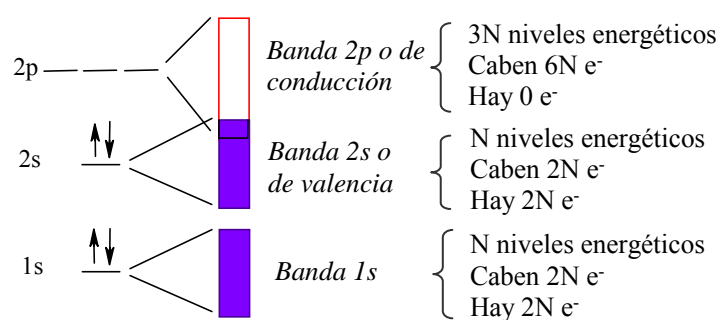
Cada banda de energía de un metal consta de N niveles de energía. Si el número de electrones de la banda es el máximo permitido ($2N$) se dice que está totalmente ocupada; si es inferior, como en el caso del litio, se dice que está parcialmente ocupada o semillena, y si no tiene electrones se dice que está vacía.

La banda ocupada de mayor energía se denomina de valencia y a la banda por encima de ella (vacía o semillena) se denomina de conducción. Banda prohibida es la región entre bandas de energía que no contiene estados energéticos permitidos para los electrones.

En la banda de conducción del litio y otros metales alcalinos los electrones pueden desplazarse fácilmente de unos niveles a otros con un aporte mínimo de energía (la propia energía térmica del material es suficiente para provocar este desplazamiento). Son los electrones "deslocalizados" por todo el metal.

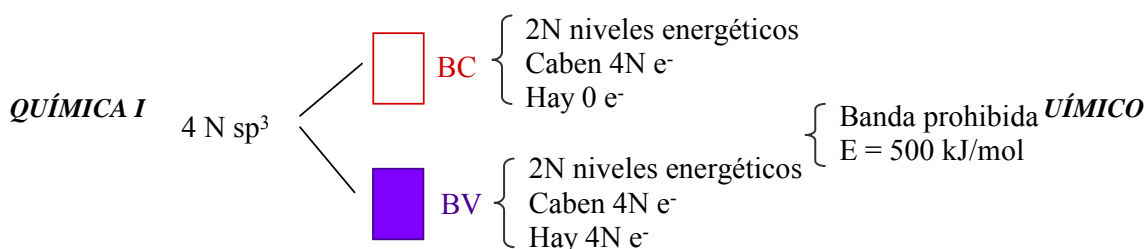
La separación entre las bandas de valencia y de conducción depende de las diferencias energéticas de los orbitales atómicos y de la distancia entre átomos en el sólido.

En los alcalinotérreos, por estar todas las bandas llenas, se podría suponer a primera vista que no son conductores eléctricos. Se explica su alta conductividad por la superposición de la banda de conducción y la banda de valencia. Así, en el caso del berilio, que tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^0$, las bandas de energía son:

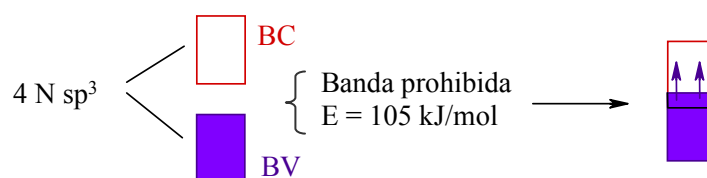


En general, según los elementos conduzcan o no la corriente eléctrica se clasifican en:

- **Conductores.** Ejemplos: Li, Be, Mg... Generalmente la banda de conducción está semillena o está vacía pero solapa con la de valencia, permitiendo el tránsito de electrones.
- **Aislantes.** Ejemplo: diamante. Las bandas de valencia y conducción están llenas y separadas por una gran banda de energía. En el diamante, cada átomo de carbono, con hibridación sp^3 , está unido a otros 4 átomos de carbono, dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Por lo tanto, todos ellos muestran hibridación sp^3 . Todos los electrones están localizados en los enlaces covalentes y no circula la corriente:



- **Semiconductores.** Ejemplos: Si, Ge... El silicio tiene una estructura tetraédrica similar a la del diamante y presenta bandas de energía análogas. La diferencia de energía entre la banda de valencia llena y la de conducción vacía es pequeña, por lo que algunos electrones pueden pasar a la banda de conducción y, a medida que aumenta la temperatura, aumenta la conductividad eléctrica. En el caso del silicio la disposición de bandas es:



7. FUERZAS INTERMOLECULARES

Hasta aquí se han analizado las fuerzas que hacen que los átomos se unan para formar moléculas discretas o macromoléculas, iones de distinto signo se agrupen para formar sales, o átomos de elementos electropositivos formen sólidos metálicos. Pero, llegados a este punto cabe preguntarse: ¿Qué tipo de fuerzas hacen que se unan entre sí las moléculas de un elemento o de un compuesto para formar líquidos o sólidos? Por ejemplo, el azufre (sólido en condiciones normales) está formado por moléculas S_8 , el agua por moléculas H_2O , e incluso los gases nobles (formados por átomos independientes) a temperaturas bajas pueden licuar.

A ese tipo de fuerzas se las denomina intermoleculares o de corto alcance y, en general son más débiles que el enlace covalente, iónico o metálico. La intensidad de las fuerzas intermoleculares a una temperatura dada determina, por ejemplo, en los compuestos moleculares (formados por moléculas) si la sustancia es gas, líquido o sólido en esas condiciones. Así, en condiciones ambientales (unos $20\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm) los halógenos están formados por moléculas diatómicas en fase:

F_2 – gas Cl_2 – gas Br_2 – líquido I_2 – sólido

Hay tres tipos principales de fuerzas intermoleculares:

- dipolo-dipolo
- dispersión o de London
- enlace de hidrógeno

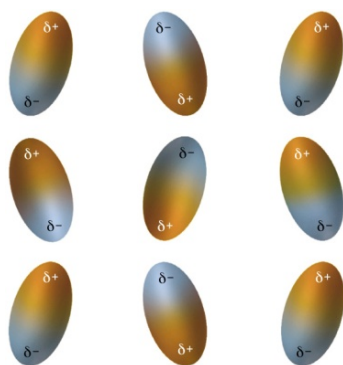
En general la energía potencial, en función de la distancia r entre los centros de las partículas, es del tipo:

$$U = - (K_1 / r^6) + (K_2 / r^{12})$$

Donde el primer término recoge la atracción (de tipo electrostático) y el segundo la repulsión que se produce a cortas distancias (por repulsión de las nubes electrónicas). Como en casos analizados anteriormente, a una distancia determinada se presenta una energía potencial mínima.

Fuerzas dipolo – dipolo

En moléculas polares (con dipolos permanentes) los dipolos se atraen electrostáticamente (extremos positivos de unos atraen a extremos negativos de otros y así sucesivamente):



Para un tamaño molecular similar, al aumentar la polaridad de la molécula las uniones son más fuertes, aumentando con ello los puntos de fusión y ebullición, como se observa con los siguientes datos:

Sustancia:

Silano

Fosfina

Fórmula:

SiH₄

PH₃

QUÍMICA I

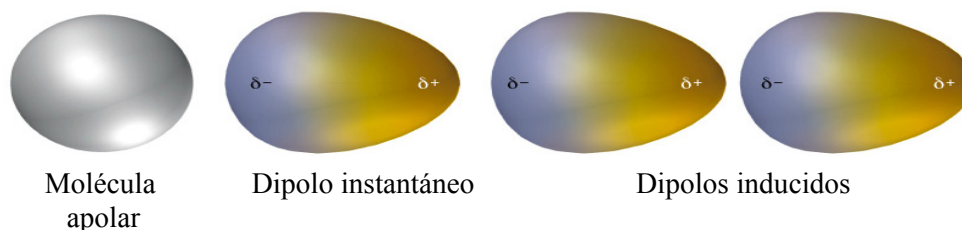
- 2 -

ENLACE QUÍMICO

Peso molecular (g/mol):	32,1	34,0
Geometría:	Tetraédrica	Piramidal
Momento dipolar, μ (D):	0,00	0,55
T ebullición normal (°C):	-111	-88
T fusión normal (°C):	-185	-134

Fuerzas de dispersión o de London

Son en general las más débiles aunque, por ejemplo, para el azufre (S_8) son suficientemente intensas como para hacer que sea sólido, con un punto de fusión normal de $119\text{ }^\circ\text{C}$. Explican, por ejemplo, la licuación de los átomos de los gases nobles y moléculas apolares. Se deben a los dipolos instantáneos que se producen por la movilidad electrónica, dado que en un instante puede haber un desplazamiento ligero de la nube electrónica con respecto al núcleo (positivo). Estos dipolos instantáneos inducen dipolos en otros átomos o moléculas que interactúan con los anteriores.



La intensidad de estas interacciones depende del tamaño y de la forma molecular, aumentando en general con el tamaño, como se observa en el ejemplo:

Sustancia:	metano	etano	propano
T ebullición normal:	$-162\text{ }^\circ\text{C}$	$-89\text{ }^\circ\text{C}$	$-42\text{ }^\circ\text{C}$

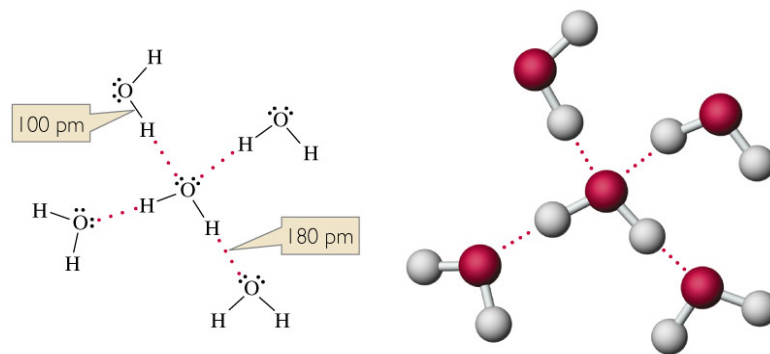
La facilidad con la que pueden producirse dipolos instantáneos e inducidos en una molécula se mide por su polarizabilidad, α , que suele aumentar con el tamaño de la molécula.

Enlace de hidrógeno

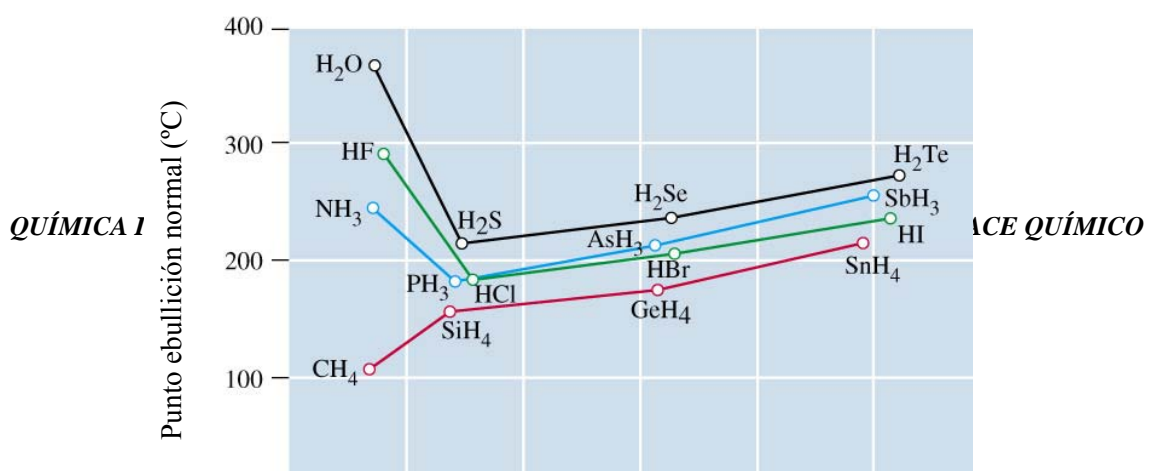
Conocido también como puente de hidrógeno, es una interacción intermolecular de mayor

intensidad que las de dipolo-dipolo o de London pero, así como estas se dan en todo tipo de sustancias (independientemente de que haya otras interacciones presentes de mayor intensidad), las de enlace de hidrógeno solo se dan en moléculas en las que un átomo de H está unido por enlace covalente a un átomo muy electronegativo y pequeño (F, O o N), que atrae fuertemente el electrón del H. El átomo de H se queda con una densidad electrónica muy pequeña, pudiendo actuar de puente al atraer otro átomo electronegativo que pertenece a otra molécula. La interacción es tanto más intensa cuanto más localizados se encuentren los pares solitarios del átomo electronegativo; por eso, con átomos más voluminosos, como Cl o S, la interacción es mucho menor.

En el agua, además de fuerzas dipolo - dipolo y de London, hay enlaces de hidrógeno:

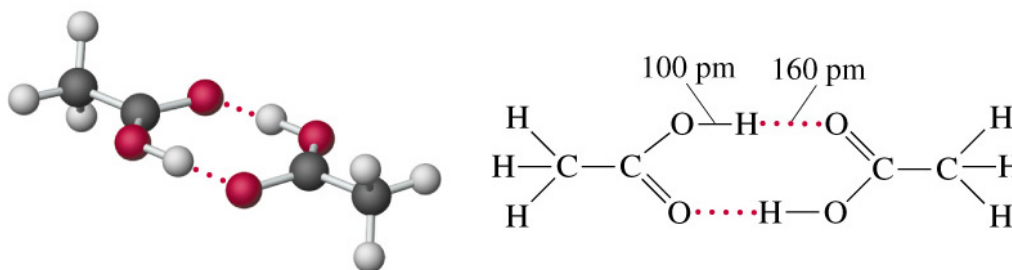


Se justifica así que el agua sea líquida en condiciones ambientales y no un gas como se deduciría del comportamiento de los hidruros de elementos similares. En los hidruros del grupo IV del sistema periódico, que son moléculas apolares, disminuye el punto de ebullición al hacerlo el tamaño molecular y por ello las fuerzas de London. En los del grupo VI, los puntos de ebullición son más elevados por el carácter polar de las moléculas, que origina contribuciones dipolo - dipolo. No obstante, la mayor contribución neta a las fuerzas moleculares en este caso es debida a fuerzas de London (disminuye el punto de ebullición con el tamaño molecular). En el agua, el punto de ebullición es “anormalmente” alto por la contribución adicional del enlace de hidrógeno, que es una fuerza intermolecular intensa.



A pesar de ser el líquido más común de la Tierra, el agua tiene una serie de propiedades sorprendentes, que la diferencian de la mayor parte de los líquidos. Aparte de su “elevado” punto de ebullición, la densidad del agua sólida (hielo) es menor que la del agua líquida, gracias a lo cual el hielo flota en el agua. Se debe a que en el hielo, cada molécula de agua está unida a otras próximas, dejando huecos. Cuando el hielo funde, algunas moléculas, al aumentar su movilidad, se pueden colocar dentro de los huecos, aumentando la densidad. Si se sigue calentando por encima del punto de fusión, la densidad del agua líquida sigue aumentando, alcanzando su máximo valor a 4 °C. Por encima de este valor el agua tiene un comportamiento normal: al aumentar la temperatura disminuye la densidad, dado que predomina la dispersión de partículas (al aumentar su movilidad) frente a la ocupación de huecos. Así pues, sin el enlace de hidrógeno, por ejemplo, los lagos se congelarían de abajo hacia arriba y los animales y plantas acuáticas morirían.

Otro ejemplo de enlace de hidrógeno explica que los ácidos carboxílicos son dímeros estables incluso en fase gas, por formación de dos enlaces de hidrógeno entre dos moléculas de ácido, como se ve en la figura:



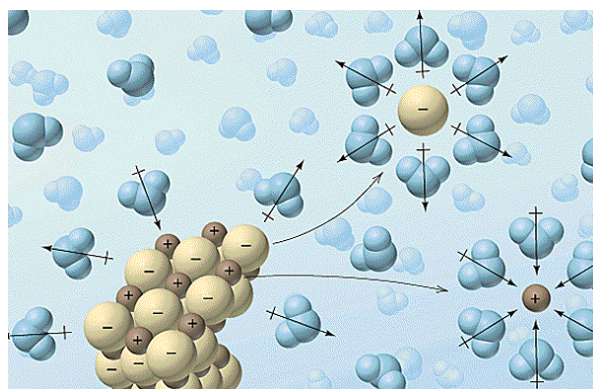
El enlace de hidrógeno, además de intermolecular puede ser intramolecular (entre átomos de una

misma molécula). Así, para el orto-hidroxibenzaldehído, que presenta enlace intramolecular, los puntos de fusión y ebullición son menores que en el meta- o para-hidroxibenzaldehído, donde los enlaces de hidrógeno son intermoleculares.

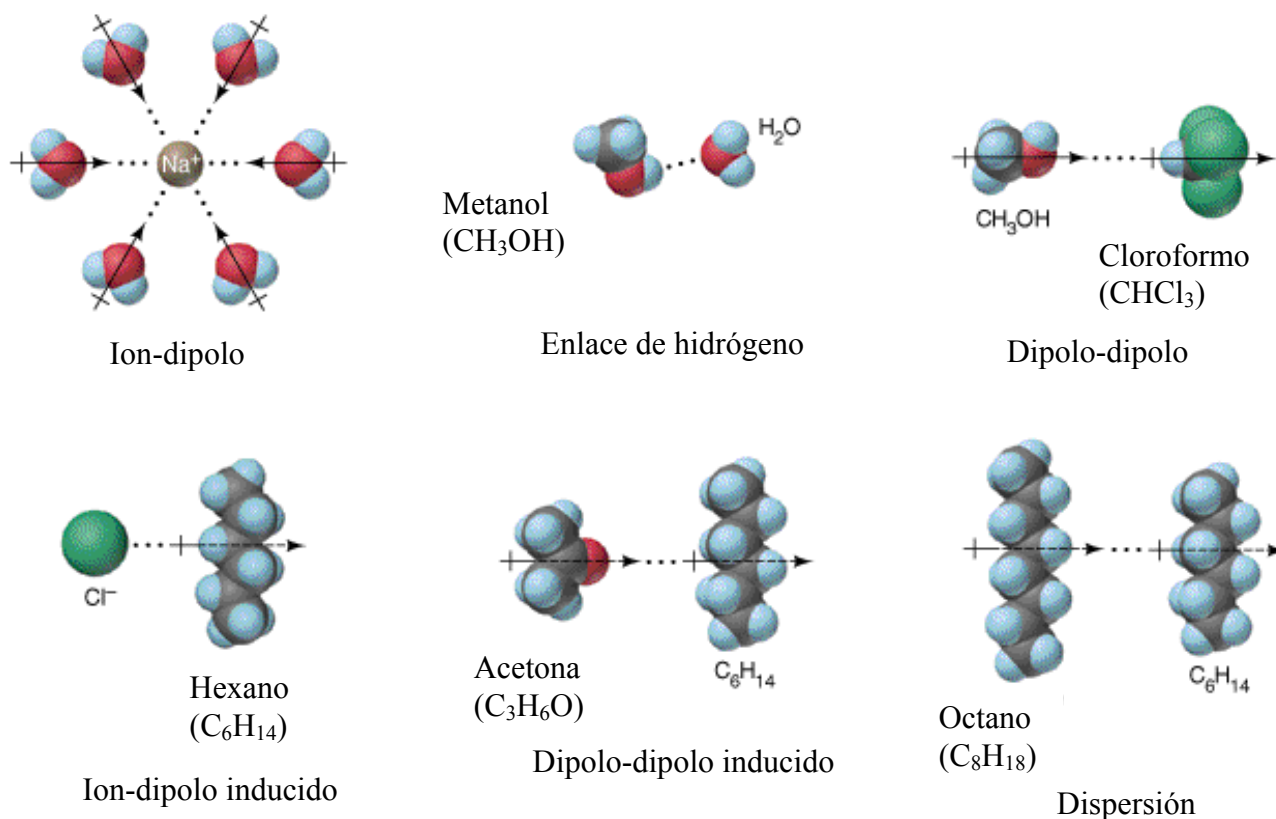
Como ejemplo de su importancia, se indica que los puentes de hidrógeno son los mayores responsables del reconocimiento molecular entre las diferentes bases de las hebras que forman la doble hélice del ADN. Esto permite que la información contenida en el ADN (la secuencia de bases) se pueda proteger y transmitir (copiar fielmente), lo que hace posible la existencia de la herencia genética.

Otras fuerzas intermoleculares

En la materia existen también combinaciones de las interacciones analizadas hasta ahora. Así, por ejemplo, cuando se disuelve el NaCl en agua hay interacciones del tipo ion-dipolo entre iones y moléculas polares:



También puede existir cierta interacción entre una molécula polar y otra apolar: el extremo positivo de la molécula polar atrae los electrones de la molécula apolar, produciéndose una pequeña separación de carga que da lugar a un dipolo inducido. Este y otros ejemplos de fuerzas intermoleculares se resumen en la siguiente figura:



A veces se utiliza el término de fuerzas de Van de Waals como sinónimo de la totalidad de las fuerzas intermoleculares. En todo caso, el término incluye las fuerzas dipolo permanente-dipolo permanente (fuerzas de Keesom), dipolo permanente-dipolo inducido (fuerzas de Debye) y las dipolo inducido instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London).

8. RELACIÓN ENTRE ENLACE Y PROPIEDADES DE LOS SÓLIDOS

En función del tipo de enlace que une sus partículas, se explican una serie de propiedades en las distintas clases de sólidos, según se recoge de forma esquemática en la tabla siguiente:

Clase sólido	Partículas	Tipo enlace	Propiedades	Ejemplos
IÓNICO	iones	iónico (fuerte)	- Altos puntos de fusión y ebullición - Duros y quebradizos - No conductores	NaCl, CaF ₂ , MgCO ₃ , MgO, (NH ₄) ₂ SO ₄

			eléctricos (sí si están fundidos)	
COVALENTE	átomos	covalente (fuerte)	- Altos puntos de fusión y ebullición - Muy duros - No conductores	C (diamante), SiC, SiO ₂
METÁLICO	cationes y nube de electrones	metálico (variable)	- Puntos de fusión y ebullición variables - Dureza variable - Conductores - Fácilmente deformables - Brillo característico	Fe, Hg, Ag, W, aleaciones
MOLECULAR	moléculas o átomos	Van der Waals (débil)	- Bajos puntos de fusión y ebullición - Volátiles - No conductores - Blandos	S ₈ , NH ₃ , CH ₄ , Xe, H ₂ O

Sólidos iónicos

En este tipo de sólidos, cationes y aniones están unidos por fuerzas electrostáticas fuertes, por lo que tienen, en general, altos puntos de fusión y ebullición, así como elevados calores de vaporización y fusión. Son duros, dado que es difícil distorsionar el cristal por penetración, pero quebradizos (frágiles) porque con una fuerza suficiente se rompen en la dirección de ciertos planos de partículas. En unos planos es difícil el desplazamiento de iones y en otros no tanto, como se vio anteriormente.

Son aislantes eléctricos, dado que no hay libertad de movimiento de los iones, pero en estado fundido, sin embargo, son conductores.

Algunos ejemplos:

	T fusión normal	T ebullición normal
NaCl	801 °C	1413 °C
MgO	2852 °C	3600 °C (material refractario)

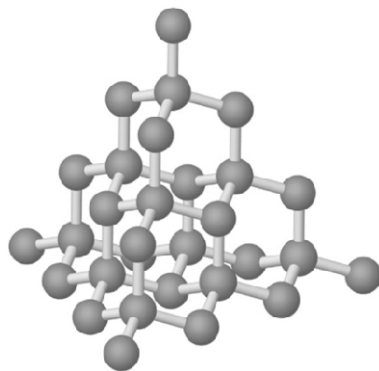
La estructura del cloruro sódico se mostró en un epígrafe anterior.

Sólidos covalentes

Los sólidos covalentes están formados por átomos, que se unen entre sí formando moléculas gigantes o macromoléculas, no moléculas discretas. Son aislantes eléctricos porque no existe libertad de movimiento ni de iones ni de electrones. Son duros, de elevados puntos de fusión y ebullición. Algunos ejemplos:

	T fusión normal	T ebullición normal
C (diamante)	3550 °C	4827 °C
SiO ₂ (cuarzo)	1610 °C	2230 °C

La estructura del diamante es del tipo:



Sólidos moleculares

En este caso, un conjunto de moléculas (o átomos si se trata de gases nobles, que a muy baja temperatura pueden estar como sólidos) están unidas por fuerzas de tipo Van der Waals (débiles en relación con las mencionadas anteriormente). Presentan en general bajos puntos de fusión y ebullición, son blandos (las moléculas se deslizan entre sí con facilidad), fácilmente deformables y no conducen la electricidad.

Algunos ejemplos:

	T fusión normal (°C)	T ebullición normal (°C)
S ₈ (rómbo)	113	445
H ₂ O	0	100
NH ₃	-78	-32

CH ₄	-182	-164
Xe	-112	-107

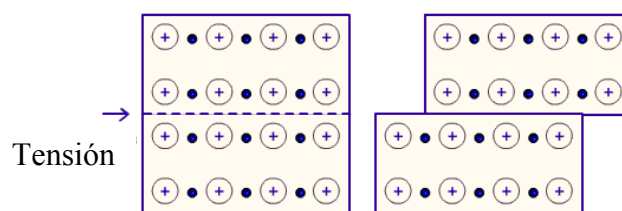
Como puede observarse, los tres últimos son gases en condiciones normales, no sólidos.

Sólidos metálicos

El punto de fusión varía mucho de unos sólidos metálicos a otros, dado que algunos tienen por ejemplo, importante participación de enlace covalente y además, ceden a la “nube” electrónica distinto número de electrones. Tienen alta conductividad eléctrica, por la fácil movilidad de electrones. Se justifica así también la alta conductividad térmica que poseen. La transferencia de energía calorífica en un material es el resultado de colisiones de partículas que se mueven más rápidamente (en la parte más caliente del material) con las partículas más lentas (de la parte más fría). Como consecuencia de las colisiones, las partículas más lentas son aceleradas, con lo que la temperatura de esa parte del material aumenta (por incremento de la energía cinética media, como se verá en la asignatura de Termodinámica). Los electrones, de masa mucho menor que los núcleos, se mueven a velocidad mucho mayor, por lo que pueden desplazarse rápidamente de una parte a otra del metal.

Poseen brillo característico, que a veces no es perceptible debido a capas superficiales de óxidos, sulfuros o carbonatos. La luz incidente hace que electrones poco retenidos en los átomos vibren con la misma frecuencia que la luz. Una carga eléctrica vibrante emite ondas electromagnéticas, que en este caso serán de la misma frecuencia que la incidente.

Son fácilmente deformables porque, al aplicar fuerza, los cationes del metal pueden desplazarse unos con respecto a otros sin tener que romper enlaces (los electrones del enlace son móviles), como se vio anteriormente. Así, también son dúctiles (se pueden estirar sin romper, formando incluso hilos) y maleables (se les puede dar forma):



La mayoría de los sólidos covalentes o iónicos no pueden deformarse de este modo: si se someten a tensiones para alterar su forma, se rompen.

Algunos ejemplos:

	T fusión normal	T ebullición normal
Cu	1083 °C	2567 °C
Hg	-39 °C	357 °C (líquido en condiciones normales)
K	63 °C	757 °C

9. PROBLEMAS PROPUESTOS

1.- Escribir la configuración electrónica de gas noble (por ejemplo, F: [He] 2s²2p⁵) e indicar el número de electrones desapareados de los átomos e iones: La, Fe, Tl, Cu, Po, K⁺, Ti³⁺, Cr³⁺, Se²⁻ y Cn²⁺.

2.- Calcular la energía reticular del fluoruro potásico, en kJ/mol, a partir de los siguientes datos (todos ellos en kJ/mol):

$$\Delta H_f^\circ(\text{KF}) = -563 \quad \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{K}) = 89 \quad \Delta H_{\text{dis}}^\circ(\text{F}_2) = 158 \quad \Delta H_{\text{ion}}^\circ(\text{K}) = 419 \quad \Delta H_{\text{af. el.}}^\circ(\text{F}) = -333$$

3.- Calcular la energía reticular de la fluorita (CaF₂), sabiendo que la distancia de equilibrio entre iones en el cristal es de 250 pm y conociendo los siguientes datos:

$$\text{Constante de Madelung : } A = 2,519$$

$$\text{Permitividad eléctrica del vacío : } \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\text{Carga del electrón: } e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{Coeficiente de Born: } n = 8$$

$$\text{Número de Avogadro: } N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

4.- Comprobar el valor obtenido en el anterior ejercicio con el que se obtiene a partir de las siguientes energías (en kJ/mol):

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaF}_2) = -1214$$

$$\Delta H_{\text{atomiz.}}^\circ(\text{Ca}) = 162,2$$

$$\Delta H_{\text{dis}}^\circ(\text{F}_2) = 158$$

$$\Delta H_{1^\circ \text{ E.I.}}^\circ(\text{Ca}) = 590$$

$$\Delta H_{2^\circ \text{ E.I.}}^\circ(\text{Ca}) = 1150$$

$$\Delta H_{\text{af. el.}}^\circ(\text{F}) = -348$$

5.- Suponiendo que existiese el cloruro de argón, ArCl, y que tuviera estructura tipo cloruro

sódico (Constante de Madelung $A = 1,748$), ¿cuál sería la energía reticular de este compuesto si se toma como distancia de equilibrio entre iones el valor de $3,46 \text{ \AA}$ y se considera el coeficiente de Born $n = 9$? ¿Cómo sería el proceso de formación de cloruro de argón, endotérmico o exotérmico?

Datos (en kJ/mol):

$$\Delta H_{1^{\circ} \text{ E.I.}}^{\circ} (\text{Ar}) = 1520$$

$$\Delta H_{\text{af.el.}}^{\circ} (\text{Cl}) = -364$$

$$\Delta H_{\text{dis}}^{\circ} (\text{Cl}_2) = 242$$

6.- Determinar la geometría y tipos de hibridación en los compuestos:



7.- La distancia internuclear en el CO es de $1,13 \text{ \AA}$ y su momento dipolar es $0,33 \text{ D}$. Calcular el porcentaje de carácter iónico del enlace.

Datos: carga del electrón $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

8.- Para las especies O_2^{2-} , O_2^- , O_2 , O_2^+ , y O_2^{2+} , determinar, según la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM), el orden de enlace, establecer si son o no paramagnéticas, y ordenarlas por distancia de enlace creciente.

9.- Razonar la posibilidad de existencia de las siguientes moléculas en fase gaseosa: Na_2 , Au_2 , Hg_2 , y Ne_2 , sabiendo que los números atómicos de los átomos correspondientes son, respectivamente: 11, 79, 80, y 10.

10.- Señalar qué fuerza hay que romper para fundir cloruro sódico, vaporizar agua, fundir oro y fundir azufre.



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

Tema 2

**INTRODUCCIÓN A LOS BALANCES
DE MATERIA**

ÍNDICE

1. *INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS*
2. *CONSERVACIÓN DE LA MATERIA*
3. *ECUACIONES QUÍMICAS*
4. *REACTIVO LIMITANTE, EXCESO DE REACTIVOS Y RENDIMIENTO DE UNA REACCIÓN QUÍMICA*
5. *RELACIONES DE VOLUMEN EN MEZCLAS DE GASES*
6. *LA RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE BALANCES DE MATERIA*
7. *GLOSARIO DE TÉRMINOS USADOS EN QUÍMICA SOBRE ESTEQUIOMETRÍA Y BALANCES DE MATERIA*
8. *PROBLEMAS RESUELTOS*
9. *PROBLEMAS PROPUESTOS*

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Este capítulo se ocupa de introducir los balances de materia que se establecen en los procesos químicos y fisicoquímicos. Son cálculos referidos a reactivos y productos, entradas y salidas en el sistema, que permiten, por ejemplo, calcular la masa de una sustancia que va a reaccionar con una cantidad determinada de otra, el volumen de un gas que va a desprenderse o las materias primas necesarias para obtener una cantidad de producto dada en un proceso químico.

Los balances de materia se encuentran entre los cálculos más importantes en Química e Ingeniería Química. Por su importancia, aparecen como una parte importante de problemas de cualquier tema de esta asignatura, de manera que puede aparecer una parte de balances en un problema de Termodinámica o de Equilibrios Ácido-Base.

Son cálculos basados en principios de conservación muy básicos, pero que no siempre resultan simples, por lo que es importante desarrollar metodologías correctas y eficaces para la resolución de estos problemas.

Los principales objetivos del tema son:

- Escribir y balancear ecuaciones de reacciones químicas, dados los reactivos.
- Identificar los reactivos limitantes y en exceso y comprender el concepto de rendimiento.
- Desarrollar en el alumno su capacidad para plantear, resolver e interpretar problemas numéricos sobre reacciones y sobre procesos químicos sencillos.

2. CONSERVACIÓN DE LA MATERIA.

Un *sistema* es un conjunto arbitrario de sustancias en condiciones bien determinadas, medibles y homogéneas de presión y temperatura. Un *proceso* se refiere a los cambios que tienen lugar dentro del sistema por efecto de la variación de la composición, presión, temperatura o del intercambio de materia o energía con el exterior del sistema. Dentro de un *sistema cerrado* la masa total permanece constante independientemente de los cambios físicos o químicos que puedan tener lugar. Esta afirmación se conoce como *el principio o*

ley de la conservación de la materia y es la base del llamado *balance de materia* de un proceso.

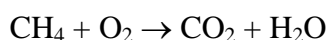
Por ejemplo, en el sistema formado por hidrógeno, oxígeno y agua sometido a un proceso de combustión en la vasija de un reactor, la masa total del sistema aislado no varía. La ecuación que expresa el proceso es: $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$. Si se suministra a la vasija el hidrógeno y el oxígeno y se retiran los productos, entonces las corrientes de entrada y salida deben incluirse en orden a aplicar el principio de la conservación de la materia o en el establecimiento de un balance de materia. **El principio de conservación puede extenderse y aplicarse a la masa de cada elemento químico del sistema.** Así, para el sistema de hidrógeno, oxígeno y agua sometido al proceso de combustión la masa de hidrógeno (en sus formas molecular y combinada en forma de agua) permanece constante a la entrada y a la salida. Lo mismo se cumple para el oxígeno.

Atención:

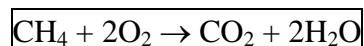
En un sentido más universal, el principio de conservación se aplica al contenido total de energía del sistema cerrado, y no a su masa, cuando se producen procesos de transmutación de los elementos, fisión y fusión, es decir, transformaciones de masa en energía. En estos procesos el principio de conservación de la masa del sistema se invalida, pero en los procesos industriales ordinarios, no nucleares, donde las variaciones de energía son pequeñas en relación con el contenido energético equivalente de la masa total del sistema, se acepta como riguroso.

3. ECUACIONES QUÍMICAS

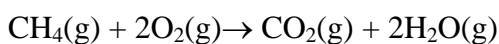
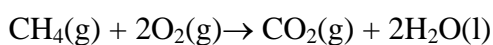
Una ecuación química es la representación abreviada de una reacción. A la izquierda se escriben las fórmulas de los reactivos (sustancias reaccionantes) y a la derecha las de los productos (sustancias resultantes de la reacción), separadas por una flecha o doble flecha. Por ejemplo, en la combustión del metano se produce dióxido de carbono y agua. La ecuación que representa esta reacción es:



Para que la ecuación cumpla con la ley de la conservación de la materia es imprescindible que esté ajustada (o balanceada), es decir, que haya el mismo número de átomos de cada elemento a ambos lados de la flecha. Se utilizan entonces coeficientes, que son números que se colocan delante de las fórmulas (se omite el coeficiente cuando es 1) e indican el número relativo de moléculas (o moles, según se indica más adelante). Así:



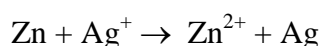
En muchos casos se hace necesario especificar el estado físico en que se encuentra cada sustancia en las condiciones de la reacción: sólido (s), líquido (l), gas (g), o disolución acuosa (ac). De este modo podría ser:



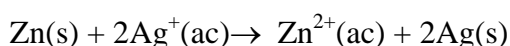
según las condiciones de presión y temperatura permitan que el agua producto sea líquida o vapor.

Si en la reacción intervienen iones hay que igualar, además, eléctricamente las cargas, para que se cumpla la **ley de la conservación de la carga: la suma algebraica de las cargas positivas y negativas ha de ser igual en ambos lados.**

Por ejemplo, la ecuación iónica



ha de escribirse



Por supuesto, es fundamental recordar que las ecuaciones ajustadas se deben interpretar a nivel molecular y molar. Es decir, en el caso de la combustión del metano a nivel molecular, 1 molécula de metano reacciona con 2 moléculas de oxígeno o, a nivel molar, 1 mol de metano reacciona con 2 moles de oxígeno. Para pasar a relaciones de masa hay que multiplicar por los pesos moleculares.

Ejemplo

1 mol de metano tiene una masa de $1 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 16$ g y 1 mol de oxígeno $2 \cdot 16 = 32$ g.

Por lo tanto reaccionan 16 g de metano con $2 \times 32 = 64$ g de oxígeno para dar 44 g de CO_2 y 36 g de H_2O .

4. REACTIVO LIMITANTE, EXCESO DE REACTIVOS Y RENDIMIENTO DE UNA REACCIÓN QUÍMICA.

Cuando se considera la aplicación en la práctica de las reacciones químicas, hay que recordar que existen limitaciones termodinámicas o de equilibrio que impiden que el proceso se lleve a cabo completamente, así como limitaciones cinéticas o de velocidad que impiden que la reacción tenga lugar en un plazo razonable de tiempo.

En la aplicación real en la industria y el laboratorio, las reacciones no se realizan utilizando para los reactivos las cantidades exactas que fija la estequiometría, sino que generalmente se añaden cantidades superiores de aquellos reactivos más baratos o, en su caso, más fáciles de separar. Este *exceso de reactivos* sirve para forzar el equilibrio de la reacción en el sentido deseado. El reactivo en menor proporción estequiométrica o *reactivo limitante* establecerá la cantidad máxima que se podrá obtener de los productos en la reacción.

El *rendimiento* se define como el cociente entre la cantidad realmente obtenida del producto en una reacción o proceso químico y la que se podría haber obtenido, como máximo, si la reacción hubiera sido completa (multiplicado todo ello por 100, para expresarlo como porcentaje). El rendimiento, utilizado a menudo como sinónimo de conversión o eficiencia, suele ser en la práctica inferior al 100% por los motivos señalados anteriormente.

5. RELACIONES DE VOLUMEN EN MEZCLAS DE GASES.

Medidas de laboratorio han mostrado que para todas las sustancias en *estado gaseoso ideal* **1 mol de materia en condiciones normales (760 mm Hg o 1 atmósfera y 0 °C o 273,15 K) ocupa un mismo volumen de 22,414 litros.** Se dice que el estado gaseoso ideal cumple la ecuación de los gases perfectos, $pV = nRT$, donde p es la presión en atmósferas, V es el volumen en litros, n son los moles de gas y T es la temperatura en grados Kelvin. R es la constante universal de los gases, y tiene un valor de 0,082 atm·L/mol·K.

En este curso se supone que la ecuación de los gases perfectos se cumple siempre para cualquier gas o mezcla de gases salvo indicación en contra, lo que permite **equiparar**

composición molar a composición en volumen a igual presión y temperatura en una mezcla de gases, habida cuenta de la proporcionalidad de moles a volumen dada por la ecuación.

6. LA RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE BALANCE DE MATERIA.

6.1. Introducción.

Con mucha simplificación y parcialidad se puede decir que un ingeniero es un resolvidor de problemas. Por ello resulta esencial en la formación de ingenieros intensificar y potenciar el hábito en su resolución. Los estudiantes aprenden a resolver problemas mediante la aplicación de leyes físicas y químicas, usando métodos y técnicas sencillas y un poco de sentido común. La práctica y perseverancia en la realización de muchos problemas desarrolla la destreza y experiencia necesarias para atacar y resolver otros con éxito.

Los problemas de balance de materia dentro de la Ingeniería Química no nuclear son aquellos en los que se pide determinar la masa de sustancias químicas que se mezclan, se separan en varias fases o corrientes, o se combinan o transforman en otras, manteniéndose invariantes los principios fundamentales de conservación:

- El primero es el principio de conservación de la materia, que establece que la masa total del sistema no varía. Este principio puede extenderse también al caso de la conservación de la masa de aquellas sustancias químicas que no sufren reacción química.
- El segundo principio es el de conservación de los elementos químicos que intervienen en el sistema y que se asocian en las diferentes moléculas o especies que constituyen las sustancias químicas.
- Finalmente, cuando en el sistema intervienen iones podemos añadir un tercer principio que sería el de electroneutralidad de cargas eléctricas o de igualdad de concentración de iones con cargas positivas y negativas.

6.2. Método.

En general, para abordar un problema de balance de materia se pueden seguir los pasos que se señalan a continuación:

<u>Paso 1.- Interpretar adecuadamente el enunciado del problema.</u>
--

Conviene leer el problema varias veces para comprenderlo y asimilarlo bien. Tratar de identificar qué datos son conocidos y cuáles desconocidos. Si existe una o más reacciones químicas involucradas o, por el contrario, no hay ninguna. Si se conocen bien todas y cada una de las sustancias químicas que intervienen (elementos químicos y fórmulas de las moléculas) y qué cambios pueden sufrir en las condiciones a las que van a ser sometidas.

A veces, es necesario un cierto conocimiento químico. Así, si nos indican que se quema un carbón que contiene hidrógeno, además de carbono, es lógico pensar que el hidrógeno se transformará en agua que será vapor a la temperatura de la combustión. De la misma forma, podemos proponer que en toda combustión de una sustancia orgánica con aire suficiente todo el carbono se convierte en dióxido de carbono, todo el azufre en anhídrido sulfuroso (dióxido de azufre) y todo el nitrógeno en nitrógeno molecular. Sabemos, sin embargo, que también se forman CO y NO_x. Pero se considera a menudo despreciable la formación de esos óxidos, salvo que haya datos que permitan conocer o averiguar la proporción en la que se forman. Si el carbón contiene impurezas metálicas, como por ejemplo hierro, es lógico pensar que el hierro en la combustión se transformará en óxidos de hierro II y III que no serán gases a la temperatura de la combustión, que es insuficiente para pasar a gas los óxidos de hierro. Por lo tanto, si se nos pide la composición de los gases de salida no incluiremos óxidos de hierro gaseosos.

Se presupone siempre que las condiciones son estacionarias, es decir, independientes del tiempo, y que no existe acumulación de masa en los equipos del proceso, de manera que la entrada de materia tiene que ser igual a la salida, manteniéndose los principios de conservación que se indicaron más arriba.

Existen una serie de datos implícitos que se consideran conocidos “a priori”, como la composición del aire (79% N₂ y 21% O₂) en el que se asimilan los gases inertes contenidos en el aire por simplificación a nitrógeno. También debe considerarse que toda composición

gaseosa se expresa por defecto en % en volumen, porque se suele analizar así. Además, por lo señalado antes el % molar y el % volumétrico coinciden a cualquier presión y temperatura.

Paso 2.- Dibujar un diagrama de flujo.

Se trata de un diagrama en el que se representen las corrientes de entrada y salida por flechas y las operaciones o procesos como cajas rectangulares. En ellas tendrán lugar, por ejemplo, reacciones químicas o procesos de mezcla o separación con una o varias entradas y en general una o varias salidas, a veces con distintas fases: líquida, sólida o gaseosa.

Paso 3.- Colocar en el diagrama los datos conocidos y desconocidos.

En las corrientes de entrada y salida del diagrama de flujo se identifican las sustancias químicas, especificando la fase, y se indican las composiciones en caso de ser conocidas, así como las cantidades de flujo de materia de las sustancias que sean datos en el problema.

Paso 4.- Colocar en las cajas del diagrama las reacciones ajustadas y rendimientos de operación.

En caso de existir una o varias reacciones se ajustarán y asignarán a los procesos correspondientes, indicando también el rendimiento o eficiencia tanto para las reacciones como para los procesos de separación.

Paso 5.- Seleccionar una base sencilla para los cálculos.

Dado que en general las reacciones entre sustancias químicas proceden de forma sencilla en moles (número de veces en que está contenido el peso molecular de la sustancia en gramos), resulta cómodo elegir 1 o 100 moles como referencia, o bien 1 o 100 kmol del reactivo principal o del más complejo si se conoce su composición molar, como base de cálculo.

Paso 6.- Inspeccionar el diagrama y leer de nuevo el enunciado.

Conviene de nuevo identificar las sustancias químicas y las corrientes del proceso y comprobar las composiciones y datos conocidos y desconocidos o sujetos a alguna condición particular.

6.3 Técnicas de solución.

Enlazando con el método anterior se seguirían los pasos siguientes:

Paso 7.- Desarrollar un balance de materias parcial o total.

Para cada elemento químico, y para cualquier sustancia que no se transforma químicamente, que no reacciona, se puede establecer un balance que iguale la entrada a la salida. Para ello conviene empezar con las sustancias más fáciles, es decir, aquellas que estén en una sola fase o una corriente única o bien que no reaccionen, como sucede con los componentes inertes, cenizas, etc. Por ejemplo, el balance de nitrógeno en los procesos de combustión de hidrocarburos con aire permite relacionar rápidamente las corrientes de entrada y salida.

Cuando el balance se aplique a una sustancia que se forma o se consume en el proceso, se tendrá en cuenta que el número de moles a la salida será el resultado de sumar los moles a la entrada y los formados y restar los consumidos en el proceso.

Algo que puede plantearse en todos los casos es el balance por elemento químico que iguale la suma de moles de entrada de cada sustancia que contenga el elemento en cuestión a la suma de moles de sustancias de salida que contengan dicho elemento, aplicando a cada sustancia un factor dado por el número de veces que el elemento aparezca en la molécula. No obstante, a veces el balance por elementos químicos no es la forma más rápida de resolver el problema.

Cuando existe un exceso de reactivo, puede ser conveniente calcular la cantidad que queda después de la reacción por diferencia entre el valor inicial y la cantidad que ha reaccionado de acuerdo con la estequiometría de las reacciones que tengan lugar.

Paso 8.- Resolución del sistema de ecuaciones.

El sistema de ecuaciones expresado por los balances se resolverá por los métodos habituales de resolución de sistemas de ecuaciones lineales.

Paso 9.- Comprobar que la solución es lógica y no hay errores.

Mediante la realización de un balance global de materia se puede comprobar que las masas totales entrante y saliente son iguales. Esta condición es redundante y combinación lineal de la suma de todos los balances elementales, pero puede servir de prueba de que no hay errores. Asimismo, conviene desconfiar de los resultados obtenidos muy pequeños o muy grandes.

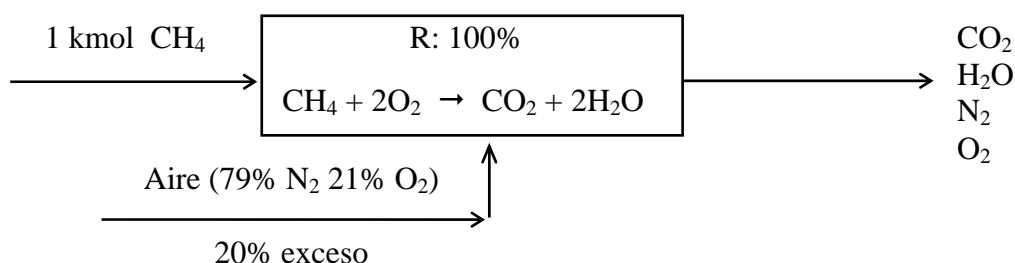
Ejemplo

Se quema 1 kmol de metano en un horno con un 20% de exceso de aire. Determinar la composición de los gases de salida en %, en base seca.

Solución:

Paso 1.- El metano es un gas a temperatura ambiente, si se quema con aire suficiente se convierte en CO₂ y H₂O. En la salida que serán los humos aparecerá por lo tanto CO₂, H₂O, N₂ y O₂ por haber aire excedente. No aparecerá el metano CH₄ porque la reacción con aire suficiente se considera completa. El exceso se supone siempre sobre la cantidad estequiométrica.

Pasos 2, 3, 4.- Se dibuja el diagrama colocando datos y reacciones:



Pasos 5, 6.- La base más cómoda de cálculo está en el enunciado y es 1 kmol de CH₄.

Paso 7.- Existe una condición particular que liga el oxígeno estequiométrico con el aire total que entra (exceso del 20%):

- Oxígeno estequiométrico: 2 kmol, ya que la reacción requiere 2 moles de oxígeno por mol de metano.
- Aire necesario de entrada: $2 \cdot 1,2/0,21$ kmol.

Resulta cómodo calcular el oxígeno que sale por diferencia entre el que entra y el que ha reaccionado:

- O_2 a la salida kmol = $2 \cdot 1,2 - 2 = 0,4$ kmol.

Balance de Carbono:

A la entrada: CH_4 : 1 kmol = CO_2 a la salida. Por lo tanto $CO_2 = 1$ kmol.

Balance de Nitrógeno:

A la entrada: $2 \cdot 1,2 \cdot 0,79/0,21$ kmol = N_2 a la salida. Por lo tanto, $N_2 = 9,02$ kmol.

Balance de Hidrógeno:

A la entrada: $(1 \text{ kmol } CH_4) \cdot 4 = H_2O \cdot 2$ a la salida.

$H_2O = 2$ kmol en la salida, aunque al pedir la composición en base seca no es necesaria.

Paso 8.- La composición molar queda:

- CO_2 : $1 \cdot 100/(0,4 + 1 + 9,02) = 9,60\%$
- N_2 : $9,02 \cdot 100/(0,4 + 1 + 9,02) = 86,56\%$
- O_2 : $0,4 \cdot 100/(0,4 + 1 + 9,02) = 3,84\%$

Paso 9.- Comprobación con un balance total de masa:

Masa a la entrada: $1 \text{ kmol } CH_4 \cdot 16 + 2,4 \text{ kmol } O_2 \cdot 32 + 2,4 \cdot 0,79/0,21 \text{ kmol } N_2 \cdot 28 = 345,6 \text{ kg}$.

Masa a la salida: $1 \text{ kmol } CO_2 \cdot 44 + 2,4 \cdot 0,79/0,21 \text{ kmol } N_2 \cdot 28 + 0,4 \text{ kmol } O_2 \cdot 32 + 2 \text{ kmol } H_2O \cdot 18 = 345,6 \text{ kg}$

El resultado es por lo tanto **correcto**.

7. GLOSARIO DE TÉRMINOS USADOS EN QUÍMICA SOBRE ESTEQUIOMETRÍA Y BALANCES DE MATERIA

Alimentación: Corriente de entrada a un proceso o una planta.

Base seca: Se refiere a una mezcla exenta de agua. Generalmente se usa para indicar que en la composición de una mezcla de sustancias químicas en la que puede estar presente el agua, se excluye ésta como si no existiera y no se analiza ni determina su proporción en la mezcla.

Composición en peso: % en masa de cada sustancia química en una mezcla (gramos en 100 gramos).

Composición molar: % en moles de cada sustancia química en una mezcla.

Composición volumétrica: % en volumen de cada sustancia química en una mezcla.

Composición elemental: % en peso de cada elemento químico en una sustancia química o mezcla.

Consumo específico: Cantidad necesaria de una materia prima para obtener un producto final. Si la cantidad es la mínima teórica necesaria se trata de un consumo estequiométrico.

Consumo estequiométrico: Cantidad de materia prima mínima teórica necesaria para obtener una unidad de masa de producto. Se determina por la relación de pesos moleculares de materia prima a producto, afectados de los coeficientes de la reacción ajustada.

Conversión: A veces es sinónimo de rendimiento de una reacción química. Otras veces, cuando los reactivos se recirculan y pasan varias veces por el reactor, la conversión suele referirse a cada paso por el reactor, mientras que el rendimiento es el global del proceso. Ambos términos también pueden diferenciarse en otras ocasiones. Por ejemplo: $2 A + B \rightarrow \dots$ Partimos de 3 moles de A y 1 de B y reaccionan 2 y 1 respectivamente. En este caso, algunos autores dirían que el término rendimiento se reserva para el proceso completo (o el reactivo limitante), mientras que la conversión se refiere a cada uno de los reactivos. Esto es, el rendimiento es el 100%, pero la conversión de A es del 67% y la de B del 100%.

Defecto de reactivo: Señala que un reactivo se encuentra por debajo del consumo estequiométrico, por lo que la reacción no se podrá verificar completamente.

Eficiencia y eficacia: Aunque no significan lo mismo, se emplean a veces como sinónimo de rendimiento.

Estequiometría: La estequiometría es la ciencia que estudia las relaciones cuantitativas en las reacciones químicas. Expresa con rigor las cantidades exactas de cada molécula que se combinan entre sí o con otras para formar una cantidad determinada de otra u otras moléculas. Las cantidades son proporcionales a los pesos moleculares de las moléculas que intervienen multiplicados por números enteros sencillos que son los coeficientes de la reacción ajustada.

Exceso de reactivo: Cantidad añadida por encima del consumo estequiométrico para garantizar que la reacción se complete en la medida de lo posible. Se suele expresar como porcentaje del consumo estequiométrico y para obtener el consumo específico se suma al valor estequiométrico.

Materia prima: Sustancia química de partida para una operación o proceso.

P/p: Relación peso a peso. Equivalente a composición en peso.

Producto: Salida de un proceso o planta de fabricación objeto de la misma. También se dice de las sustancias a la derecha de una reacción química.

Purga: Corriente de salida que se emplea para sacar fuera de un sistema de reacción con alimentación, recirculación y separación, los contenidos de sustancias inertes o subproductos que de otro modo se irían concentrando en el circuito bloqueando la reacción.

P/v: Relación peso a volumen. Composición expresada como masa sobre volumen total. Por ejemplo, mg/L.

Reacción ajustada: Reacción química en forma de ecuación de reactivos igual a productos en la que cada uno de los elementos químicos, así como las cargas eléctricas si las hubiera, están balanceados.

Reactivos: Sustancias químicas a la izquierda de la ecuación de una reacción química.

Reactivo limitante: Reactivo que se encuentra en menor proporción estequiométrica respecto a los demás en una reacción química. Su desaparición total señalaría el máximo rendimiento alcanzable: 100%.

Recirculación: Corriente que contiene materias primas incompletamente reaccionadas y que se mezcla con alimentación nueva para volver a reaccionar en el reactor.

Rendimiento: Proporción generalmente porcentual en que ocurre una reacción, considerando como 100% la transformación de todos los reactantes estequiométricamente en productos. También se usa para referirse a la extensión de un proceso de separación. La diferencia a 100 corresponderá al porcentaje de reactivo que sale sin reaccionar o que reacciona de otra manera, en otra reacción o en el caso de una separación, al componente que no se separa del todo permaneciendo en la corriente inicial.

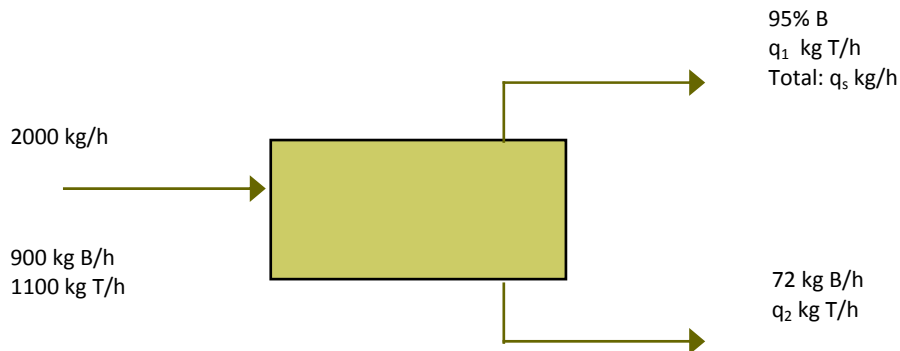
Subproducto: Producto secundario o lateral, a veces no deseado pero en ocasiones inevitable, que se fabrica en la misma planta o proceso químico a la vez que el producto principal.

V/v: Relación volumen a volumen. Equivalente a composición volumétrica o en volumen.

8. PROBLEMAS RESUELTOS

1.- Una columna de destilación se alimenta con una mezcla de 45% en peso de benceno (B) y 55% de tolueno (T). La mezcla se separa en la columna en un flujo superior, que contiene un 95% de B, y el 8% del benceno que se alimentó sale con el flujo inferior. El caudal de alimentación es 2000 kg/h. Determinar el caudal del flujo superior y los caudales de B y T en el flujo inferior.

Solución:



Balance de benceno: $900 = 0,95 \cdot q_s + 72$ $q_s = 871,6 \text{ kg/h}$

Balance total: $2000 = q_s + 72 + q_2$ $q_2 = 1056,4 \text{ kg T/h}$

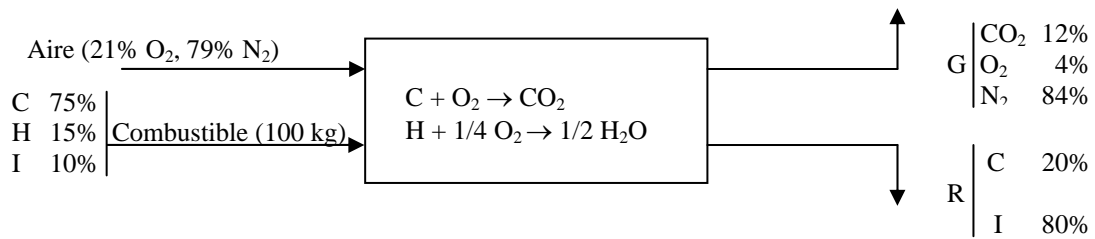
Resultados:

Flujo superior: $q_s = 871,6 \text{ kg/h}$

Flujo inferior: 72 kg B/h; 1056,4 kg T/h

2.- Se queman 100 kg de cierto combustible cuya composición en tanto por ciento en peso es C: 75, H: 15 y cenizas: 10, obteniéndose en su combustión una escoria cuya composición en tanto por ciento en peso es cenizas: 80, y carbono: 20. A partir de un análisis Orsat (en base seca) de los gases de combustión se obtiene la siguiente composición volumétrica: 12% de CO₂, 4% de O₂ y 84% de N₂. Calcular:

- a) El peso de la escoria formada.
- b) Volumen en condiciones normales (en m³N) de los gases de combustión sin incluir el agua.
- c) Volumen de aire suministrado.
- d) Tanto por ciento en volumen de aire en exceso sobre el estequiométrico en la combustión.



Solución:

Pasos 1 a 6:

Se toma como base de cálculo 100 kg de combustible.

Pasos 7 y 8:

a) Hacemos un balance de inertes (escoria):

$$I = 100 \text{ kg} \cdot 10/100 = 80/100 \cdot R$$

Despejando R, resulta $R = 10/0,8 = \underline{12,5 \text{ kg}}$, que es el peso de la escoria formada.

b) Hacemos un balance de carbono:

$100 \text{ kg} \cdot 75/100$ de C – $0,2 \cdot 12,5$ de C que no reacciona = $72,5 \text{ kg}$ de C reaccionado para dar CO₂.

$$(72,5 \text{ kg de C})/12 = 6,04 \text{ kmol de C}$$

$$6,04 \cdot 22,4 = 135 \text{ m}^3\text{N de CO}_2 \text{ ya que 1 mol de C produce 1 mol de CO}_2.$$

Entonces se iguala el volumen de CO₂ con el caudal volumétrico del gas de combustión por su fracción volumétrica:

$$0,12 G = 135 \text{ m}^3\text{N y despejando G:}$$

$$G = 135/0,12 = \underline{1128 \text{ m}^3\text{N}}.$$

c) Hacemos un balance de nitrógeno para conocer el aire necesario:

$$1128 \text{ m}^3\text{N} \cdot 0,84 = 947 \text{ m}^3\text{N de N}_2. \text{ Por lo tanto, de aire será el 79\%: } 947/0,79 = \underline{1199 \text{ m}^3\text{N}}.$$

d) El aire teórico necesario para la combustión o aire estequiométrico será el necesario para, con su oxígeno, realizar las reacciones de combustión del carbono y del hidrógeno del combustible señaladas en el esquema; hacemos, por lo tanto, un balance estequiométrico de oxígeno (21% del aire)

$$\text{Aire teórico} = (0,75 \cdot 100 \cdot 1/12 + 0,15 \cdot 100 \cdot 1/4) \cdot 22,4 \cdot 1/0,21 = 1067 \text{ m}^3\text{N}.$$

El exceso de aire sobre el teórico será la diferencia entre el real y el teórico respecto del teórico:

$$(1199-1067)/1067 = 0,124 \text{ en tanto por uno. En porcentaje será el } \underline{12,4\%}.$$

9. PROBLEMAS PROPUESTOS

1.- Cuando se queman totalmente 2,0 g de una sustancia que contiene únicamente C, H y O, se forman 2,57 L de CO₂ y 1,1 L de H₂O (g), ambos medidos en condiciones normales. Escribir la fórmula empírica de esa sustancia.

Solución: (C₇H₆O₂)_n

2.- Mil kilogramos por hora de una mezcla de benceno (B) y tolueno (T) que contiene 50% en masa de benceno se separan, por destilación, en dos fracciones. El caudal de benceno en la corriente superior es 450 kg/h y el de tolueno en la inferior del flujo es 475 kg/h. Calcular las composiciones, en % p/p, de las dos corrientes que salen del destilador.

Solución: Flujo superior: 94,7% B; 5,3% T. Flujo inferior: 9,5 %B; 90,5% T

3. Se queman 1000 m³N de un gas natural de composición (en volumen) 85% CH₄, 10% CO₂ y 5% N₂, con un exceso de aire (79% N₂, 21% O₂) del 100%. Calcular:

a) Cantidad de aire necesaria (en m³N).

b) Composición molar del gas de salida en base seca (sin agua).

Solución: a.- 16192 m³N; b.- N₂ 82,9%, O₂ 11,0%, CO₂ 6,1%

4.- Una mezcla de monóxido y dióxido de carbono se quema totalmente con aire en exceso. Sabiendo que la composición volumétrica del gas de salida es: CO₂: 58,58%, O₂: 1,76% y N₂: 39,66%, calcular la composición de la mezcla inicial (en % volumen) y el exceso de aire empleado (en porcentaje).

Solución: Composición de la mezcla inicial: 30% CO y 70% CO₂; % aire en exceso = 20,1%



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

Tema 3

MEZCLAS Y DISOLUCIONES.

DESTILACIÓN

ÍNDICE

1. *DISOLUCIONES*
2. *MECANISMO DE DISOLUCIÓN*
3. *EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA SOLUBILIDAD*
4. *EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LA SOLUBILIDAD*
5. *PRESION DE VAPOR Y LEY DE RAOULT*
6. *DISOLUCIONES NO IDEALES: DESVIACIONES A LA LEY DE RAOULT*
7. *DESTILACIÓN FRACCIONADA*
8. *MEZCLAS AZEOTRÓPICAS*
9. *PROBLEMAS RESUELTOS*
10. *PROBLEMAS PROPUESTOS A LOS ALUMNOS*

1. DISOLUCIONES

Una muestra de materia puede ser una sustancia pura o una mezcla. Una sustancia pura tiene una composición fija característica y una serie de propiedades fijas y definidas. Sustancias puras son el cobre, la sal, el diamante, el agua, el oxígeno, la vitamina C y el ozono; es decir, puede ser un elemento químico o un compuesto de dos o más elementos en una relación fija.

Una mezcla es una combinación física de dos o más sustancias. A veces una mezcla puede identificarse a simple vista: por ejemplo, el granito es una mezcla de pequeños granos de cuarzo blanco, mica negra y feldespato rosado. Algunas mezclas son difíciles de identificar como tales. El agua con sal a simple vista parece agua pura.

Una propiedad física que permite diferenciar una sustancia pura de una mezcla es la variación de la temperatura durante el cambio de estado. En el caso de una sustancia pura, la temperatura se mantiene constante durante el cambio de estado, mientras que en una mezcla la temperatura continúa variando en el cambio de estado.

Las mezclas pueden clasificarse en dos grandes grupos: homogéneas y heterogéneas.

- Una mezcla homogénea se denomina disolución (solución), y consta de una sola fase, puede ser sólida, líquida o gaseosa y el tamaño de sus partículas se encuentra en el rango de los átomos, moléculas o iones.
- Una mezcla heterogénea se denomina suspensión, y en ella se distinguen dos o más fases que pueden separarse mecánicamente. El tamaño de sus partículas se encuentra por encima de $0,2 \mu\text{m}$.
- Los coloides tienen aspecto de mezcla homogénea, pero en realidad son mezclas heterogéneas cuyas partículas tienen un tamaño intermedio mayor al de las moléculas pero menor de $0,2 \mu\text{m}$.

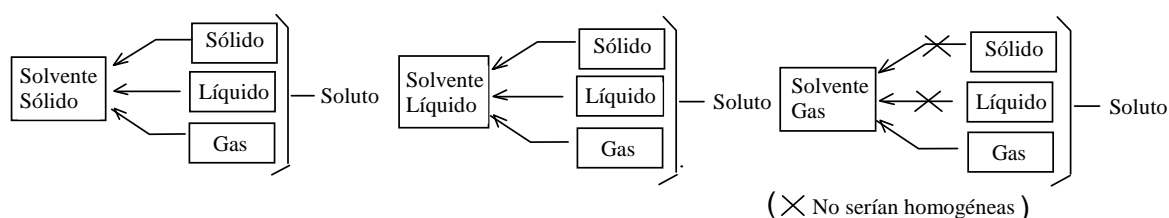
Tipos de disoluciones

Las disoluciones, como ya se indicó, son mezclas homogéneas de dos o más componentes. Considerando solo soluciones binarias de dos componentes se define:

Solvente(o disolvente): componente más abundante.

Soluto: componente menos abundante.

Teóricamente podríamos considerar nueve tipos distintos de soluciones que resultan de combinar los distintos estados de agregación del solvente con los correspondientes del soluto:



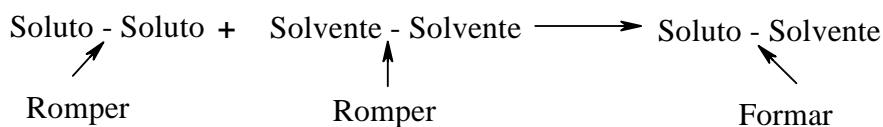
Las soluciones *líquidas* (el solvente es un líquido) son las más importantes desde el punto de vista químico y a ellas dedicamos este capítulo estudiando el proceso de disolución, factores que afectan a la solubilidad de un soluto, el concepto de presión de vapor de una disolución y su composición en las fases líquida y vapor en equilibrio. Al final del tema se pretende que los alumnos sean capaces de:

- Conocer la variación de la solubilidad con la temperatura y presión.
- Describir cualitativamente el comportamiento de mezclas ideales.
- Realizar correctamente cálculos de equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias ideales: presión de vapor y composición de las fases líquida y vapor.
- Describir cualitativamente los procesos de destilación.

En este tema se introduce el estudio de las destilaciones, una operación de separación muy empleada tanto en el laboratorio como en la industria química. Hay que tener en cuenta que las sustancias no suelen presentarse puras en la naturaleza, ni tampoco se obtienen puras en los procesos industriales, por lo que adquieren una gran importancia los procesos de separación, que permiten separar y purificar las sustancias hasta el nivel de pureza deseado. Más adelante, en esta misma asignatura, se introducirán otras operaciones de separación.

2. MECANISMO DE DISOLUCIÓN

En el proceso de disolución se ponen en juego las diferentes fuerzas que actúan entre las partículas del solvente y del soluto.



Para que ocurra la disolución se deben superar las fuerzas de unión soluto-soluto, solvente-solvente, para lo que tienen que aparecer otras fuerzas soluto-solvente. La facilidad con la que esto ocurre depende de las intensidades relativas de las fuerzas de unión puestas en juego.

¿Cómo saber a priori si una sustancia es soluble en otra? Los alquimistas se basaron para responder a esta pregunta en una regla sencilla: "semejante disuelve a semejante". Dicha regla se obtuvo en función del análisis de multitud de experiencias. Según esto, soluto y solvente deben ser parecidos, es decir, con polaridad semejante. Así:

- I_2 , P_4 (blanco), S_8 , son apolares y todos solubles en tetracloruro de carbono (CCl_4), que es un disolvente apolar.
- Gasolina y aceite son también apolares y solubles en tetracloruro de carbono.
- Na^+Cl^- y azúcar son muy polares y resultan solubles en agua pero insolubles en tetracloruro de carbono.

No siempre es así de sencillo:

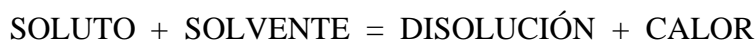
- Una sal como $Ca^{2+}SO_4^{2-}(s)$ es iónica y muy polar; sin embargo, es insoluble en agua. La explicación se encuentra en las cuatro cargas de sus iones que hacen que la energía reticular sea aproximadamente 4 veces mayor que la del cloruro sódico. La energía que se libera cuando se hidratan sus iones no supera este valor.
- Otras sustancias aparentemente muy semejantes como etanol (C_2H_5OH) y cloruro de etilo (C_2H_5Cl) presentan solubilidades muy distintas; el etanol es totalmente soluble en agua mientras que el cloruro de etilo (C_2H_5Cl) es insoluble.

Por lo tanto, parece necesario considerar con más detalle las fuerzas que intervienen en el proceso de disolución. Por supuesto, todo esto supone una visión simplificada del fenómeno, dado que la espontaneidad del proceso también depende de la variación de entropía. Un análisis más detallado puede realizarse tras estudiar el tema de Termodinámica Química.

3. VARIACIÓN DE LA SOLUBILIDAD CON LA TEMPERATURA

No todos los solutos se comportan termodinámicamente igual cuando se disuelven en un líquido, y podemos encontrarnos con dos situaciones distintas:

1. *Proceso Exotérmico*



2. *Proceso Endotérmico*

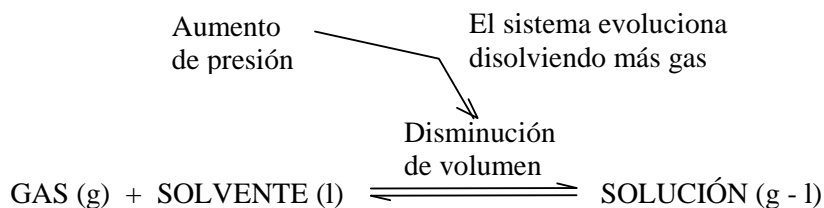


Un aumento de temperatura en el primer caso disminuye la solubilidad mientras que en el proceso endotérmico la eleva, como se deduce por aplicación del principio de *Le Châtelier*.

- En la mayoría de los casos en los que el soluto es un sólido o un líquido nos encontramos en la situación de un proceso endotérmico y la solubilidad aumenta con la temperatura, pero es importante recordar que esto no siempre es así.
- Cuando el soluto es un gas la disolución es exotérmica y la solubilidad disminuye con la temperatura. El hecho de que los gases sean más solubles en frío que en caliente explica algunos hechos:
 - Antes de hervir agua se desprenden burbujas de aire que pierde su solubilidad al ir aumentando la temperatura.
 - La contaminación térmica de las aguas conduce a valores muy bajos de oxígeno disuelto e incompatibles con la vida de muchas especies acuáticas.
- En el caso de sólidos iónicos podemos encontrarnos con procesos de disolución ligeramente endotérmicos, ligeramente exotérmicos o prácticamente sin variación de calor.

4. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LA SOLUBILIDAD

La presión no influye prácticamente en las disoluciones de los sólidos ni de los líquidos, al no venir acompañadas de variación de volumen importante, pero sí influye en las disoluciones de los gases. Disolver un gas en un líquido supone un descenso importante de volumen, por lo que al aumentar la presión aumenta la solubilidad de todos los gases.



Si disminuye la presión, el sistema se opone aumentando el volumen y dejando escapar gas, es decir, disminuye la solubilidad del gas.

Ley de Henry

La ley de Henry expresa cómo varía la solubilidad de un gas con la presión. "La solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce dicho gas sobre el líquido". Su expresión algebraica es la siguiente:

Solubilidad del gas Presión parcial del gas

$$s = K P$$

Cte. de Henry

La *ley de Henry* se cumple muy bien en soluciones diluidas, con valores bajos de presión y siempre que el gas no reaccione con el disolvente. Las unidades de la constante K dependen de las unidades elegidas para expresar la concentración y la presión. Si la solubilidad se expresa en mol·L⁻¹ y la presión en atm, las unidades de K son mol·L⁻¹·atm⁻¹. Si la solubilidad se expresa como fracción molar y la presión en atm, entonces las unidades de K son atm⁻¹.

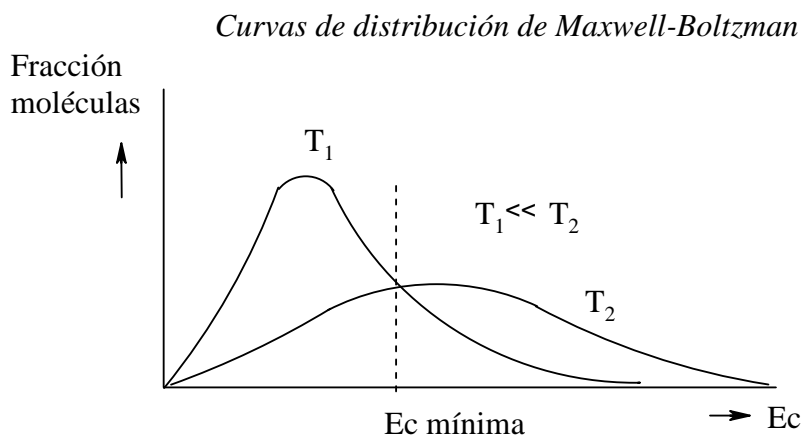
El efecto de la presión sobre la solubilidad del gas lo encontramos en hechos tan conocidos como son:

- Desprendimiento de burbujas al abrir una bebida carbonatada; el descenso de presión que se produce hace disminuir la solubilidad del CO_2 (g), que escapa del líquido.
- La conocida "enfermedad del buzo" está relacionada con el efecto que producen los cambios de presión sobre la solubilidad del N_2 en la sangre.

5. PRESIÓN O TENSIÓN DE VAPOR DE UN LÍQUIDO

Todos los líquidos se evaporan en mayor o menor medida espontáneamente. En un líquido todas las moléculas están en continuo movimiento, algunas tienen la suficiente energía cinética para escapar del líquido y se evaporan. La presión de vapor de un líquido es la medida de la tendencia que tienen las moléculas de un líquido a escapar del mismo y pasar a la fase gaseosa, es decir, a evaporarse.

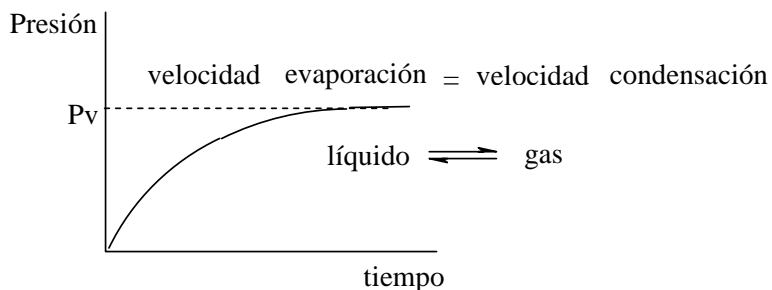
Podemos representar gráficamente la distribución de las moléculas de un líquido en función de sus energías cinéticas a dos temperaturas distintas mediante las curvas de distribución de velocidades moleculares de Maxwell-Boltzmann



Ec mínima sería el umbral de energía necesaria para escapar del líquido y pasar a fase vapor. Se observa cómo a temperaturas más altas una mayor fracción de moléculas tiene suficiente energía cinética para escapar del líquido y, por tanto, aumenta la presión de vapor.

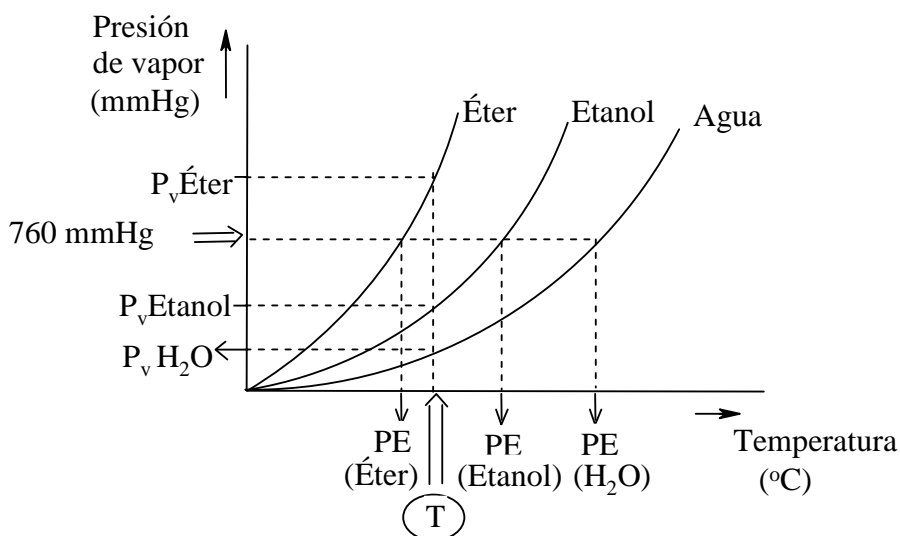
La temperatura también influye en la velocidad de evaporación al amortiguar el efecto de enfriamiento que produce la evaporación del líquido.

La presión de vapor de un líquido se define como *presión a la que un líquido se encuentra en equilibrio con su vapor a una temperatura determinada*. Se trata de un estado de equilibrio dinámico en el que dos procesos que se oponen, evaporación y condensación, ocurren a la misma velocidad.



Las moléculas de la superficie se evaporan y la presión de vapor va aumentando. Llega un momento que no aumenta porque algunas moléculas de gas en continuo movimiento chocan con la superficie del líquido y condensan, de modo que se establece el equilibrio y las dos velocidades se igualan.

La presión de vapor de un líquido depende también de la naturaleza del líquido, que define el tipo de fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a sus moléculas. En la figura siguiente se representa la variación de la presión de vapor según la temperatura para tres líquidos diferentes: éter etílico, etanol y agua.



En esta representación gráfica de la presión de vapor de distintos líquidos frente a temperatura observamos:

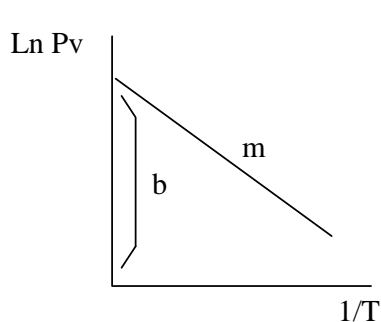
- En todos los líquidos la presión de vapor aumenta con la temperatura.
- A una temperatura dada (T) la presión de vapor del agua es menor que la del etanol y esta menor que la del éter etílico.
- La temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se hace igual a la presión externa se denomina temperatura de ebullición. Cuando la presión externa es una atmósfera se llama temperatura o punto de ebullición (PE) normal.
- A 760 mm de Hg el PE (éter etílico) es menor que el PE (etanol) y este que el del agua.

Las fuerzas intermoleculares se oponen a la evaporación y esta es la causa de las diferencias encontradas en los valores de presión de vapor y en los de temperatura de ebullición.

- H₂O: Puentes de hidrógeno entre sus moléculas; menor tendencia a evaporarse, menor presión de vapor y mayor punto de ebullición.
- Etanol: Puentes de hidrógeno, pero solo dispone de un hidrógeno unido a oxígeno capaz de formar enlaces de hidrógeno, mientras que el agua dispone de dos. Por este motivo la presión de vapor del etanol es mayor que la del agua y su temperatura de ebullición, menor.
- Éter etílico: Fuerzas dipolo-dipolo entre sus moléculas, fuerzas más débiles que los puentes de hidrógeno, la presión de vapor es la mayor de los tres líquidos considerados y la temperatura de ebullición, la menor.

Ecuación de Clausius - Clapeyron

La ecuación de *Clausius - Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura absoluta (K). Si representamos en una gráfica Ln Pv frente a 1/T se obtiene una línea recta que corresponde a la ecuación:



$$\text{Ln Pv} = - m \frac{1}{T} + b$$

$$\text{o bien } \text{Ln Pv} = - \frac{\Delta \text{Hvap}}{RT} + \text{cte}$$

Si aplicamos esta ecuación a dos temperaturas distintas:

$$\text{Ln P}_1 = - \frac{\Delta \text{Hvap}}{RT_1} + \text{cte}$$

$$\text{Ln P}_2 = - \frac{\Delta \text{Hvap}}{RT_2} + \text{cte}$$

$$\text{Ln P}_1 - \text{Ln P}_2 = - \frac{\Delta \text{Hvap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\text{Ln } \frac{P_1}{P_2} = - \frac{\Delta \text{Hvap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T} \right)$$

5. PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES - LEY DE RAOULT

El descenso de la presión de vapor de una disolución es una propiedad coligativa, es decir, solo depende de la concentración de partículas en solución y no de su identidad. Las propiedades coligativas incluyen la disminución de la presión de vapor, el aumento del punto de ebullición, el descenso del punto de congelación y la presión osmótica de una disolución. De todas las propiedades coligativas solo se analiza en este tema el descenso de la presión de vapor.

Como ya vimos, la tendencia a escapar que tienen las moléculas de un disolvente se mide por su presión de vapor. En una solución no todas las moléculas de la superficie son de disolvente; esto hace que la proporción de moléculas que escapan disminuya y la velocidad de evaporación de la disolución resulta ser menor que la del disolvente puro. Además, como el sistema está en equilibrio, la velocidad de condensación también tiene que ser menor y por lo tanto la presión de vapor de la solución resulta menor que la del disolvente puro.

Ley de Raoult

La ley de Raoult establece la relación cuantitativa entre el descenso de la presión de vapor y la concentración en una solución ideal y puede enunciarse como: " La presión de vapor

QUÍMICA I

de un componente en una disolución a una temperatura dada es igual a la presión de vapor de la sustancia pura multiplicada por su fracción molar en la solución".

- Para una disolución de un soluto no volátil, como es azúcar, en un disolvente volátil, como el agua, podemos escribir:

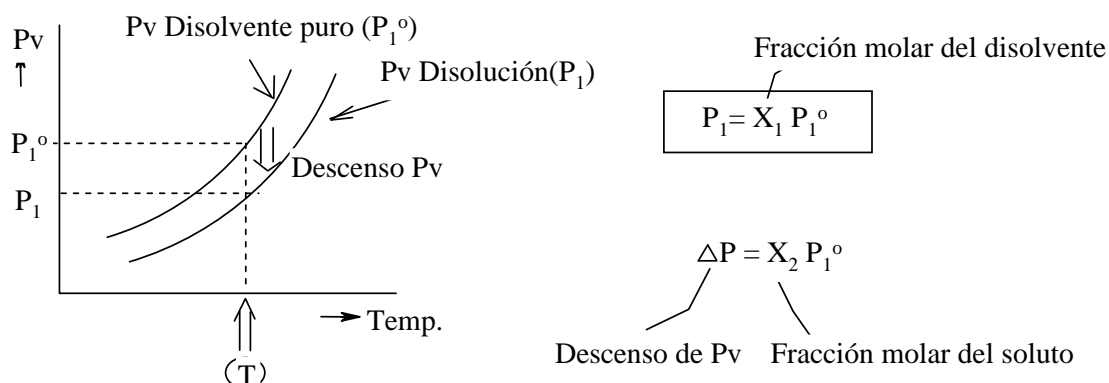
$$P_1 = X_1 P_1^\circ$$

donde P_1 y P_1° son las presiones de vapor de la disolución y del solvente puro, respectivamente, y X_1 es la fracción molar del solvente en la disolución. Como

$$X_1 = (1 - X_2),$$

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

$$P_1^\circ - P_1 = X_2 P_1^\circ \Rightarrow \Delta P = X_2 P_1^\circ$$



- **Soluciones o mezclas ideales de dos componentes volátiles:**

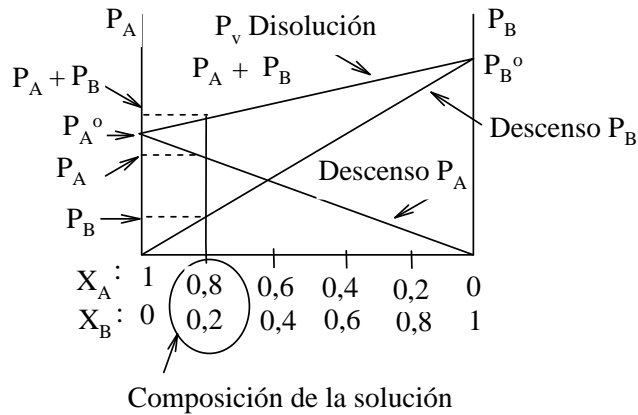
En el caso de una disolución ideal de dos componentes volátiles se cumple la *ley de Raoult* para cada uno de los componentes por separado.

Sea una disolución de dos líquidos A y B. Representando valores de presión de vapor de la disolución frente a distintos valores de composición se obtiene una gráfica como la de la figura, en la que se observa un descenso lineal de la presión de vapor de cada componente en presencia del otro, es decir, se cumple la ley de Raoult para cada componente por separado. La presión de vapor de la disolución, P_T , es exactamente la suma de las presiones de vapor, presiones parciales, de ambos componentes.

Curvas P_v / Composición

En el líquido \rightarrow Ley de Raoult:
$$\left. \begin{aligned} P_A &= X_A P_A^o \\ P_B &= X_B P_B^o \end{aligned} \right\} \rightarrow P_v \text{ disol.} = P_A + P_B = P_T$$

En el vapor \rightarrow Ley de Dalton: $P_A + P_B = P_T$



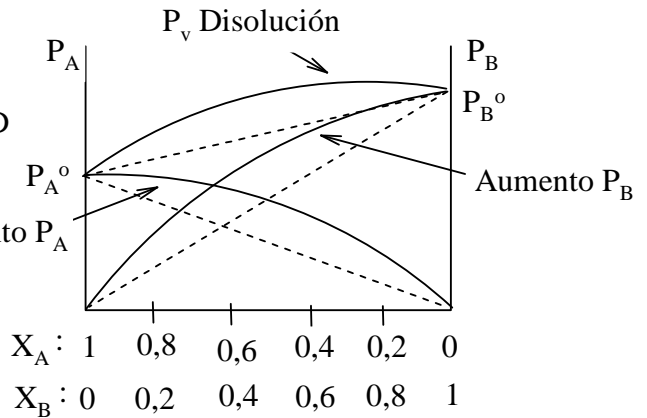
Una *solución* es *ideal* si cumple la *ley de Raoult*. El comportamiento suele ser ideal en todas las disoluciones en las que las fuerzas puestas en juego durante el proceso de disolución son semejantes y, por lo tanto, el calor de disolución es aproximadamente cero.

6. DISOLUCIONES NO IDEALES: DESVIACIONES A LA LEY DE RAOULT

En las soluciones no ideales no se cumple la ley de Raoult, es decir, su comportamiento se desvía del ideal y las líneas rectas de las gráficas presión de vapor/composición que resultan en el caso del comportamiento ideal ahora aparecen como curvas por encima de las rectas (desviaciones positivas a la ley de Raoult) o bien por debajo de las mismas (desviaciones negativas a la ley de Raoult).

Desviación positiva a la Ley de Raoult

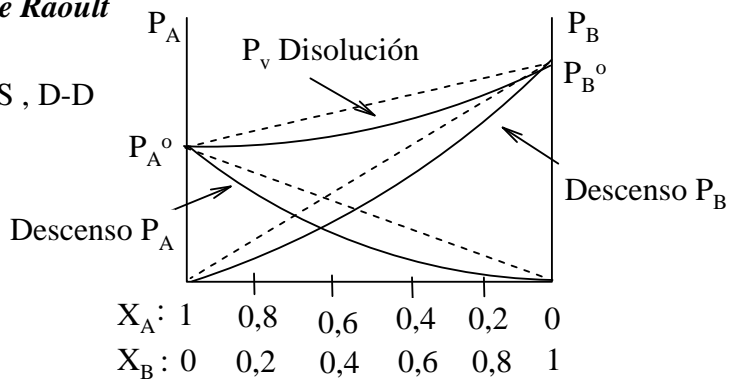
Fuerzas de atracción: S-D < S-S, D-D
 S-S + D-D → S-D ΔH > 0
 Disolución endotérmica



En este caso la solución es más volátil, tiene mayor presión de vapor, que si fuera ideal, debido a que las fuerzas de atracción entre soluto y disolvente son menores que las que tienen por separado las moléculas de soluto y las moléculas de disolvente. El proceso de disolución es **endotérmico** ($\Delta H_{\text{disolución}} > 0$).

Desviación negativa a la Ley de Raoult

Fuerzas de atracción: S-D > S-S, D-D
 S-S + D-D → S-D ΔH < 0
 Disolución exotérmica



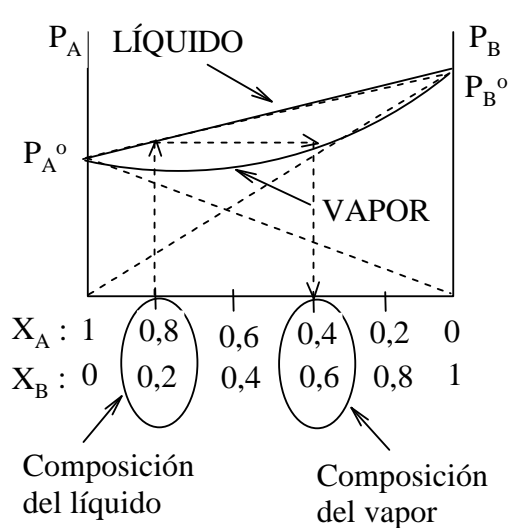
En este caso la solución es menos volátil, tiene menor presión de vapor, que si fuera ideal, es decir, las fuerzas de atracción que se establecen entre soluto y disolvente superan a las que tienen por separado las moléculas de soluto y las moléculas de disolvente. El proceso de disolución resulta **exotérmico** ($\Delta H_{\text{disolución}} < 0$).

Desviación	S-S, D-D	S-D	$\Delta H_{\text{DISOLUCIÓN}}$	Ejemplos
(+)	Fuertes	Débiles	> 0	Acetona - Agua
Ninguna	Similares	Similares	= 0	Benceno - Tolueno
(-)	Débiles	Fuertes	< 0	Agua - Ácido Fórmico

7. DESTILACIÓN

En una disolución de dos componentes volátiles el vapor en equilibrio con el líquido tiene distinta composición que el líquido y es más rico en el componente más volátil. Si representamos las curvas presión de vapor/composición para la fase líquida y la fase vapor en equilibrio con ella, observamos cómo para un valor determinado de presión de vapor la composición del líquido es distinta que la composición del vapor que se encuentra en equilibrio con él, y además este último siempre contiene mayor proporción en el componente volátil que su correspondiente fase líquida.

Curva Pv composición del líquido y del vapor en equilibrio con él



LÍQUIDO : Ley de Raoult

$$\left. \begin{aligned} P_A &= X_A P_A^0 \\ P_B &= X_B P_B^0 \end{aligned} \right\} P_A + P_B = P_T \quad \left. \begin{aligned} \frac{P_A}{P_B} &= \frac{X_A P_A^0}{X_B P_B^0} \end{aligned} \right\}$$

VAPOR : Ley de Dalton

$$\left. \begin{aligned} P_A &= Y_A P_T \\ P_B &= Y_B P_T \end{aligned} \right\} P_A + P_B = P_T \quad \left. \begin{aligned} \frac{P_A}{P_B} &= \frac{Y_A}{Y_B} \end{aligned} \right\}$$

X_A, X_B son las fracciones molares de A y B en el líquido

Y_A, Y_B son las fracciones molares de A y B en el vapor

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{X_A P_A^0}{X_B P_B^0} = \frac{Y_A}{Y_B}$$

Si $P_B^0 > P_A^0$ para que se cumpla la ecuación anterior tiene que cumplirse que: $\frac{Y_A}{Y_B} < \frac{X_A}{X_B}$,
luego Y_B tiene que ser mayor que X_B .

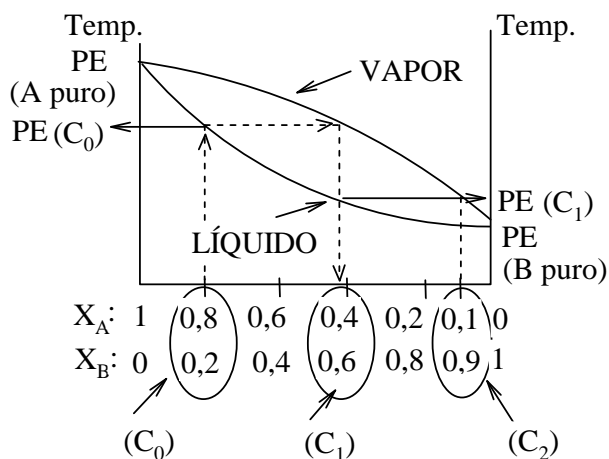
- *Curvas temperatura /composición de soluciones que siguen la ley de Raoult.*

También resultan muy útiles los diagramas de temperatura - composición de la solución a presión constante. Estos se trazan a partir de los valores determinados experimentalmente para un sistema binario, representando los puntos de ebullición (en ordenadas) frente a la composición expresada en fracciones molares (en abscisas). El valor de temperatura en los

distintos puntos de la curva corresponde al punto de ebullición de la mezcla con una composición determinada. El diagrama nos permite predecir el resultado de la destilación.

En el caso de soluciones que cumplen la ley de Raoult, el diagrama temperatura composición representativo es como el de la figura. Todas las mezclas de ambos componentes hierven a temperaturas intermedias, como muestra la curva del líquido (inferior). Esta curva indica la temperatura a la que una mezcla de ambos componentes, con una composición determinada, comienza a hervir. La curva de vapor (superior) representa la composición del vapor en equilibrio con el líquido a una temperatura dada.

Curva Temperatura - composición a presión constante



Por ejemplo, supongamos una mezcla de benceno (B) y tolueno (A), de composición inicial C_0 . Calentamos hasta llegar a su punto de ebullición, y los vapores en equilibrio con ese líquido ahora tienen una composición C_1 . Si estos vapores se condensan resulta un líquido que se ha enriquecido en benceno, que es el componente más volátil. Si repetimos la operación calentando C_1 hasta llegar a su punto de ebullición y condensando sus correspondientes vapores, resulta otro líquido de composición C_2 aún más rico en benceno. Al final, el destilado sería el componente de punto de ebullición más bajo (benceno), y el residuo el componente de punto de ebullición más alto (tolueno).

Los tramos horizontales al eje X que vamos trazando representan etapas de equilibrio líquido vapor, y corresponden a los platos físicos en la columna de destilación.

La destilación fraccionada es simplemente una técnica que realiza una serie completa de estas pequeñas separaciones en una operación sencilla y única. En principio una columna de destilación fraccionada proporciona una gran superficie para el intercambio de calor, en las condiciones de equilibrio, entre el vapor ascendente y el condensado descendente. Esto ofrece la posibilidad de una serie de evaporaciones y condensaciones parciales a lo largo de la columna. De esta forma, el vapor que llega y es eliminado en la cabeza de la columna es el componente de menor punto de ebullición y el líquido que llega abajo es el componente de mayor punto de ebullición.

A lo largo de la columna de destilación existe un gradiente de temperaturas desde el punto de ebullición mayor al menor. Este gradiente permite una serie completa de equilibrios entre el líquido y el vapor en los que la concentración del más volátil aumenta progresivamente desde el extremo inferior al superior de la columna. En la industria se utilizan columnas que son capaces de separar líquidos cuyos puntos de ebullición se diferencian en menos de un grado.

En la destilación simple el vapor obtenido no se somete a una destilación adicional por lo que no puede obtenerse puro el componente más volátil. Sí se puede obtener puro el componente menos volátil si continúa el calentamiento.

8. MEZCLAS AZEOTRÓPICAS

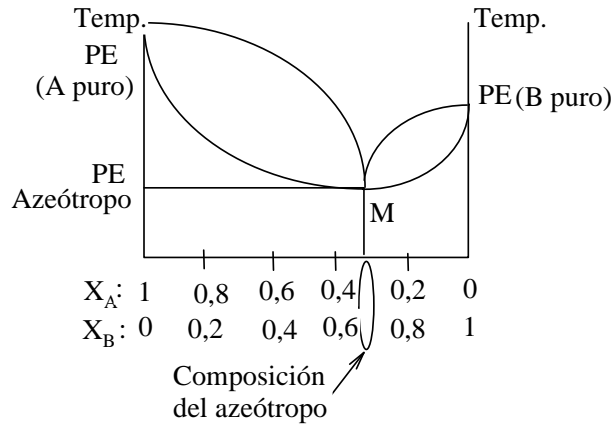
- *Curvas temperatura - composición de sistemas no ideales*

Mezclas binarias de PE mínimo

En disoluciones no ideales, es decir, en aquellas cuyo comportamiento tensión de vapor-composición no es el que indica la ley de Raoult, nos podemos encontrar con mezclas de punto de ebullición mínimo. El etanol (PE = 78,3 °C) y el agua forman una mezcla de punto de ebullición mínimo (95,57%, en peso, de etanol y 4,43% de agua) que hierve a una temperatura constante como si se tratara de una sustancia pura a 78,2 °C, valor por debajo del punto de ebullición de ambos.

Una mezcla de punto de ebullición constante recibe el nombre de mezcla *azeotrópica* (del griego *que hierve sin alteración*).

Mezcla binaria de PE mínimo: azeótropo de mínima.



Los diagramas temperatura /composición de estos sistemas se interpretan como si se tratase de dos sistemas separados. En la figura adyacente, representamos una mezcla binaria de punto de ebullición mínimo en el punto M (C_M, T_M). En este punto el vapor tiene la misma composición que el líquido y destila como si se tratase de un líquido puro.

La destilación fraccionada de cualquier mezcla de composición comprendida entre A puro y C_M conducirá a una fracción de cabeza que será la de menor PE, (M) mezcla azeotrópica, y una fracción de cola de destilación correspondiente a A puro. Análogamente, cualquier mezcla de composición comprendida entre C_M y B se separará en una fracción de cabeza de C_M (mezcla azeotrópica) de menor punto de ebullición y el residuo será B puro. Es decir, este sistema se comporta en todo el intervalo de composiciones como si la mezcla de punto de ebullición mínimo fuese el componente de menor punto de ebullición.

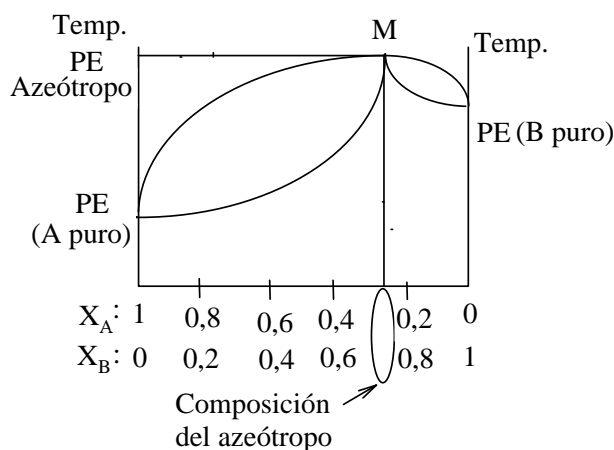
Este comportamiento no ideal corresponde a una desviación positiva de la ley de Raoult. La mezcla tiene mayor presión de vapor, menor punto de ebullición, que si fuese ideal. Es el caso de una disolución claramente endotérmica.

Mezclas binarias de punto de ebullición máximo

Al contrario, un sistema como agua - ácido fórmico (100,8 °C) forma un azeótropo de punto de ebullición máximo (PE = 107,1 °C) cuando su composición es 22,5%, en peso, de

agua y 77,5% de ácido fórmico. Su comportamiento tampoco es ideal y corresponde a una desviación negativa de la ley de Raoult. Se trata de disoluciones claramente exotérmicas.

Mezcla binaria de PE máximo: azeótropo de máxima.



La figura representa un sistema típico de este tipo. Por destilación fraccionada, cualquier mezcla de composición comprendida entre A y C_M se puede separar en A puro y un residuo de composición C_M (mezcla de punto de ebullición constante). Análogamente, cualquier mezcla de composición comprendida entre C_M y B puro se puede separar en un destilado de B y un residuo de la mezcla de punto de ebullición constante C_M.

9. PROBLEMAS RESUELTOS

1.- El bromuro de etileno (C₂H₄Br₂) y el 1,2-dibromopropano (C₃H₆Br₂) forman una serie de disoluciones ideales en toda la gama de concentraciones. A 85 °C la presión de vapor de estos dos líquidos puros es de 173 mmHg y 127 mmHg, respectivamente.

- Si tenemos una disolución con 20,0 g de bromuro de etileno y 80,0 g de 1,2-dibromopropano, calcular la presión parcial de cada componente y la presión de vapor de la disolución a 85 °C
- Calcular la fracción molar de bromuro de etileno en el vapor en equilibrio con la disolución anterior.
- Calcular la fracción molar de bromuro de etileno en una disolución a 85 °C, en equilibrio con un vapor al 50% en moles de las dos sustancias.

Pesos atómicos: C: 12, H: 1, Br: 79,9 g/mol.

SOLUCIÓN:

$$\begin{array}{l}
 \text{a)} \quad X_A = 0,21 \quad P_A = 0,21 \cdot 173 = 36,3 \\
 \quad \quad X_B = 0,79 \quad P_B = 0,79 \cdot 127 = 100,3 \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} X_A \\ X_B \end{array}} \right\} P_T = 136,6 \text{ mmHg}
 \end{array}$$

$$\text{b)} \quad P_B = Y_B P_T \quad Y_B = \frac{36,3}{136,6} = 0,26$$

$$\begin{array}{l}
 \text{c)} \quad Y_B = Y_A = 0,5 \quad \frac{X_A}{X_B} \frac{173}{127} = \frac{0,5}{0,5} \quad X_A \cdot 173 = (1 - X_A) \cdot 127 \\
 \quad \quad X_A = 0,42
 \end{array}$$

2.- Se dispone de una mezcla de dos alcoholes isómeros A y B, de fórmula molecular $C_5H_{12}O$. Cuando empieza a hervir a presión normal, la fase vapor en equilibrio con la fase líquida presenta una composición A:B en volumen de 1:3. Se pide:

a) Calcular las presiones de cada uno de los alcoholes en la fase vapor.

b) Composición, en porcentaje en peso, de la fase líquida en equilibrio con la fase vapor.

Las presiones de vapor de A y B a la temperatura de ebullición de la disolución inicial, son 650 mm Hg y 802 mm Hg, respectivamente. Masas atómicas: C: 12; H: 1; O: 16 g/mol.

SOLUCIÓN:

$$\begin{array}{l}
 \text{a)} \quad Y_A = \frac{1}{4} = 0,25 \quad Y_B = 0,75 \quad \begin{array}{l} P_A = 0,25 P_T \\ P_B = 0,75 P_T \end{array} \quad P_T = 760 \text{ mm Hg} \\
 \quad \quad P_A = 190 \text{ mmHg} \\
 \quad \quad P_B = 570 \text{ mmHg} \\
 \text{b)} \quad \begin{array}{l} 190 = X_A \cdot 650 \\ 570 = X_B \cdot 802 \end{array} \quad \begin{array}{l} X_A = 0,29 \\ X_B = 0,71 \end{array} \quad \begin{array}{l} A = 0,29 \cdot 88 = 25,52 \text{ g} \quad (29\%) \\ B = 0,71 \cdot 88 = 62,48 \text{ g} \quad (71\%) \\ \hline \text{Peso total} = 88 \text{ g} \end{array}
 \end{array}$$

10. PROBLEMAS PROPUESTOS A LOS ALUMNOS

1.- Las presiones de vapor del clorobenceno (ClC_6H_5) y del bromobenceno (BrC_6H_5) a 100 °C son respectivamente, 28,5 y 13,5 mmHg. Si se tiene una disolución de ambos al 50% en

peso a 100 °C, calcular la presión parcial de cada compuesto, la presión de vapor total de la disolución y la composición en tanto por ciento en volumen y en peso del vapor de la disolución.

SOLUCIÓN:

$$P_{\text{Clorobenceno}} = 16,5 \text{ mmHg}$$

$$P_T = 22,2 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{Bromobenceno}} = 5,72 \text{ mmHg}$$

$$\% \text{ Volumen (clorobenceno)} = 74$$

$$\% \text{ Peso (clorobenceno)} = 67$$

$$\% \text{ Volumen (bromobenceno)} = 26$$

$$\% \text{ Peso (bromobenceno)} = 33$$

2.- A 20 °C la presión de vapor del alcohol metílico es de 94 mmHg y la del etanol es de 44 mmHg. El vapor, que está en contacto con una disolución de metanol en etanol a 20 °C, ejerce una presión de 60 mmHg. Calcular la composición del líquido y del vapor en equilibrio.

$$\text{SOLUCIÓN: } X_A = 0,32 ; X_B = 0,68 \quad Y_A = 0,501; Y_B = 0,498$$

3.- Dos líquidos A y B forman una disolución ideal a 27 °C y 100 mmHg, con una fracción molar de B en el vapor de 0,2.

a) Calcular P_B^0 y la fracción molar de A en la fase líquida si $P_A^0 = 400 \text{ mmHg}$.

b) Calcular la fracción molar de A en el sistema, si el número total de moles de A y B en la fase líquida es el doble del número total de moles de A y B en la fase de vapor.

$$\text{SOLUCIÓN: a) } P_B^0 = 25 \text{ mmHg } X_A = 0,2; \quad \text{b) } X_A \text{ en el sistema} = 0,4$$

4.- Una disolución ideal de dos componentes volátiles A y B contiene a 25 °C un 25% en moles de A, y el vapor en equilibrio con dicha solución un 50% de A.

a) Calcular la relación de presiones de vapor de A puro respecto a B puro a 25 °C

b) Calcular el valor de esta misma relación a 100 °C

Datos: $\Delta H \text{ vap. (A)} = 5 \text{ Kcal/mol}$; $\Delta H \text{ vap. (B)} = 7 \text{ Kcal/mol}$

$$\text{SOLUCIÓN: a) } (P_A^0 / P_B^0)_{25^\circ \text{C}} = 3 \quad ; \text{ b) } (P_A^0 / P_B^0)_{100^\circ \text{C}} = 1,53$$



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

Tema 4

CINÉTICA QUÍMICA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

2. CONCEPTOS BÁSICOS

- 2.1 Velocidad de una reacción química.
- 2.2 Influencia de la concentración sobre la velocidad de reacción. Ley de Velocidad.
- 2.3 Otros factores que influyen en la velocidad de reacción.

3. ECUACIONES DE VELOCIDAD INTEGRADAS

- 3.1 Reacciones de orden cinético cero.
- 3.2 Reacciones de orden cinético uno.
- 3.3 Reacciones de orden cinético dos.
- 3.4 Resumen de ecuaciones de velocidad integradas.

4. MÉTODOS PARA DETERMINAR EXPERIMENTALMENTE EL ORDEN CINÉTICO

- 4.1 Métodos que emplean las ecuaciones integradas de velocidad.
 - 4.1.1 Método gráfico.
 - 4.1.2 Método algebraico.
 - 4.1.3 Método de la vida media.
- 4.2 Método de las velocidades iniciales.

5. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

- 5.1 La teoría de colisiones (Arrhenius).
- 5.2 Teoría de las velocidades absolutas.

6. MECANISMOS DE REACCIÓN

- 6.1 Reacciones en cadena.

7. CATÁLISIS

8. PROBLEMAS RESUELTOS

9. PROBLEMAS PROPUESTOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Tanto a nivel industrial como en el laboratorio, hay una serie de aspectos básicos que hay que tener en cuenta cuando se plantea el estudio de una reacción química:

- ¿Cuánta energía se absorberá o se desprenderá en la reacción?
- ¿Será espontánea?
- ¿Con qué velocidad se desarrollará?
- ¿Qué grado de conversión puedo esperar de la misma?

Las preguntas 1 y 2 serán abordadas mediante la Termodinámica Química, y la pregunta 4 será el tema central de estudio del Equilibrio Químico. La pregunta 3 encontrará respuesta a través de la Cinética Química.

La Cinética Química tiene como objeto el estudio de la velocidad de las reacciones químicas y cómo esta velocidad se ve afectada por las condiciones en que la reacción tiene lugar. La cinética química entra de lleno en el corazón de las reacciones químicas (qué ocurre durante las mismas, que se denominará mecanismo de reacción), y es de gran importancia desde el punto de vista práctico, ya que una reacción química industrial puede no ser rentable si transcurre a una velocidad muy lenta.

Toda reacción química requiere de cierto tiempo para llevarse a cabo. Para ilustrar la importancia de la velocidad de las reacciones químicas se pueden mencionar dos sencillos ejemplos: 1) la combustión del butano o de cualquier combustible, que se desea que sea rápida para así aprovechar inmediatamente la energía desprendida en forma de calor y 2) la descomposición bacteriana de los alimentos, que se prefiere que sea lenta y por ello se introducen en la nevera.

La Cinética Química se ocupa principalmente de medir y predecir las velocidades de reacción. En ese sentido es una disciplina eminentemente experimental. A partir de los datos experimentales y apoyándose en modelos teóricos, se establecen los posibles mecanismos de reacción.

Al finalizar este tema, los alumnos deben ser capaces de:

- Comprender y describir los conceptos básicos de la Cinética Química.
- Determinar el orden de reacción y las constantes de velocidad de reacciones químicas sencillas a partir de datos experimentales.
- Comprender y calcular el efecto de la temperatura, así como otros factores, sobre la velocidad de reacción.

- Predecir el valor de la concentración en función del tiempo para reacciones de orden 0, 1 y 2.

2. CONCEPTOS BÁSICOS

2.1 Velocidad de una reacción química.

La velocidad de una reacción química mide cómo varía con respecto al tiempo el número de moléculas de las sustancias que participan en la reacción. Puede definirse, de una manera muy elemental, como el cociente entre la variación de la concentración con respecto al tiempo:

$$v_{promedio} = \frac{\Delta[e]}{\Delta t}$$

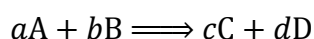
donde [e] representa la concentración de una de las especies que participan en la reacción y t es el tiempo. El valor de la velocidad tiene unidades de concentración/tiempo (por ejemplo, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Esta definición basada en incrementos es poco útil, ya que dependiendo del tamaño del intervalo utilizado, el valor de la velocidad medida será diferente. Es preferible expresar la velocidad en función de la derivada:

$$v_{instantánea} = \frac{d[e]}{dt}$$

La medida de experimental de la variación temporal de [e] se puede hacer utilizando diferentes métodos, según la reacción estudiada. Por ejemplo, se pueden realizar:

- *Medidas de presión*: útil en reacciones en fase gaseosa, en las que cambia el número de moles de gas (se recuerda que la presión es proporcional a la concentración en gases ideales).
- *Medidas espectrofotométricas*: medida de la radiación absorbida por alguna de las especies en disolución, que es proporcional a la concentración.
- *Medidas de pH, conductividad, magnéticas, etc.*: se toman muestras periódicamente de la reacción y se hacen valoraciones que determinan la concentración.

La definición de velocidad dada anteriormente no es del todo completa. Considérese, por ejemplo, la siguiente reacción química:



Si se parte de una cierta cantidad de reactivos A y B en el instante inicial, a medida que transcurre el tiempo y avanza la reacción, la cantidad de reactivos (A y B) disminuye mientras que la cantidad de productos (C y D) aumenta. Es necesario definir la velocidad de forma que

ésta sea única para una reacción y no dependa del reactivo o producto elegido para calcularla. La definición de la velocidad recomendada por la IUPAC para la reacción dada más arriba es:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (1)$$

Esta definición da como resultado un valor único de v independientemente de que se elija A, B, C o D para calcularla. En la mayor parte de los casos, se definirá la velocidad de reacción en función de las concentraciones de los reactivos.

Otra medida experimental que permite cuantificar la velocidad de una reacción química es la *vida media*. Se llama *período de semirreacción* o *vida media*, y se denota $t_{1/2}$, al tiempo necesario para que la concentración inicial de un reactivo se reduzca a la mitad, es decir, $[A] = [A]_0/2$.

2.2 Influencia de la concentración sobre la velocidad de reacción. Ley de Velocidad.

Experimentalmente, se observa que la velocidad de muchas reacciones es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevados a una cierta potencia. La ecuación que expresa la dependencia de la velocidad de reacción en función de las concentraciones de los reactivos se denomina *ley de velocidad*. En la reacción del ejemplo anterior, la ley de velocidad tendría la forma siguiente:



A partir de dicha expresión, se pueden introducir los siguientes conceptos:

- n : Orden cinético de reacción con respecto al reactivo A.
- m : Orden cinético de reacción con respecto a B.
- $n + m$: Orden cinético global de la reacción (suma de los órdenes cinéticos de todos los reactivos).
- k : Constante de velocidad. También se puede definir como la velocidad de una reacción en la que la concentración de todos los reactivos es unitaria. Su valor depende de la naturaleza de la reacción, de la temperatura y de la presencia o no de catalizadores. Cuanto mayor sea el valor de k , mayor será la velocidad de la reacción. Sus unidades dependen del orden global de la reacción, como se verá más adelante.

Es fundamental resaltar que, en general, los órdenes cinéticos de una reacción (los exponentes de la ley de velocidad) han de determinarse experimentalmente y no se pueden deducir de la estequiometría de la reacción. En las reacciones que se analizarán en este tema, los órdenes cinéticos serán siempre números naturales (0, 1, 2...). De todas formas, es

importante tener en cuenta que en el laboratorio es fácil encontrar reacciones cuyos órdenes cinéticos pueden ser fracciones, números reales e incluso números negativos. La mayoría de estas situaciones sugieren reacciones complejas en varias etapas que no se considerarán en este curso. En la tabla siguiente se muestran algunos ejemplos de reacciones químicas con sus respectivas leyes de velocidad y todos los órdenes cinéticos:

Reacción	Ley de velocidad	Órdenes cinéticos	
		De reactivos	Global
$2\text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_2_{(g)} \Rightarrow \text{N}_2_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$	2º orden en NO 1º orden en H ₂	3
$2\text{N}_2\text{O}_5 \Rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$	1º orden en N ₂ O ₅	1
$\text{H}_2_{(g)} + \text{I}_2_{(g)} \Rightarrow 2\text{HI}_{(g)}$	$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	1º orden en H ₂ 1º orden en I ₂	2
$\text{H}_2_{(g)} + \text{Br}_2_{(g)} \Rightarrow 2\text{HBr}_{(g)}$	$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$		¿1,5?
$\text{H}_2_{(g)} + \text{Cl}_2_{(g)} \Rightarrow 2\text{HCl}_{(g)}$	$v = \frac{k_1 I [\text{H}_2][\text{Cl}_2]}{k_2 [\text{Cl}_2] + [\text{O}_2]([\text{H}_2] + k_3 [\text{Cl}_2])}$		¿1?

Tabla 1 Algunos ejemplos de reacciones reales y sus leyes de velocidad determinadas experimentalmente.

En la tabla anterior se muestran a modo ilustrativo dos ejemplos de reacciones con cinética compleja. El cuarto ejemplo (síntesis del ácido bromhídrico) es una reacción compleja, inhibida por el producto de la reacción y de orden cinético inicial 1,5 (si no hay HBr). El último ejemplo (síntesis del ácido clorhídrico) es una reacción explosiva, desencadenada por la luz (I = iluminación), e inhibida por el oxígeno atmosférico. Si no hay oxígeno inicialmente, el orden cinético global es 1.

En reacciones homogéneas en fase gaseosa, no se suelen emplear las concentraciones sino las presiones, pero ambas son proporcionales si se considera un comportamiento ideal:

$$P_A V = n_A R T \quad P_A = R T \frac{n_A}{V} = R T [A]$$

Por ello, todo lo dicho con anterioridad (definición de velocidad de reacción, leyes de velocidad, etc.), se puede aplicar igualmente a reacciones en fase gas.

2.3 Otros factores que influyen en la velocidad de reacción.

Los conceptos de cinética química estudiados hasta ahora se aplican únicamente a reacciones *homogéneas*, que son reacciones que transcurren en una única fase, como puede ser

la fase gaseosa o en disolución. En el caso de reacciones *heterogéneas*, que conllevan dos o más fases, la reacción suele tener lugar preferentemente en la superficie de las fases que reaccionan, o sea, en la interfase. Por ejemplo, los sólidos reaccionan más rápido si están pulverizados, pues de ese modo se aumenta considerablemente el tamaño de la interfase. A modo de ejemplo: un cubo de 1 metro de arista tiene un volumen $V = 1 \text{ m}^3$ y una superficie $S = 6 \text{ m}^2$. Si cada arista perpendicular se divide por diez, se tendrán mil cubos de 1 dm de arista. Los nuevos valores de volumen y superficie serán:

$$V' = 1000 \cdot 1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ m}^3 = V \text{ (como era de esperar, por conservación de masa)}$$
$$S' = 1000 \cdot 6 \text{ dm}^2 = 60 \text{ m}^2 = 10 S$$

Como puede verse, al disminuir la dimensión lineal, a igualdad de volumen total, aumenta la superficie. En reacciones heterogéneas en fase líquida, con dos fases inmiscibles, se puede aumentar el tamaño de la interfase agitando la mezcla.

En muchas reacciones, principalmente en solución, un factor que limita la velocidad de reacción es la velocidad de difusión de las moléculas en el medio, ya que estas se deben encontrar en el espacio para poder reaccionar. De ahí la importancia de la agitación o del aumento de la temperatura, ya que favorecen la movilidad de las moléculas.

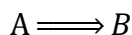
La luz puede ser un catalizador, un iniciador o un reactivo; piénsese, por ejemplo, en la función clorofílica, conjunto de reacciones del que, a la corta o a la larga, dependen todos los seres vivos para sobrevivir.

Finalmente, es necesario citar un factor fundamental en el que el hombre puede influir poco, o más bien nada: la naturaleza de las sustancias reaccionantes; mediante la cinética química, está en nuestra mano frenar o acelerar procesos químicos pero en ningún caso la cinética permite realizar procesos no espontáneos o detener totalmente procesos espontáneos. Por ejemplo, se puede frenar con cierto éxito la corrosión del hierro pero no se puede evitarla totalmente, porque termodinámicamente es espontánea.

3. ECUACIONES DE VELOCIDAD INTEGRADAS

Combinando la definición de velocidad de reacción, por ejemplo en la ecuación (1), con las leyes de velocidad introducidas en el apartado anterior en la ecuación (2), se obtiene una ecuación diferencial ordinaria cuya solución proporciona la evolución de la concentración con el tiempo. Es interesante destacar que las velocidades de las reacciones químicas también variarán con el tiempo, dado que dependen de las concentraciones y estas evolucionan. La resolución general de ecuaciones diferenciales ordinarias no entra dentro del ámbito de esta

asignatura, pero se pueden abordar sin dificultad algunos casos simples con solución analítica. Por ejemplo, si para la reacción sencilla:



se tiene la siguiente ley de velocidad:

$$v = k[A]^n$$

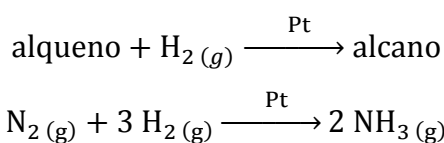
y se podrá escribir la siguiente ecuación diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Esta ecuación será válida también, aunque existan otros reactivos, si estos no modifican de forma importante el valor de k en el curso de la reacción y, además, el proceso inverso es muy lento. La ecuación diferencial ha de ser integrada para poder obtener cómo varía la concentración de A con el tiempo. A continuación, se va a calcular la solución de dicha ecuación en tres casos sencillos de gran importancia práctica.

3.1 Reacciones de orden cinético cero.

En este caso $n = 0$ y la ley de velocidad es $v = k[A]^0 = k$. Por tanto, en este tipo de reacciones no influyen las concentraciones de los reactivos en la velocidad. Las unidades de la constante de velocidad son de *concentración·tiempo*⁻¹ (por ejemplo, mol·L⁻¹·s⁻¹). Este tipo de reacciones se suelen dar en mecanismos en los que hay un cuello de botella, como por ejemplo cuando el catalizador es poco abundante (como ocurre en algunas de las reacciones que se producen dentro de las células) o en reacciones catalizadas por un sólido cuya superficie es limitada, como por ejemplo en la reacción de hidrogenación de alquenos para producir alcanos o en la síntesis del amoníaco, ambas catalizadas con platino sólido:



La ecuación diferencial que describe las reacciones de orden cero es:

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

que se puede resolver fácilmente separando variables e integrando entre el instante inicial ($t = 0$ y $[A] = [A]_0$) y el instante actual (t y $[A]$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = - \int_0^t k dt \quad \Longrightarrow \quad [A] = [A]_0 - kt \quad (3)$$

que es la ecuación de una recta. Obsérvese que esta ecuación permite calcular la concentración en cualquier instante, conociendo la concentración en $t=0$ y el valor de k . A partir de esta

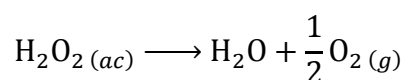
solución, se puede calcular la vida media de un reactivo en una reacción de orden cinético cero, que será igual al tiempo necesario para que $[A] = [A]_0/2$:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \qquad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Obsérvese que la vida media es proporcional a la concentración inicial. Cuanto mayor sea la concentración inicial, más tardará esta en reducirse a la mitad.

3.2 Reacciones de orden cinético uno.

La ley de velocidad en este caso es $v = k[A]$. Las unidades de la constante de velocidad son de *tiempo*⁻¹ (por ejemplo, s⁻¹). Este tipo de reacciones se suele dar cuando una sustancia A se descompone en uno o más productos, como por ejemplo la descomposición del peróxido de hidrógeno en disolución acuosa:



Las desintegraciones radiactivas (como la del uranio 238) son otro buen ejemplo de reacción de orden cinético uno. La ecuación diferencial que rige este tipo de reacciones es:

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

que también puede ser resuelta por separación de variables:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt \quad \Longrightarrow \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (4)$$

que es la ecuación de una recta si se representa $\ln[A]$ frente a t . Operando con la solución, se pueden obtener formas distintas y equivalentes de la ecuación integrada:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt, \qquad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

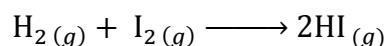
Dichas formas se podrán utilizar indistintamente según convenga en el problema que se esté resolviendo. La vida media de un reactivo en una reacción de cinética uno es:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -kt_{1/2} \qquad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Es importante destacar que la vida media no depende de la concentración inicial. Esto quiere decir que en una reacción de orden cinético uno, la concentración de reactivos se hace la mitad de su valor actual cada vez que transcurre un intervalo fijo de tiempo.

3.3 Reacciones de orden cinético dos.

Un ejemplo de reacción de orden cinético dos es la síntesis de yoduro de hidrógeno:



En reacciones que transcurren en un solo paso (que más adelante se denominarán elementales), este orden cinético puede corresponder a los dos casos siguientes:

Caso	Reacción	Ley de velocidad
1	$2A \longrightarrow \text{productos}$	$v = k[A]^2$
2	$A + B \longrightarrow \text{productos}$	$v = k[A][B]$

En este curso, se resolverá únicamente el primer caso. La solución será también válida para el segundo caso cuando las concentraciones iniciales de los reactivos A y B sean iguales. Si son diferentes, se obtiene un sistema de dos ecuaciones diferenciales cuya solución es más complicada y queda fuera del alcance de este curso. En reacciones de orden dos, las unidades de la constante de velocidad son de *concentración*⁻¹·*tiempo*⁻¹ (por ejemplo, mol⁻¹·L·s⁻¹).

La ecuación diferencial para el caso uno citado arriba, con un único reactivo, es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

que de nuevo se resuelve mediante separación de variables:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t k dt \quad \Longrightarrow \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (5)$$

que es la ecuación de una recta en la representación 1/[A] frente a t. La vida media en este caso es:

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$$

Obsérvese cómo la vida media es inversamente proporcional a la concentración inicial (cuanto mayor sea la concentración inicial del reactivo, menos tiempo tardará en reducirse esta a la mitad).

3.4 Resumen de ecuaciones de velocidad integradas.

Se resumen a continuación en una tabla los resultados de las leyes de velocidad integradas para órdenes cinéticos 0, 1 y 2. Esta tabla será de utilidad para resolver problemas de cinética química.

Orden cinético	Unidades de k	Ley de velocidad	Ley integrada	Vida Media
0	$[] \cdot t^{-1}$	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	t^{-1}	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$[]^{-1} \cdot t^{-1}$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$

Tabla 2 Resumen de ecuaciones de velocidad integradas

También es importante recapitular las representaciones gráficas más convenientes, dependiendo del orden cinético de la reacción, de modo que se obtenga una recta. La siguiente tabla también servirá de referencia a la hora de resolver problemas de cinética química:

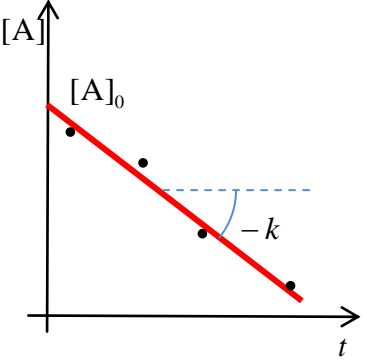
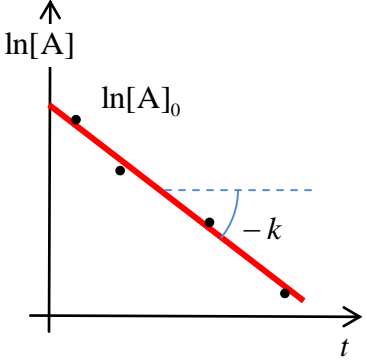
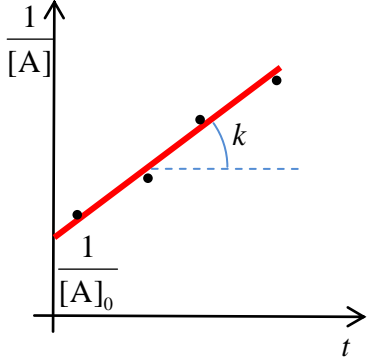
Orden cinético 0	Orden cinético 1	Orden cinético 2
		
$[A] = [A]_0 - kt$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Tabla 3 Representaciones gráficas más convenientes según el orden cinético

Es importante remarcar que estas ecuaciones que se han deducido sirven para describir resultados experimentales. Las ecuaciones se determinan a partir de dichos resultados experimentales, como se verá a continuación y, una vez determinadas, permiten calcular la concentración en cualquier instante.

4. MÉTODOS PARA DETERMINAR EXPERIMENTALMENTE EL ORDEN CINÉTICO

Un resultado de cinética química que se obtiene experimentalmente en el laboratorio es una serie de datos correspondientes a medidas de concentraciones (o presiones) de las sustancias que participan en una reacción y sus tiempos correspondientes. A continuación, se describen los procedimientos más habituales para deducir el orden cinético de una reacción (y su constante) a partir de esas parejas de valores concentración-tiempo. Se trata de métodos que

utilizan las ecuaciones integradas de velocidad. En este curso, únicamente se analizarán datos experimentales de reacciones de orden cinético 0, 1 y 2. Más adelante se verá cómo calcular órdenes y constantes a partir de velocidades de reacción medidas para diferentes concentraciones iniciales de reactivos. En este caso emplearemos las ecuaciones diferenciales de velocidad.

4.1 Métodos que emplean las ecuaciones integradas de velocidad.

Se trata de encontrar la ecuación integrada que mejor describe el conjunto de los resultados experimentales. Pueden emplearse métodos gráficos o algebraicos, por ejemplo.

4.1.1 Método gráfico.

El método gráfico consiste en representar los datos experimentales de cinética según las representaciones recomendadas en la Tabla 3 (se aconseja consultar dicha tabla para las explicaciones que siguen). Se considera que se ha encontrado el orden cinético correcto cuando en la representación correspondiente de los datos se obtiene una recta. Por ejemplo:

- Empleando los datos experimentales, se construye la gráfica de concentración frente a tiempo ($[A]$ frente a t). Si los datos están en una recta, el orden cinético es cero y la pendiente de la recta es $-k$. En caso contrario, se pasa al orden siguiente.
- Se construye la gráfica del logaritmo neperiano de la concentración frente al tiempo ($\ln[A]$ frente a t). Si el resultado es una recta, el orden cinético resultante es uno y la pendiente de la recta es $-k$. En caso contrario, se desecha el orden uno y se prueba el siguiente.
- Se prueba la representación gráfica del inverso de la concentración frente al tiempo ($1/[A]$ frente a t). Una línea recta significa orden 2. En caso contrario, se concluye que el orden es distinto de 0, 1 ó 2.

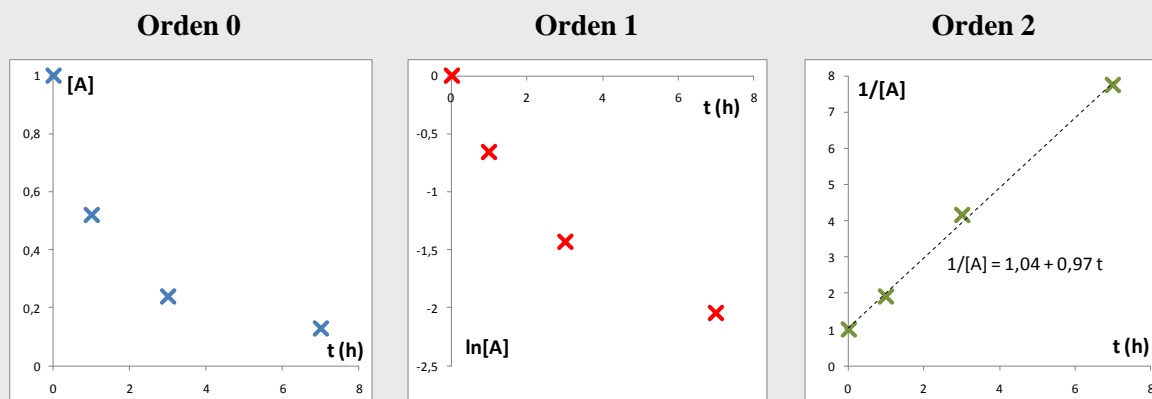
Conviene resaltar que una reacción que sigue una cinética de orden cero acaba en un tiempo finito. En cambio, para órdenes cinéticos 1 y 2, en teoría se necesita un tiempo infinito para que la concentración alcance un valor nulo. En la práctica, cuando $[A]$ tiene un valor tan pequeño que no es detectable por métodos químicos o físicos se considera que la reacción ha terminado. El tiempo necesario para llegar a $[A] \approx 0$ es en tal caso finito, aunque podría ser muy largo.

Ejemplo 1. Calcular la constante específica de velocidad de una reacción de la que se conocen los datos siguientes:

tiempo (horas)	0	1	3	7
Concentración (moles/litro)	1	0,52	0,24	0,129

Solución:

Se representan los datos experimentales dados de acuerdo a las gráficas de la Tabla 3:



- Claramente se observa que la gráfica $[A]$ frente a t no es una recta, luego se descarta orden 0.
- La gráfica de $\ln[A]$ frente a t tampoco es una recta, luego se descarta orden 1.
- Sin embargo, la gráfica $1/[A]$ frente a t es una recta, por lo que se concluye que el orden cinético es 2. Ajustando una recta a los datos de la gráfica se calcula el valor de la constante específica, que resulta $k = 0,97 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ (pendiente de la recta ajustada).

4.1.2 Método algebraico.

El método algebraico o método de tanteo, consiste simplemente en probar si los datos experimentales medidos en el laboratorio son consistentes con alguna de las leyes de velocidad integradas de la Tabla 2. Se recomienda proceder en orden de dificultad creciente, de 0 a 2, y se para en cuanto se encuentra un orden cuya ley integrada es capaz de describir los datos disponibles. En concreto, el procedimiento a seguir es el siguiente:

- Se empieza por suponer el orden cinético más fácil de comprobar numéricamente, que es el orden cero. Utilizando los valores concentración-tiempo disponibles y sustituyéndolos en la ecuación $[A] = [A]_0 - kt$, se calcula varias veces el valor de la constante k , utilizando para ello el máximo número de valores experimentales posible. Si en todos los casos se obtiene el mismo valor de k (dentro de los pequeños errores experimentales), y no existe una tendencia claramente creciente o decreciente en los valores calculados de la constante k , se concluye que la cinética es de orden cero. El valor de k será la media de los valores calculados. Si por el contrario k varía de forma clara empleando la ecuación correspondiente al orden 0, se prueba otro orden distinto.

- A continuación, se prueba si el orden cinético es uno. Para ello, se calculan los logaritmos neperianos de las concentraciones y se sustituyen, con sus tiempos respectivos, en la ecuación $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$, calculando k varias veces, como en el caso anterior. Si se obtiene el mismo valor de k en todos los casos (aproximadamente), la cinética es de orden uno; en caso contrario se probará otro orden.
- Por último, se prueba el orden cinético dos. Para ello, se calculan los inversos de las concentraciones y se introducen, con sus respectivos tiempos, en la ecuación $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$, para obtener valores de k . Si los valores obtenidos son apreciablemente constantes se considerará que el orden cinético es 2; si tampoco se obtiene un valor constante, solo puede concluirse que el orden cinético no es 2; si además no era 0 ni 1, la reacción tendrá un orden cinético superior a 2, fraccionario o de otro tipo no estudiado aquí.

Ejemplo 2. Resolver el ejemplo 1, pero esta vez utilizando el método algebraico.

Solución:

- 0) Se supone orden cinético cero y se calcula k a partir de la ecuación $[A] = [A]_0 - kt$, utilizando los datos experimentales:

t (h)	0	1	3	7
[A] (mol·L⁻¹)	1	0,52	0,24	0,129
k (mol·L⁻¹·h⁻¹)	-	0,480	0,253	0,124

Como los valores obtenidos de k son diferentes, se concluye que el orden cinético no es cero.

- 1) Se prueba con orden 1, y la ecuación $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$:

t (h)	0	1	3	7
ln[A]	0	-0,654	-1,427	-2,048
k (h⁻¹)	-	0,654	0,476	0,293

De nuevo, los valores de k obtenidos son diferentes y se concluye que el orden cinético no es uno.

- 2) Se prueba con orden 2 y la ecuación $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$:

t (h)	0	1	3	7
1/[A]	1	1,923	4,167	7,752
k (mol⁻¹·L·h⁻¹)	-	0,923	1,056	0,965

Los valores de k obtenidos son muy similares, así que se puede concluir que el orden cinético es dos y la constante específica de velocidad vale $k = 0,981 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ (promedio de los tres valores calculados).

4.2 Método de las velocidades iniciales.

Este método es más general que los expuestos anteriormente porque permite determinar cualquier orden cinético, no sólo los citados hasta ahora, y es por ello el más empleado en la práctica. Sin embargo, a veces es complicado determinar la velocidad al principio de la reacción, cuando ha transcurrido un tiempo finito pero breve. Se recuerda que, según se mencionó en la sección referente a los conceptos básicos, la definición correcta de la velocidad de reacción se hace en función de la derivada, y no mediante incrementos. En la práctica, la determinación de la velocidad inicial equivale a determinar la pendiente inicial de la curva de concentración frente a tiempo.

El método de la velocidad inicial se utiliza frecuentemente en combinación con el *método del aislamiento*, en el cual se realizan varias mediciones de la velocidad inicial de una reacción química variando únicamente la concentración de uno de los reactivos y manteniendo constantes las concentraciones del resto. A continuación, se plantea una ley de velocidad general que incluya las concentraciones todos los reactivos y en la cual sus respectivos órdenes cinéticos son las incógnitas a determinar. Si los experimentos se han realizado correctamente, se pueden hacer operaciones sencillas con los datos de velocidad y es posible determinar sucesivamente los órdenes cinéticos con respecto a todos los reactivos. Veamos cómo se utiliza este método con un ejemplo.

Ejemplo 4. Supóngase una reacción $A + B + C \rightarrow$ productos. Con los siguientes datos experimentales, calcular el orden de la reacción anterior respecto a A, B y C. Las concentraciones están en moles·litro⁻¹(M).

Experimento	[A] ₀	[B] ₀	[C] ₀	v ₀ (M·s ⁻¹)
1	1	0,5	2	10
2	0,5	0,5	2	5
3	0,5	1,5	2	45
4	1	0,5	1	10

Solución. En general, la ley de velocidad tendrá la forma:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$$

y deberá cumplirse también en el instante inicial, luego $v_0 = k[A]_0^{\alpha} [B]_0^{\beta} [C]_0^{\gamma}$. Si se sustituyen los datos de los cuatro experimentos en dicha expresión, se tienen las siguientes ecuaciones:

$$10 = k \cdot 1^\alpha \cdot 0,5^\beta \cdot 2^\gamma \quad (\text{e1})$$

$$5 = k \cdot 0,5^\alpha \cdot 0,5^\beta \cdot 2^\gamma \quad (\text{e2})$$

$$45 = k \cdot 0,5^\alpha \cdot 1,5^\beta \cdot 2^\gamma \quad (\text{e3})$$

$$10 = k \cdot 1^\alpha \cdot 0,5^\beta \cdot 1^\gamma \quad (\text{e4})$$

que corresponden a un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas (k , α , β y γ). El sistema se puede resolver de modo riguroso, pero es más sencillo recurrir al tanteo. Por ejemplo, se podría hacer lo siguiente:

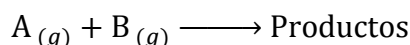
- Si se divide la ecuación (e1) entre la (e2), queda $2 = 2^\alpha$, de donde se deduce que $\alpha = 1$.
- Si se divide la ecuación (e3) entre la (e2), se obtiene $9 = 3^\beta$, de donde se deduce que $\beta = 2$.
- Dividiendo la ecuación (e1) entre la (e4), se obtiene $1 = 2^\gamma$, de donde se deduce que $\gamma = 0$.
- Se concluye que la reacción tiene cinética de orden 1, 2 y 0 con respecto a A, B y C, respectivamente, por tanto, el orden cinético global de la reacción es 3.
- Se calcula k sustituyendo los valores encontrados en cualquiera de las ecuaciones (e1-e4). Por ejemplo, con (e1) se obtiene $10 = k \cdot 1 \cdot 0,5^2$, de donde se deduce que $k = 40 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Finalmente, se verifica que todos los datos experimentales están de acuerdo con nuestra solución.

5. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

A continuación se introducirán las diferentes teorías que intentan explicar la cinética de las reacciones químicas. También se estudiará la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a diferentes factores, con especial hincapié en el efecto de la temperatura. Como norma general, se puede afirmar que un aumento de la temperatura incrementa la velocidad de todas las reacciones. Las excepciones, que no se tratarán, corresponden a reacciones complejas en las que alguno de sus pasos intermedios se ve obstaculizado por ese aumento de temperatura.

5.1 La teoría de colisiones (Arrhenius).

Supóngase la siguiente reacción en fase gas:



que se supone transcurre en un solo paso, por lo que es elemental (más adelante se introducirán reacciones más complejas que transcurren en varias etapas). Dado que para que las sustancias A y B reaccionen sus moléculas tienen que entrar en contacto, parece lógico pensar que la eficiencia y velocidad de una reacción en fase gaseosa debería estar directamente relacionada

con la frecuencia de los choques o colisiones entre las moléculas. Estos choques serían los responsables de romper los enlaces de las moléculas reaccionantes, permitiendo nuevos ordenamientos correspondientes a la formación de los enlaces de las moléculas de los productos.

La teoría cinético-molecular de gases, desarrollada en el siglo XIX, permitía calcular el número de colisiones en función de la temperatura y verificar la hipótesis citada. Ahí surgieron dos graves dificultades:

- En condiciones normales (1 atm y 298 K) se producen alrededor de 10^{27} colisiones por segundo en un volumen de gas de 1 ml. Con respecto a la cinética química, este número resulta demasiado elevado ya que, si todos los choques entre reactivos condujeran a la formación de productos, las reacciones entre gases se completarían de forma casi instantánea, lo cual está muy lejos de la realidad.
- Un aumento de temperatura de diez grados hace subir un 1% aproximadamente el número de choques entre moléculas, mientras que en la práctica se observa que la velocidad de las reacciones aumenta mucho más (a menudo se duplica o crece más del 100%).

En 1889 Arrhenius solucionó estas dos dificultades introduciendo el concepto de *choque eficaz* como aquel en el que las partículas poseen una energía cinética mayor o igual que un cierto valor umbral. Cuando las moléculas que chocan tienen una energía cinética menor que ese umbral, el choque es meramente elástico y las moléculas rebotan sin reaccionar. En cambio, si la energía es superior al umbral, se produce la reacción. Arrhenius denominó *energía de activación* (E_a) a ese valor umbral.

En la Figura 1 se representa la distribución de la suma de energías cinéticas de dos moléculas de un gas que colisionan a dos temperaturas diferentes, de acuerdo con la teoría cinética. Se observa que, al aumentar la temperatura, cambia la forma de la distribución y aumenta la fracción de colisiones con una energía mayor a la energía de activación, que se puede calcular como la integral de la función de distribución entre E_a y ∞ (área sombreada en la Figura 1). Así, cuando la temperatura aumenta en unos diez grados, a pesar de que no aumenta mucho el número total de choques (de 1 a 3%), sí que es factible que se duplique o más la fracción de choques eficaces, aumentando la velocidad de la reacción de forma espectacular.

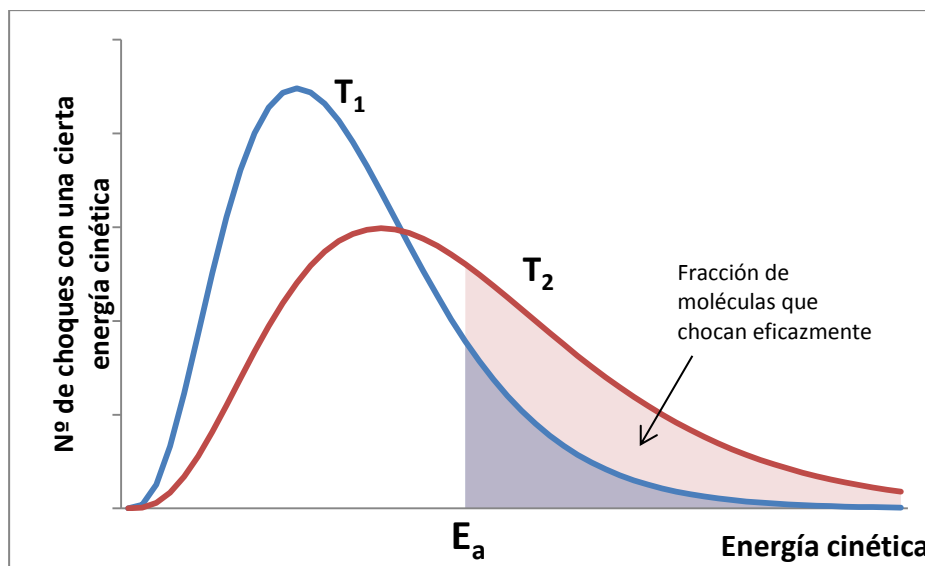


Figura 1 Distribución de Maxwell-Boltzmann de energías cinéticas de las moléculas de un gas que colisionan a dos temperaturas diferentes $T_1 < T_2$. El área sombreada muestra la proporción de choques con una energía cinética mayor que la energía de activación.

La teoría cinética de gases permite calcular la fracción de colisiones con energía superior a E_a . Esto es, se puede derivar de forma teórica la *ecuación de Arrhenius*, que había sido determinada previamente de forma experimental por el científico sueco. Dicha ecuación expresa la dependencia de la velocidad de reacción, a través de la constante de velocidad k , con la temperatura. Tiene la siguiente forma:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (6)$$

donde k es la constante específica de velocidad, A se denomina factor de frecuencia o factor pre-exponencial (relacionado con el número total de colisiones), E_a es la energía de activación, R la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Manipulando la ecuación (6) se puede obtener otra expresión que resulta muy útil en la práctica. Particularizando dicha ecuación para dos temperaturas T_1 y T_2 y tomando logaritmos neperianos se obtiene:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Finalmente, restando y agrupando términos queda:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7)$$

Esta ecuación permite calcular los valores de k_1 , k_2 , E_a , T_1 o T_2 , si son conocidos cuatro de ellos. Si se conocen valores de k a varias temperaturas, resulta más adecuado emplear un método gráfico, en el cual se representa $\ln k$ frente a $1/T$ y se ajustan los datos a una recta

mediante regresión lineal (ver Figura 2). La línea recta obtenida permite el cálculo de la energía de activación, así como detectar cualquier posible valor experimental erróneo.

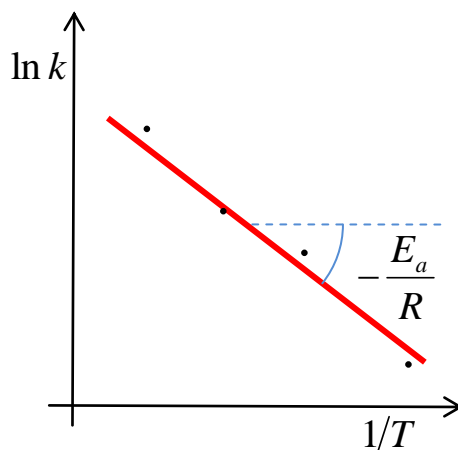


Figura 2 Datos experimentales de $\ln k$ frente a $1/T$ y ajuste lineal que permite determinar la Energía de activación de la reacción a partir de la pendiente.

Ejemplo 5. La descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno tiene una constante específica de velocidad de $1,30 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ a 20°C y de $4,80 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ a 40°C . Calcular: a) orden de reacción y energía de activación en kJ/mol, b) tiempo en minutos que tarda en reducirse en un 10% la concentración de peróxido a cada una de las temperaturas y c) velocidad de descomposición de una disolución 1 M de peróxido de hidrógeno, en el momento de prepararla y 100 horas después, a 40°C .

Solución. a) Según las unidades de la constante específica de reacción, esta debe ser de orden cinético uno. Calculamos la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius, ec. (7), con $k_1 = 1,30 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 4,80 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ K}$ y $T_2 = 40 + 273 = 313 \text{ K}$. Depejando E_a tenemos:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \cdot 293 \cdot 313 \cdot \ln\left(\frac{4,80}{1,30}\right)}{313 - 293} = 49,7 \text{ kJ/mol}$$

b) La concentración de peróxido sería 0,9 veces la concentración inicial. Sustituyendo en la ley integrada de orden 1 (ver Tabla 2) tenemos $0,9[A]_0 = [A]_0 e^{-kt}$, luego el tiempo necesario será $t = -\ln 0,9/k$. A 20°C tarda $t = 810,5 \text{ min}$ y a 40°C tarda $t = 219,5 \text{ min}$.

c) La ecuación de velocidad es $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$, con k la constante de velocidad a 40°C . En el instante inicial, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{M}$, luego $v_0 = 4,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Tras 100 h = 6000 min, la concentración será $[A] = 1 \cdot e^{-4,80 \cdot 10^{-4} \cdot 6000} = 0,056\text{M}$, y la velocidad será $v_{100} = 4,80 \cdot 10^{-4} \cdot 0,056 = 2,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La ecuación de Arrhenius no permitía una concordancia perfecta entre los cálculos teóricos y las observaciones experimentales en todas las reacciones conocidas. Para arreglarlo se desglosó el factor de frecuencia A en el producto pZ , donde Z se refería al número de colisiones entre moléculas por unidad de tiempo y p , el llamado factor estérico, siempre menor o mucho menor que la unidad, tomaba en consideración que las moléculas que colisionan no solo deben tener una energía suficiente sino también una orientación adecuada en el momento del choque. Por ejemplo, las moléculas I-I y H-H reaccionarán para dar 2 HI solo cuando choquen con la orientación adecuada (Figura 3(a)). Sin embargo, dos átomos de H darán H₂ cuando choquen casi en cualquier orientación espacial, por lo que su factor estérico p será mayor, más próximo a la unidad, en este caso (Figura 3(b)).

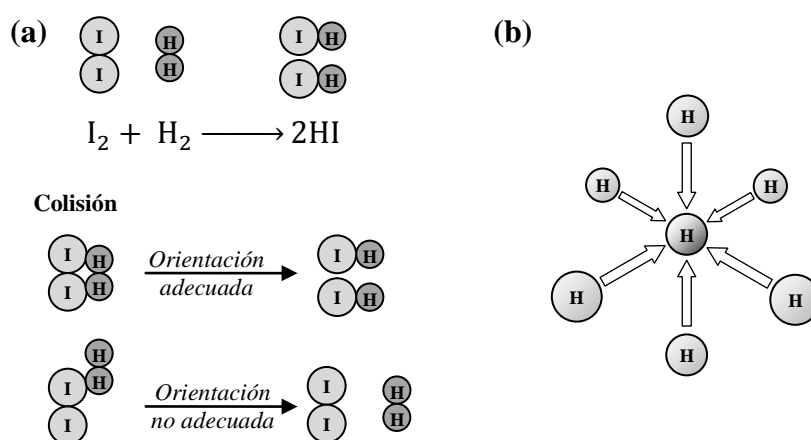


Figura 3 Efecto de la orientación de las moléculas en el momento del choque (factor estérico) en la eficiencia de cara a la reacción química.

La teoría de las colisiones descrita explicaba muy bien el transcurso de las reacciones sencillas de orden cinético y *molecularidad* (concepto que se tratará más adelante) dos; para las reacciones de orden y molecularidad uno fue necesario aceptar que en colisiones previas con otras moléculas o con las paredes del recipiente, una molécula concreta almacenaba tanta energía cinética-vibracional que uno, o más enlaces, se rompían generando los productos. Un orden cinético cero es ajeno a procesos elementales.

La teoría de colisiones falla a menudo para las reacciones en disolución. Los numerosos choques con las moléculas del disolvente dificultan la aproximación de las moléculas de los reactivos para chocar entre sí. Pero una vez cerca, las moléculas de disolvente producen un efecto jaula que dificulta que los reactivos se alejen. De esta forma se ayuda a la reacción, ya que se permiten más choques que si las moléculas rebotasen y se alejasen libremente.

5.2 Teoría de las velocidades absolutas.

En 1935 el norteamericano Eyring publicó su teoría de las velocidades absolutas. Esta teoría explica el transcurso de una reacción del modo siguiente, que se muestra de forma esquemática en la Figura 4:

- Los reactivos A y B parten del *estado inicial*, que es cuando se produce la colisión entre moléculas.
- Las moléculas se distorsionan y aumentan su energía de forma abrupta hasta alcanzar una energía máxima (de forma estricta, habría que hablar de un máximo de energía libre de Gibbs, es decir, un máximo de entalpía H y un mínimo de entropía S, por requerirse un aumento de orden). En ese punto se dice que se ha formado el *complejo activado* o *estado de transición*. Si las moléculas que colisionan no tienen suficiente energía para alcanzar el estado de transición, el choque es ineficaz.
- Una vez alcanzado el estado de transición, se puede reducir de nuevo la energía retornando hacia los reactivos o evolucionando hacia los productos (*estado final*).

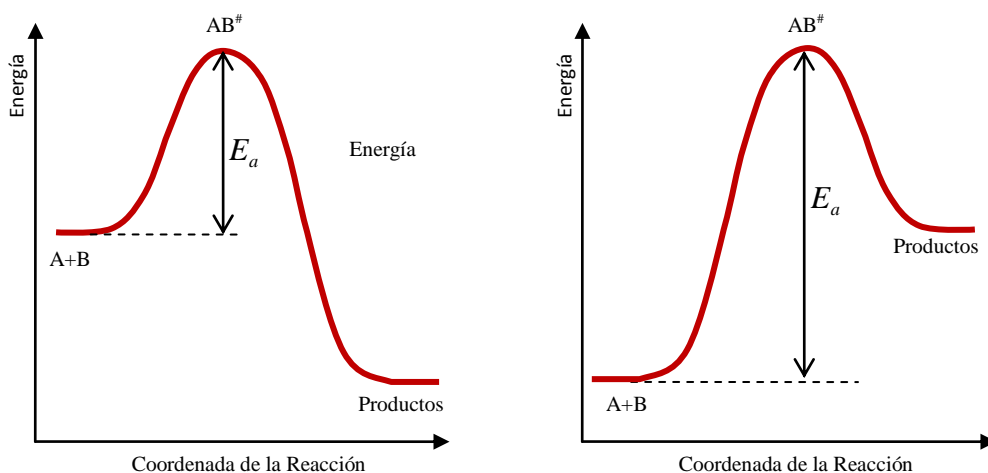
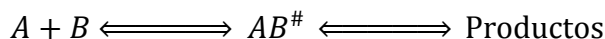


Figura 4 Perfil de energía de la reacción elemental $A + B \longrightarrow \text{Productos}$. La energía varía a medida que avanza la reacción. En la figura se muestran dos ejemplos: una reacción exotérmica (izquierda) y otra endotérmica (derecha).

El complejo activado, de vida fugaz, con enlaces de reactivos a medio romper y de productos a medio formar, se encuentra en equilibrio con los reactivos, e incluso con los productos si la reacción es reversible. En el diagrama de la Figura 4, esto se traduciría esquemáticamente en:



La subida para formar el complejo activado es diferente según ocurra desde el estado inicial o desde el estado final; la bajada, en cambio, es fácil y siempre igual de rápida, según propuso Eyring.

Como coordenada de la reacción, representada en los ejes de abscisas de la Figura 4, se pueden tomar las longitudes de enlace en los reactivos, complejo activado y/o productos. En la práctica, esta coordenada es sinónimo de avance o transcurso de la reacción.

Para aclarar las diferencias entre Cinética Química y Termodinámica (que se estudia en otro tema) se puede tomar el ejemplo del papel, la gasolina, el butano, la madera o cualquier otro combustible. De acuerdo con la Termodinámica, estos reactivos tienen a reaccionar espontáneamente con el oxígeno del aire, dado que sus combustiones transcurren con $\Delta G < 0$. En la práctica, dicha combustión no ocurre debido a la barrera cinética, la energía de activación E_a , que se opone al comienzo de la reacción, lo cual permite disponer y almacenar estos materiales sin que ardan espontáneamente. La combustión no comienza hasta que no se suministra esa energía necesaria mediante calor, una chispa, una cerilla encendida, etc. Una vez iniciada la reacción, su carácter fuertemente exotérmico hace innecesario cualquier aporte de energía adicional y la combustión se automantiene.

6. MECANISMOS DE REACCIÓN

Se denomina *reacción elemental* a aquella que transcurre en un único paso o etapa, y *reacción compleja* a la que requiere dos o más pasos o etapas.

La *molecularidad* se define como el número de moléculas de reactivos que participan o chocan en una reacción elemental. El valor más común de molecularidad es 2. Rara vez es 3 (es muy improbable un encuentro simultáneo en el mismo punto del espacio de tres moléculas con la energía adecuada) y, por extrapolación, se aceptan también los valores 1 o cero, aunque no suponen choques reales entre moléculas.

En una reacción elemental coinciden los valores de molecularidad, orden cinético y los coeficientes estequiométricos. En las reacciones complejas no tiene sentido hablar de molecularidad; si acaso, podría hablarse de la molecularidad de cada paso o etapa elemental.

Un *mecanismo de reacción* es una descripción detallada del transcurso de una reacción desde los reactivos iniciales hasta los productos finales. El mecanismo de una reacción solo se puede formular como hipótesis a partir de mediciones experimentales de la cinética química de dicha reacción, haciendo suposiciones o conjeturas fundadas sobre cuáles son los pasos intermedios. Dichos pasos intermedios deben verificarse experimentalmente para que un

mecanismo de reacción pueda ser dado por bueno. Del mismo modo, un nuevo descubrimiento experimental puede llevar a descartar un mecanismo de reacción propuesto con anterioridad y que sea necesario idear otro distinto. Es decir, nunca existe la certeza absoluta del acierto al proponer un mecanismo.

La velocidad global de una reacción compleja es igual a la velocidad de la etapa más lenta (o *etapa determinante*), que actúa como auténtico “cuello de botella” del mecanismo de reacción. Puede ser la primera etapa, la última, o puede que ocupe otro lugar en el mecanismo de reacción.

En una reacción compleja hay tantos estados de transición como etapas, pero surgen como novedad los *intermedios de reacción*. Se trata de especies inestables, de elevado contenido energético, pero de existencia no tan efímera como la de los estados de transición, y por tanto observables en el laboratorio. Dentro de un mecanismo hay tantos intermedios de reacción como etapas menos una. En la siguiente figura se muestran los perfiles de energía de una reacción elemental (Figura 5a) y otra en dos etapas (Figura 5b), siendo la 1ª etapa más lenta, por tener mayor energía de activación (sería la etapa determinante de dicho mecanismo).

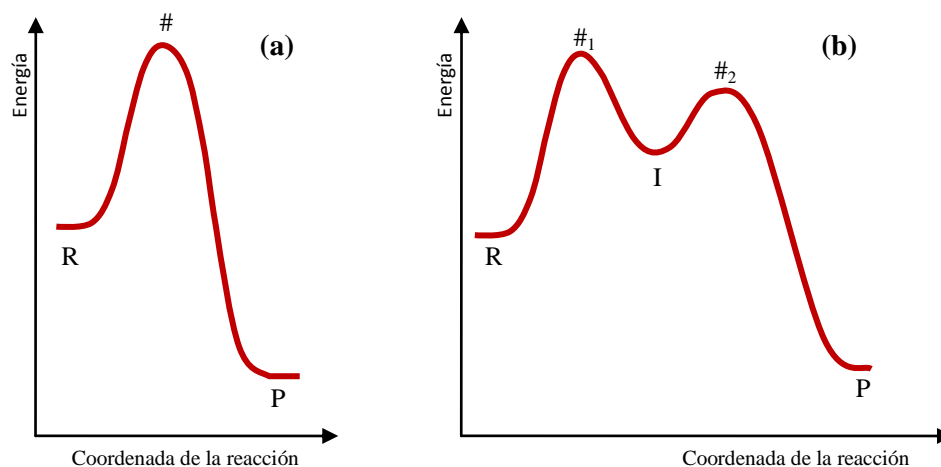
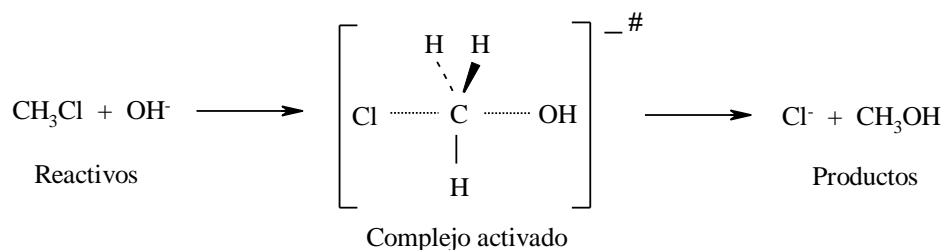


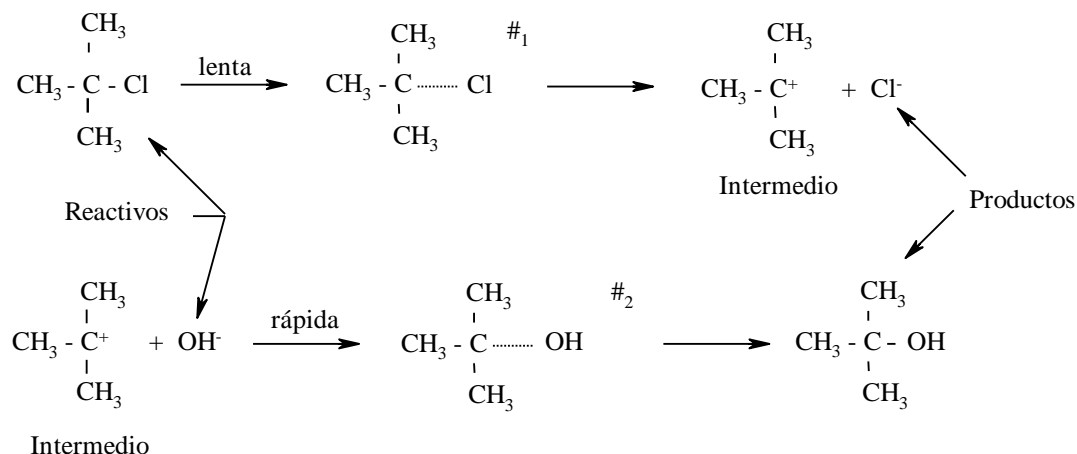
Figura 5 Perfiles de energía en una reacción elemental (a) y en una reacción con un mecanismo de dos etapas (b). R=reactivos, P=productos, I=intermedio, #=estados de transición (o complejos activados).

Veamos dos ejemplos de las reacciones químicas representadas en la Figura 5:

- Reacción elemental en una etapa, Figura 5a (ejemplo de reacción de sustitución nucleófila que se estudiará en Química II):



- Mecanismo en dos etapas, Figura 5b (obsérvese cómo, con otro reactivo diferente, la sustitución nucleófila tiene un mecanismo distinto):



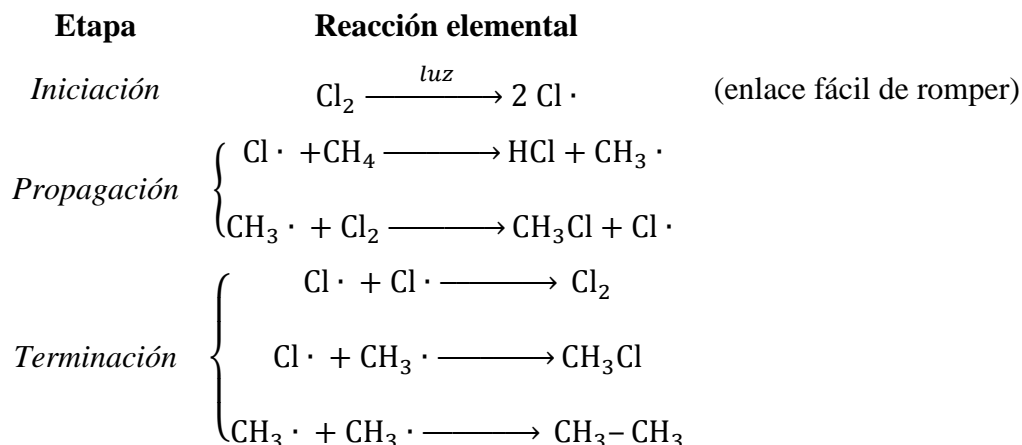
El mismo tipo de cinética puede ser exhibido por reacciones en una o en más etapas. Dicho de otro modo, solo con conocimiento de la cinética no se puede saber si una reacción es sencilla o compleja. Por otro lado, si el orden cinético es fraccionario, negativo o imposible de determinar, entonces sí que se puede asegurar que la reacción es compleja. Sin embargo, un orden cinético sencillo (0, 1, 2 o 3) no permite deducir a priori si la reacción es un proceso elemental en una etapa o uno complejo en varias.

El mecanismo de una reacción donde figuren 3 o más especies reaccionantes nunca puede ser en un único paso por la escasa probabilidad de choques entre tres moléculas.

6.1 Reacciones en cadena.

Se denomina reacción en cadena aquella en cuyo mecanismo se repiten muchas etapas. Hay tres clases de etapas muy importantes: en la etapa de *iniciación* se genera el intermedio, que comienza una secuencia de reacciones que se repiten, que constituyen la etapa de *propagación*, en las que el intermedio no se consume. Esta secuencia solo termina cuando el intermedio se consume en la etapa de *terminación*. Lo más frecuente es que los intermedios sean radicales libres, especies con al menos un electrón impar que, al desarrollarse el mecanismo, aumentan en número, permanecen constantes o disminuyen según la etapa que

tenga lugar. Un buen ejemplo de reacción en cadena es la reacción del cloro con el metano en presencia de luz:

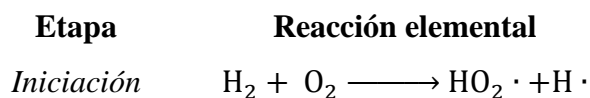


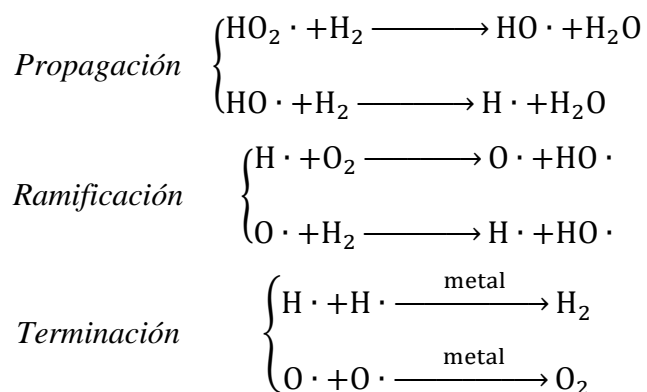
La luz no es capaz de romper enlaces C–H, más fuertes que los enlaces Cl–Cl; para romper este último enlace basta con luz visible, aunque la ultravioleta es más eficaz.

La cantidad de radicales libres presente es siempre pequeña comparada con el resto de moléculas. Por eso, las etapas de propagación se repiten muchísimas veces antes de que ocurran las etapas de terminación.

De una cadena como la del ejemplo anterior se dice que es *lineal*, ya que el número de radicales presentes en el sistema es siempre pequeño. Un tipo importante de reacción en cadena son las *reacciones explosivas*, que son reacciones que transcurren a una velocidad creciente sin poder ser detenidas hasta que se consuman todos los reactivos. Una reacción explosiva puede ser esencialmente de dos tipos:

- *Explosión térmica*: se trata normalmente de una reacción en cadena lineal y fuertemente exotérmica, como por ejemplo $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$. Si el calor liberado por la reacción no puede desprenderse con la suficiente rapidez, la temperatura de la mezcla de reacción se eleva y la velocidad de reacción aumenta sin control dando lugar a una explosión.
- Explosión por mecanismo de *cadena ramificada*: en estos mecanismos existen etapas, denominadas de *ramificación*, en las que el número de radicales libres crece en progresión geométrica, haciendo que la reacción se vuelva rápidamente explosiva. Un ejemplo de este tipo de explosión se puede dar en las mezclas oxígeno-hidrógeno, cuyo mecanismo de reacción es el siguiente:





La fisión del U-235 o del Pu-239 en una bomba atómica también son reacciones en cadena aceleradas por la liberación de neutrones en progresión geométrica.

7. CATÁLISIS

Un *catalizador* es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin sufrir un cambio químico permanente al final de la misma. Por ello, no aparece en la ecuación química global, sino que se suele indicar sobre la flecha de reacción. Al no sufrir transformación alguna (en teoría), se puede recuperar para su reutilización.

Desde el punto de vista cinético, el catalizador actúa proporcionando un mecanismo de reacción alternativo. Las etapas de este mecanismo alternativo tienen una energía de activación menor que las de la reacción original, y por lo tanto se desarrollan más rápidamente. Por ejemplo, en la reacción: $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ sin catalizador la energía de activación es 183 kJ/mol, con catalizador de oro es 105 kJ/mol, y con catalizador de platino es 58 kJ/mol.

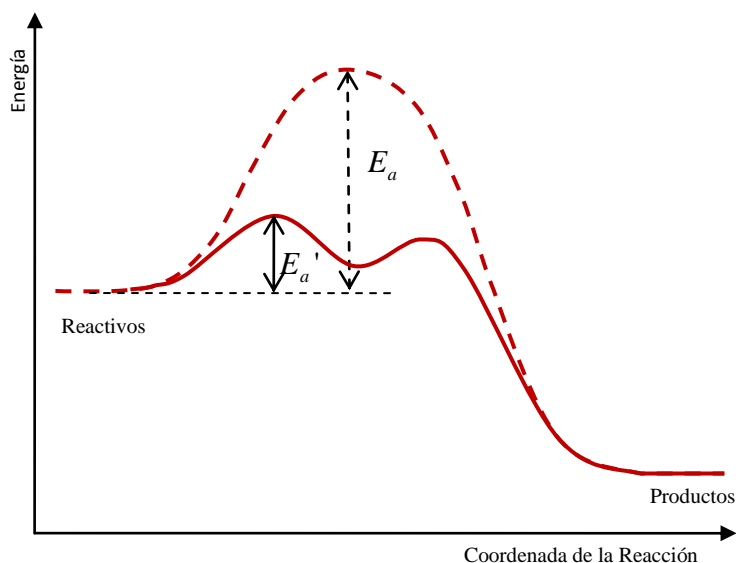


Figura 6 Perfiles de energía en una reacción química (línea discontinua) y de la misma reacción catalizada (línea continua).

El catalizador afecta por igual a la reacción directa y a la inversa y, por ello, no desplaza la posición de equilibrio de la reacción: simplemente permite alcanzarlo en un tiempo menor. La Figura 6 muestra un esquema simple de una reacción catalítica, donde se observa que la energía de activación de la reacción catalizada es mucho menor que la de la reacción sin catalizar.

Ejemplo 6. Para un determinado proceso químico la energía de activación vale 67000 J/mol a 298 K. Si a esta temperatura se lleva a cabo en presencia de un catalizador, la energía de activación pasa a ser 49893 J/mol. Calcular cuánto habrá aumentado la velocidad de la reacción.

Solución. Lo que habrá variado es k ; utilizando dos veces la ecuación de Arrhenius, con y sin catalizador, se tiene:

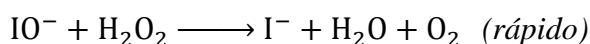
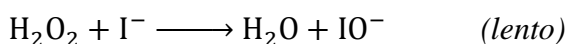
$$k = Ae^{-\frac{67000}{8,31 \cdot 298}} \quad k_{cat} = Ae^{-\frac{48893}{8,31 \cdot 298}}$$

Dividiendo la segunda constante entre la primera se obtiene lo que habrá aumentado la velocidad:

$$\frac{k_{cat}}{k} = e^{\frac{17107}{8,31 \cdot 298}} = 1000$$

Según la fase en la que se encuentren el catalizador y las sustancias que reaccionan, la catálisis puede ser:

- **Homogénea.** El catalizador está en la misma fase que los reactivos. Un ejemplo es la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno: $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Cuando la reacción tiene lugar en presencia de yoduro, que actúa como catalizador, la ley de velocidad es $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$, y se justifica por el mecanismo:



- **Heterogénea.** El catalizador está en otra fase distinta a la de los reactivos, normalmente en forma de sólido. En la Figura 7 se muestra un esquema sencillo del desarrollo de la reacción $\text{A}_2 + \text{B}_2 \longrightarrow 2\text{AB}$, catalizada en la superficie de un sólido:

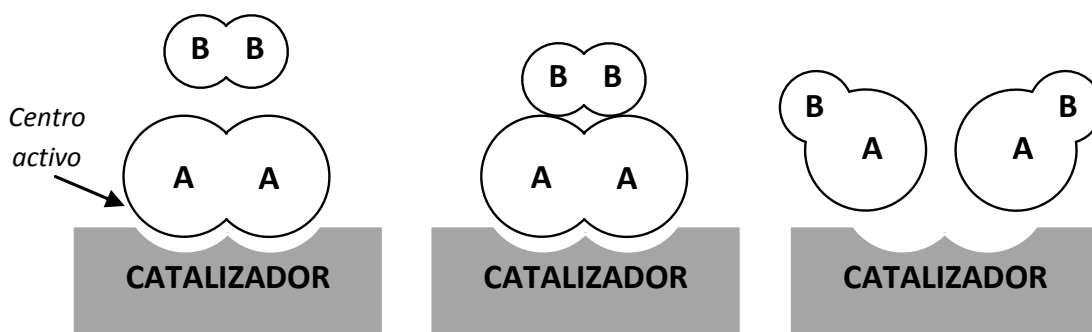


Figura 7 Reacción catalizada en la superficie de un sólido.

Los centros activos son los puntos de la superficie del catalizador donde se combinan los reactivos por debilitamiento de enlaces. Suelen ser sitios con defectos de sólido donde se adsorben uno o más reactivos. La adsorción puede ser de dos formas:

- *Fisisorción*: Adsorción debida sobre todo a fuerzas de Van der Waals.
- *Quimisorción*: Adsorción debida a interacciones más fuertes (enlace covalente).

No debe confundirse adsorción (fenómeno superficial) con absorción (penetra un gas o un líquido en un sólido).

La síntesis del amoníaco es un ejemplo de catálisis heterogénea en la que las moléculas gaseosas de nitrógeno e hidrógeno son adsorbidas en la superficie del catalizador sólido, produciéndose las moléculas de amoníaco a través de diferentes estados intermedios como se muestra en la Figura 8. La velocidad con que son adsorbidas las moléculas de nitrógeno es lo que determina la velocidad de reacción y es independiente de las concentraciones.

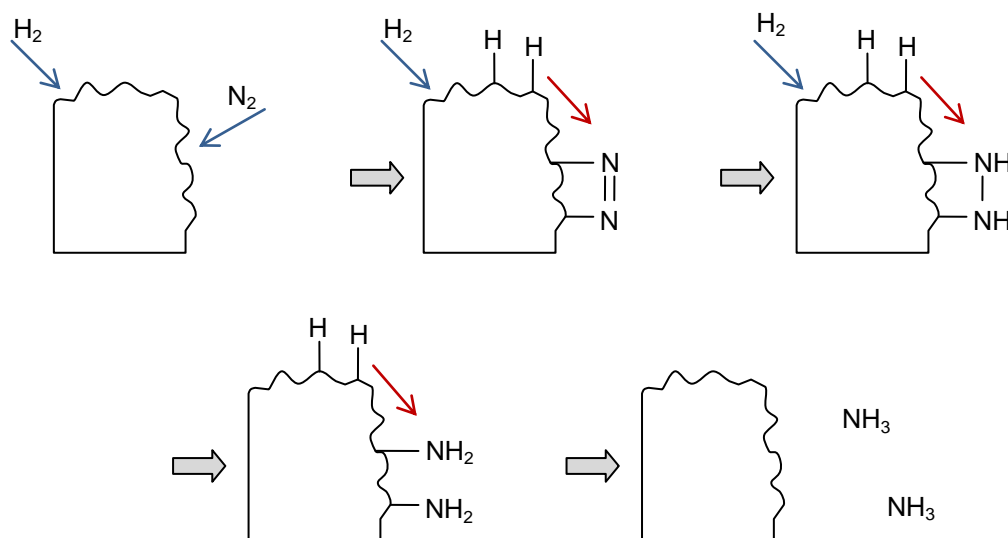
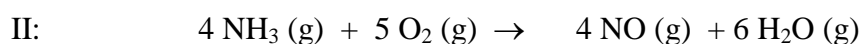
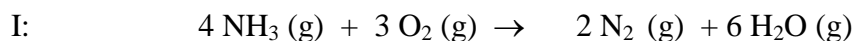


Figura 8 Reacción de síntesis del amoníaco catalizada en la superficie de un sólido.

Una característica destacada de los catalizadores es que suelen ser muy específicos. Así, las reacciones:



compiten, de forma que al oxidar el amoníaco con oxígeno para obtener óxido nítrico (y a partir del ácido nítrico), se obtienen trazas de N_2 . Con una aleación de Pt (99%) y Rh (1%) como catalizador, la velocidad de II se ve tan incrementada que casi excluye la anterior.

Los inhibidores o catalizadores negativos actúan normalmente *envenenando* un catalizador, por ocupación de sus centros activos e interrumpiendo así su acción. Los inhibidores también pueden romper una reacción en cadena o actuar de otras maneras. No debe

entenderse que el inhibidor propone sin más un mecanismo más lento para la reacción, porque en ese caso no se seguiría esa vía. Lo que ocurre es que el inhibidor impide un mecanismo más rápido, por lo que la reacción tiene que seguir otro más lento.

Como ejemplo de catálisis, dada su importancia, y con objeto de apreciar la complejidad del fenómeno, se comentan algunas cuestiones sobre el convertidor catalítico usado en los automóviles para disminuir su contribución a la contaminación ambiental. En los tubos de escape de los automóviles se incluyen hoy en día catalizadores para reducir la emisión de CO, óxidos de nitrógeno (representados por NO_x , donde $x=1$ o 2) e hidrocarburos (C_xH_y) no quemados, que se obtienen acompañando a CO_2 y H_2O , y que se vierten a la atmósfera, contaminándola, dado que el CO es tóxico y los compuestos NO_x y C_xH_y participan en la formación del “smog” fotoquímico.

Estos convertidores catalíticos, que facilitan la oxidación, se envenenan con plomo. Por eso interesa eliminar el plomo en las gasolinas (aparte de que también es contaminante), donde se encuentra como plomo tetraetilo, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, un aditivo de las gasolinas que mejora su combustión en el motor.

El convertidor catalítico que se usa en automóviles debe desempeñar, esencialmente, dos funciones:

- Oxidación: $\text{CO}, \text{C}_x\text{H}_y + \text{Oxígeno} \longrightarrow \text{CO}_2 \text{ y } \text{H}_2\text{O}$
- Reducción de los óxidos de nitrógeno: $\text{NO}, \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2$

Estas dos funciones requieren catalizadores distintos. Además, los catalizadores deben ser eficaces en un amplio margen de temperaturas, ser resistentes frente al envenenamiento por ciertos componentes de los gases de emisión, soportar las turbulencias de los gases de escape y choques mecánicos, entre otras cuestiones. Suelen estar formados por óxidos de metales de transición y metales nobles como el platino, soportados sobre una hoja metálica delgada en zigzag para favorecer el paso de los gases de escape y aumentar el área superficial, facilitando el contacto.

La biología muestra otro importante ejemplo de reacción catalítica. La mayoría de las reacciones que ocurren en los seres vivos están catalizadas por los catalizadores biológicos denominados *enzimas*, que son proteínas de alto peso molecular. Las enzimas aumentan la velocidad de las reacciones bioquímicas por factores que van de 10^6 a 10^{12} , y presentan un carácter muy específico en su acción. La molécula sobre la que actúa la enzima se denomina *sustrato*. El sustrato se une a la enzima en un centro activo de esta, formando el complejo enzima-sustrato. La catálisis enzimática es homogénea dado que tanto el sustrato como la enzima están en disolución acuosa.

Muchas reacciones enzimáticas transcurren a temperaturas próximas a 37 °C (temperatura del cuerpo). Si la temperatura aumenta por encima de ese valor, la estructura de la enzima cambia, alterando las posiciones activas y perdiendo así la actividad enzimática.

8. PROBLEMAS RESUELTOS

1. Sea la reacción $2A + B \longrightarrow \text{Productos}$. Calcular:

- El orden de la reacción con respecto a A y B, así como el orden cinético global.
- La ley de velocidad y el valor de la constante específica de velocidad.

DATOS:

Velocidad inicial (M·s⁻¹):	0,030	0,059	0,060	0,089	0,090
[A], (moles/l):	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
[B], (moles/l):	0,2	0,2	0,3	0,5	0,3

Solución:

La comparación de la 1ª con la 2ª experiencia, permite observar que la velocidad es proporcional a [A] pues al duplicar ésta lo hace aquélla, dentro del error experimental: $0,059 \approx 2 \times 0,030$. Comparar 2ª con 3ª o 4ª con 5ª permite ver que la velocidad no depende de [B], o si se prefiere que el orden cinético en B es cero. Hay que considerar, una vez más, como pequeño error experimental que $0,059 \approx 0,060$ y que $0,089 \approx 0,090$. Más comparaciones no aportan ya nada nuevo sino que confirman lo expuesto.

orden cinético global: $1 + 0 = 1$

$v = k [A]^1[B]^0 = k [A]$

$k = v/[A]$ y, por ejemplo, $k = 0,030/0,1 = 0,3 \text{ s}^{-1}$

2. Discutir razonadamente la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- En un proceso elemental $A \longrightarrow B$ en el que la vida media de A es de 1,5 horas, la concentración de B se duplica cada 1,5 horas.
- La concentración de una sustancia se reduce cada día en un 10% de su valor al inicio de ese día, luego su desaparición sigue una cinética de orden cero.

Solución:

a) Falso. Basta este ejemplo numérico:

Tiempo	0	1,5	3	4,5	
[A]	A	A/2	A/4	A/8	(A + B = constante)

[B] 0 A/2 3A/4 7A/8

b) Falso. Veamos un ejemplo ficticio:

DÍA 0 1 2 3 4

[A] A 0,9A 0,81A 0,729A 0,656A

el orden cero (velocidad constante) requeriría:

 A 0,9A 0,8A 0,7A 0,6A etc

3. Un reactivo en concentración 1,0 M se descompone a tal velocidad que al cabo de una hora su concentración es 0,5 M. Calcular el tiempo necesario para pasar de 0,5 a 0,125 M, y el valor de la constante específica de velocidad si el orden cinético fuese 0, 1 o 2.

Solución:

Hagamos los tres casos en paralelo:

Orden 0	Orden 1	Orden 2
$C_0 - C = k_0 t$ $1 - 0,5 = k_0 \cdot 1$ $k_0 = 0,5 M h^{-1}$ ----- $0,5 - 0,125 = 0,5 t$ $t = \frac{0,375}{0,5} = 0,75 \text{ horas}$	$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t$ $\ln \frac{1}{0,5} = k_1 \cdot 1$ $k_1 = 0,69 h^{-1}$ ----- $\ln \frac{0,5}{0,125} = 0,69 t$ $t = 2 \text{ horas}$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$ $\frac{1}{0,5} - \frac{1}{1} = k_2 \cdot 1$ $k_2 = 1 M^{-1} \cdot h^{-1}$ ----- $\frac{1}{0,125} - \frac{1}{0,5} = 1 \cdot t$ $8 - 2 = t$ $t = 6 \text{ horas}$

9. PROBLEMAS PROPUESTOS

- Sea un proceso elemental bimolecular $A + B \longrightarrow C$. Cuando se parte de concentraciones iguales de A y B, se consigue una transformación del 25% en 10 minutos.
 - ¿Cuánto tiempo es necesario para que la transformación sea del 90%?
 - Con los datos del problema, ¿se podría establecer el mecanismo de la reacción?
- La reacción de descomposición a 27 °C del dietiléter para dar etano, monóxido de carbono y metano presenta una energía de activación de 224 kJ/mol en ausencia de

catalizador. Con vapor de yodo como catalizador la velocidad aumenta 10^{12} veces. Estimar la energía de activación del proceso catalizado.

3. Para la reacción $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron los siguientes datos a 1100 K:

[NO], M	[H ₂], M	Velocidad (mol/L·s)
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
$15 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$
$15 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$

Se pide:

- El orden con respecto al NO, al H₂, y el orden total.
 - La ley de velocidad.
 - La constante de velocidad.
4. Calcular el tiempo necesario para que se complete la mitad de una reacción de neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte, si el ácido y la base tienen la misma concentración, 0,03 N, y la constante de velocidad vale $3,2 \cdot 10^{12}$ litros·mol⁻¹·s⁻¹.

5. La especie B₂ se descompone según el proceso: $\text{B}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{B} (\text{g})$. En un experimento a 300 °C se coloca B₂ en un recipiente vacío y la presión del recipiente varía de la forma:

t (min)	0	10	20	60
P (mmHg)	200	211	220	259

Determinar el orden y la constante de velocidad. Cuando el experimento se repite en las mismas condiciones iniciales pero a 320 °C, la presión tras diez minutos de reacción es 300 mmHg. Calcular la energía de activación de este proceso entre 300 y 320 °C. Datos: R = 8,3 J/mol·K



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

TERMODINÁMICA QUÍMICA

ÍNDICE

- 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS*
- 2. CONCEPTOS BÁSICOS Y DEFINICIONES*
- 3. ENERGÍA INTERNA. EL PRIMER PRINCIPIO*
- 4. ENTALPÍA Y ENERGÍA INTERNA*
- 5. CAPACIDAD CALORÍFICA*
- 6. TERMOQUÍMICA*
- 7. SEGUNDO PRINCIPIO. ENTROPÍA*
- 8. CÁLCULO DE ΔG*
- 9. PROBLEMAS PROPUESTOS A LOS ALUMNOS*

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Cuando alguien se plantea llevar a la práctica una reacción química, surgen inmediatamente algunas cuestiones básicas y fundamentales. Una de las primeras se refiere a la **energía puesta en juego en el proceso**; se trata de obtener respuestas a preguntas como:

- ¿Cuánta energía ha de aportarse para realizar ese proceso a una temperatura dada?
- O bien, ¿cuánta energía podemos extraer de ese proceso?

Otra cuestión fundamental es la **espontaneidad del proceso**, que determina la posibilidad de realización del mismo. Las preguntas serían en este caso:

- ¿Puede realizarse el proceso (es espontáneo) en las condiciones de temperatura y presiones o concentraciones previstas?
- ¿Qué condiciones han de elegirse para que sea espontáneo el proceso?

La Termodinámica es una ciencia que se basa en dos o tres principios fundamentales, simples y experimentales (no se deducen sino que se comprueban continuamente en la práctica; esto es importante, puesto que significa que las conclusiones de la Termodinámica son independientes de las concepciones vigentes en cada momento sobre la estructura de la materia). A partir de esos principios básicos la Termodinámica aporta información que permite resolver las cuestiones planteadas arriba, cuestiones que definen los objetivos del tema.

OBJETIVOS:

- ◆ **Aprender a calcular los cambios de energía que corresponden a las reacciones químicas.**
- ◆ **Relación entalpía ↔ energía interna.**
- ◆ **Cálculo de entalpías a diferentes temperaturas.**
- ◆ **Cálculos de entropía y función de Gibbs.**
- ◆ **Aprender a determinar la espontaneidad de una reacción química en unas condiciones dadas.**

La Termodinámica resulta también determinante en otra cuestión clave de la reacción química, la cuestión del equilibrio, que se abordará en el tema siguiente. Ambos temas, el de equilibrio y el que nos ocupa, tienen un planteamiento eminentemente práctico, orientado a la resolución de problemas de aplicación de la Termodinámica en el campo de la reacción química.

2. CONCEPTOS BÁSICOS Y DEFINICIONES

Sistema: parte del universo que estudiamos (por ejemplo, el interior del reactor químico).

Entorno: resto del universo (exterior del reactor).

Un sistema puede ser:

Abierto: puede intercambiar masa y energía con el entorno.

Cerrado: sólo puede intercambiar energía con el entorno.

Aislado: no puede intercambiar ni masa ni energía con el entorno.

Definir el estado de un sistema: dar un número mínimo de valores de propiedades macroscópicas del sistema (como P, V, T, E, etc.) que nos permita reproducirlo con exactitud.

Función o variable de estado: propiedad macroscópica del sistema cuyo valor depende únicamente del estado del sistema, no de su historia. Si F es una función de estado, en cualquier transformación del sistema entre dos estados diferentes 1 y 2 se cumplirá que ΔF tiene un valor único independiente del camino o del tipo de proceso seguido ($\Delta F = F_2 - F_1$). Por ejemplo, supongamos que calentamos un mol de gas de T_1 a T_2 ; T es función de estado, ya que ΔT no depende de cómo realicemos el proceso. Sin embargo, el calor necesario para esa transformación depende de cómo se realice el proceso, será mayor si el gas realiza un trabajo sobre el entorno durante el proceso que si no lo realiza; podemos decir que el calor no es función de estado.

Esta es una cuestión muy importante; el hecho de que una propiedad sea función de estado incrementa enormemente la utilidad de los valores medidos experimentalmente para esa propiedad, ya que servirán para cualquier transformación entre esos dos estados, sea cual sea el proceso seguido para realizar la transformación. Incluso permitirá calcular incrementos para transformaciones que no pueden realizarse en la práctica. Por este motivo en las bases de datos termodinámicos suelen tabularse funciones y variables de estado.

Ecuación de estado: ecuación que relaciona funciones y/o variables de estado de un sistema, y que permite describir su comportamiento. La más conocida es la ecuación de estado de un gas ideal.

3. ENERGÍA INTERNA. EL PRIMER PRINCIPIO

El primer principio de la Termodinámica aporta información para calcular los cambios de energía que se producen en las reacciones químicas. A cada estado de un sistema, que puede definirse mediante un conjunto de variables y funciones de estado, se le asigna un nivel relativo de **energía interna (U)**.

La energía interna es una función de estado, de la que se manejan siempre valores relativos. No es posible conocer los valores absolutos, pero esto no supone un problema serio, dado que lo que nos interesa son los valores de ΔU .

El primer principio dice que la energía interna del universo permanece constante. Puede generalizarse para cualquier sistema aislado:

$$(\Delta U)_{\text{sistema aislado}} = 0 \quad (1)$$

Un sistema más reducido, cerrado, puede variar U intercambiando **calor (q)** y/o **trabajo (w)** con el entorno. Si se utiliza el convenio de signos recogido en la Figura 1, puede enunciarse el primer principio para ese sistema según la ecuación (2).

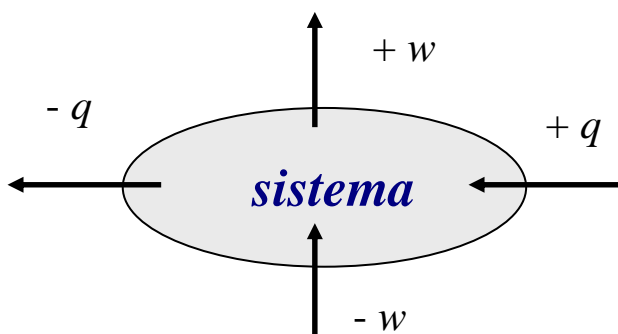


Fig. 1. Convenio clásico de signos. El calor cedido al entorno, que reduce la energía del sistema, tiene signo negativo. En cambio el trabajo realizado sobre el entorno, que también reduce la energía del sistema, tiene signo positivo.

Energía interna: Suma de las energías cinética y potencial del sistema, en todas sus formas.

Energía cinética: La asociada al movimiento de las partículas del sistema; en un sistema con moléculas poliatómicas sería la suma de las energías traslacional, rotacional y vibracional.

Energía potencial: La que posee el sistema en función de la localización de sus partículas en campos gravitatorios, magnéticos o eléctricos (por ejemplo, el campo eléctrico creado por los núcleos positivos, o los campos creados por unas moléculas sobre otras).

Calor es la energía que fluye de un cuerpo caliente a otro frío cuando ambos se sitúan en contacto térmico. *Trabajo* es cualquier transferencia de energía desde o hacia un sistema en forma distinta del calor. Puede ser mecánico, químico, eléctrico.

$$\boxed{\Delta U = q - w} \quad (2)$$

En cuanto al trabajo, consideraremos solo el relacionado con los cambios de volumen que experimenta el sistema como consecuencia de procesos físicos o químicos. Este trabajo, que podemos llamar de compresión-expansión (a veces se le llama trabajo mecánico), puede expresarse como:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (3)$$

Nota importante: En muchos textos se emplea el convenio de signos opuesto, en cuanto al trabajo, al aquí empleado. Es importante conocer el convenio, ya que en ese caso se tendría que:

$$\Delta U = q + w \quad \text{y} \quad w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

4. ENTALPÍA Y ENERGÍA INTERNA (q_p y q_v)

Uno de los objetivos del tema es saber cuánto calor se pone en juego en una reacción química cualquiera. El hecho de que q no sea una función de estado supone un problema importante; sin embargo, hay dos casos en los que q es realmente una función de estado, y se trata de los dos casos más importantes en la práctica.

4.1. Procesos que se realizan a volumen constante

En este caso sucede que $q = q_v$ y $w = 0$ Por tanto,

$$\boxed{q_v = \Delta U} \quad (4)$$

Es decir, ΔU es el calor puesto en juego en un proceso a volumen constante, y en esas condiciones el calor es función de estado. La importancia de este hecho radica en que los calores de reacción suelen medirse experimentalmente en calorímetros que funcionan a volumen constante; esto es, experimentalmente suele determinarse ΔU .

4.2. Procesos que se realizan a presión constante

En este caso, $q = q_p$ y $w = PV_2 - PV_1$

$$\Delta U = q - w = q_p - PV_2 + PV_1 \quad (5)$$

$$q_p = U_2 + PV_2 - (U_1 + PV_1) \quad (6)$$

Definimos una nueva función, la **entalpía (H)**

$$\boxed{H = U + PV} \quad (7)$$

que *es función de estado* por ser una combinación de funciones y variables de estado.

$$\boxed{q_p = \Delta H} \quad (8)$$

Así, el calor puesto en juego en un proceso a presión constante, esto es ΔH , es también una función de estado. Este resultado es importante porque una buena parte de las reacciones químicas se realizan en la práctica a presión constante, como por ejemplo los procesos que se realizan a presión atmosférica. Más adelante aparecerán algunas consecuencias de que H y U sean funciones de estado.

5. CAPACIDAD CALORÍFICA

Se necesita todavía recordar otro concepto para poder resolver las cuestiones de la Termoquímica. **La capacidad calorífica de una sustancia permite relacionar las variaciones de temperatura con los cambios en el contenido de calor de esa sustancia.** El primer principio indica que cuando se suministra calor a cualquier sustancia, supongamos que sin realizar trabajo mecánico ni reaccionar ni cambiar de fase, aumenta su energía interna. En este caso, ese aumento se debe a un incremento del movimiento de las partículas que forman esa sustancia, por lo que aumenta la energía cinética promedio y por tanto la temperatura (*la temperatura puede considerarse como una medida de la energía cinética promedio de un sistema*). Sin embargo, dos sustancias distintas experimentarán en principio diferentes cambios de temperatura cuando se les suministre la misma cantidad de calor, debido a que tienen distinta capacidad para almacenar calor en forma de energía cinética, distinta capacidad calorífica.

La causa de la diferencia está en la distinta naturaleza de las partículas (átomos, moléculas, iones) y enlaces que forman la sustancia. Por ello cabe esperar que la capacidad calorífica de una sustancia dependa del estado de la misma, esto es, dependa de la temperatura ($C = f$

(T)) y sea *claramente diferente* para los diferentes estados de agregación de esa sustancia (sólido, líquido, gas). Dado que, como se ha visto más arriba, el calor depende de cómo se realice el proceso de suministro de calor, la capacidad calorífica depende también de ello. Por ello suelen emplearse la capacidad calorífica a presión constante (C_p) y la capacidad calorífica a volumen constante (C_v). Lo mismo sucede con el calor específico (C_{e_p} , C_{e_v}). La diferencia entre ambas magnitudes radica en las unidades ($J/g \cdot K$ para C_e y $J/mol \cdot K$ para C , que es una magnitud molar).

Ahora es posible establecer la relación entre q y ΔT

$$q_p = \Delta H = \int n C_p dT \quad (9)$$

$$q_v = \Delta U = \int n C_v dT \quad (10)$$

donde n es el número de moles.

Cuando el intervalo de temperaturas es pequeño, o en cualquier caso si no se conoce la función $C = f(T)$, se puede aproximar suponiendo C independiente de T . En tal caso tenemos que:

$$q_p = \Delta H = n C_p \Delta T = m C_{e_p} \Delta T \quad (11)$$

$$q_v = \Delta U = n C_v \Delta T = m C_{e_v} \Delta T \quad (12)$$

donde m = masa

6. TERMOQUÍMICA

Tras revisar los conceptos básicos, la cuestión que se plantea ahora es cómo averiguar el calor puesto en juego en una reacción o en un proceso fisicoquímico. Evidentemente, existen dos posibilidades:

- i. *Llevar a cabo el proceso o reacción y medir experimentalmente el calor asociado.*
- ii. *Buscar el valor en alguna base de datos termodinámicos.*

Por supuesto, la primera posibilidad es más lenta y costosa. El método clásico de medida emplea calorímetros como el de la figura 2.

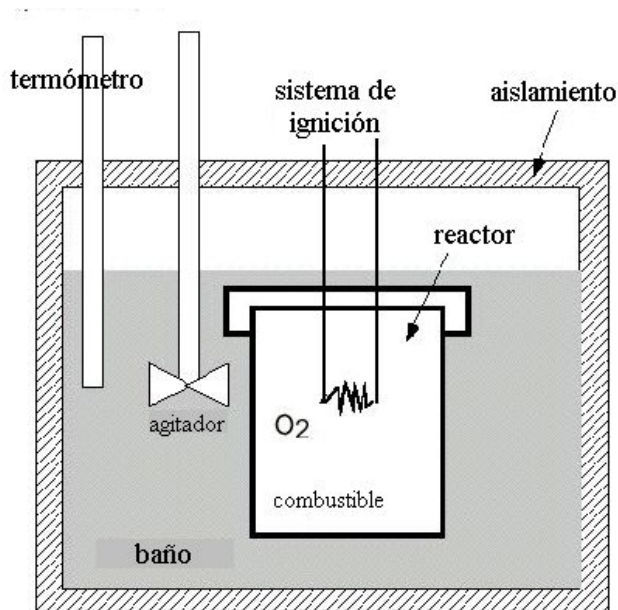


Fig.2. Esquema de calorímetro (aplicado a la medida de un calor de combustión)

El reactor se sitúa dentro de un baño (normalmente agua), en un recipiente aislado térmicamente. El calor puesto en juego en la reacción se traduce en una variación de la temperatura del baño. Para calcular el calor de reacción es preciso conocer la capacidad calorífica equivalente del calorímetro, propia de cada equipo, que suele determinarse mediante calibración con una reacción bien conocida.

Es importante reseñar que en estas condiciones se mide ΔU (volumen constante). Para calcular ΔH es necesario conocer la relación existente entre esos valores:

$$\Delta H_{\text{reac}} = \Delta U_{\text{reac}} + P\Delta V_{\text{reac}} \quad (13)$$

Conociendo los volúmenes molares de reactivos y productos, podemos calcular ΔV_{reac} .

Ejemplo 1. Para fundir un mol de hielo a 0 °C y 1 atm se necesitan 1440 cal. Los volúmenes molares del hielo y del agua son 0,0196 y 0,0180 L a 0 °C. Calcular ΔH y ΔU para la fusión del agua a 0 °C.

Solución:

Dado que el problema especifica que el valor que aparece corresponde al proceso a presión constante de 1 atm, podemos decir que $\Delta H^\circ = 1440$ cal/mol. Tenemos los volúmenes molares, con lo que podemos calcular la diferencia entre entalpía y energía, empleando la ecuación (13).

$$P\Delta V = 1 (0,018 - 0,0196) = - 0,0016 \text{ atm l/mol}$$

Podemos unificar las unidades recordando que $R = 0,082$ atm l/mol K = 2 cal/mol K

Esto es, $P\Delta V = - 0,039$ cal/mol

Vemos que la diferencia es perfectamente despreciable frente a 1440. Podemos decir que, en este caso, coinciden los valores de energía y entalpía. Este resultado se explica porque la variación de volumen de sólidos y líquidos en reacciones químicas es muy pequeña. No sucede lo mismo cuando varía el número de moles de gas como consecuencia de la reacción.

En muchos casos no es necesario conocer los volúmenes molares; cuando en la reacción se produce un cambio neto en el número de moles de gas ($\Delta n \neq 0$), las variaciones de volumen de sólidos y líquidos son despreciables frente a la variación del volumen de los gases. Si puede considerarse un comportamiento ideal de los gases, la variación de volumen puede expresarse como:

$$\Delta V_{\text{reac}} = (RT/P) \Delta n \quad (14)$$

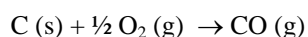
En estos casos es aceptable emplear la ecuación

$$\Delta H_{\text{reac}} = \Delta U_{\text{reac}} + RT \Delta n \quad (15)$$

Ejemplo 2. Cuando se quema 1,00 g de carbono (grafito) para producir monóxido de carbono (g), a 25 °C y 1 atm, se desprenden 2200 cal. Calcular ΔH y ΔU .

Solución:

En primer lugar, escribimos el proceso ajustado



Igual que antes, podemos decir

$$\Delta H = -2200 \text{ cal/g} \cdot 12 \text{ g/mol} = -26400 \text{ cal/mol}$$

Vemos que varía el número de moles de gas, $\Delta n = \frac{1}{2}$. Podemos despreciar la variación de volumen del sólido (en este caso desaparece el volumen de 12 g de grafito), y emplear la ecuación (15).

$$\Delta U = -26400 \text{ cal/mol} - \frac{1}{2} \cdot 2 \text{ (cal/mol K)} \cdot 298 \text{ (K)} = -26697 \text{ cal/mol}$$

En este caso la diferencia ya resulta significativa.

La segunda posibilidad, encontrar el valor en tablas, es a priori más sencilla. Es necesario saber qué valores pueden encontrarse en tablas, dado que resulta imposible (e innecesario) tabular los calores de todas las reacciones en todas las condiciones posibles. Sin embargo, a partir de algunos valores tabulados pueden calcularse los calores de un gran número de reacciones aprovechando que H y U son función de estado. No dependen de cómo realicemos el proceso (ley de Hess).

Entre los valores más interesantes de las tablas se encuentran las **entalpías de formación estándar** de las

Definiciones

ΔH_f° : calor (a presión constante, por tratarse de entalpía) puesto en juego en la formación de un mol de sustancia a partir de sus elementos constituyentes en estado estándar.

ESTADO ESTÁNDAR: forma más estable del elemento a 1 bar. No obstante, por tradición se sigue utilizando ampliamente el anterior estándar, 1 atm. Depende de la temperatura. Normalmente se tabulan los datos a 25 °C.

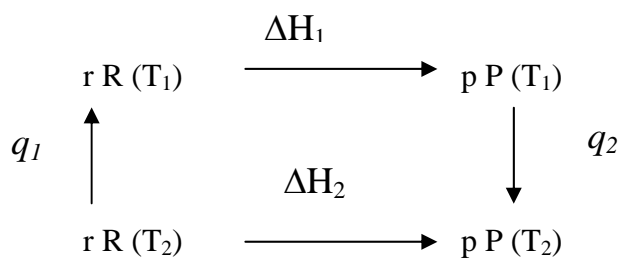
Nivel de referencia para la entalpía: $\Delta H_f^\circ = 0$ para los elementos puros en estado estándar

sustancias (ΔH_f°). Dado que siempre es posible imaginar un camino de reacción consistente en a) descomponer los reactivos en sus elementos constituyentes y b) sintetizar los productos de reacción a partir de esos elementos, podemos decir que:

$$\boxed{\Delta H_{\text{reac}}^\circ = \sum_{\text{productos}} \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reactivos}} \Delta H_f^\circ} \quad (16)$$

De esta manera se pueden calcular incluso las entalpías de reacciones que no pueden realizarse en la práctica.

Otra cuestión fundamental es conocer **cómo varía la entalpía de una reacción con la presión y con la temperatura**. Hay que tener en cuenta que normalmente se tabulan las entalpías a P estándar (1 bar), y a una única T (la más frecuente es 25 °C). A menudo se considera que la influencia de P es despreciable, pero no sucede lo mismo con la influencia de T. **El calor de una reacción depende de T**, ya que H y U de cada uno de los reactivos y productos varían con T. Recordemos por ejemplo que la entalpía del vapor es mayor que la del líquido de la misma sustancia, aunque se encuentren a la misma temperatura. Pero no resulta difícil calcular el calor de reacción a una temperatura T_2 si ya se conoce a otra temperatura T_1 . Supongamos que se desea calcular ΔH a T_2 (ΔH_2) para la transformación de r moles de reactivo R a p moles de producto de reacción P, y que ya se conoce ΔH a T_1 (ΔH_1) para la misma reacción. Es posible imaginar que se realiza el proceso por dos caminos diferentes, según el esquema siguiente, en el que se indican los calores puestos en juego en cada etapa:



La ley de Hess permite asegurar que:

$$\Delta H_2 = q_1 + \Delta H_1 + q_2 \quad (17)$$

q_1 es el calor puesto en juego para llevar r moles de R de T_2 a T_1 , esto es:

$$q_1 = \int_{T_2}^{T_1} r(C_p)_R dT = - \int_{T_1}^{T_2} r(C_p)_R dT \quad (18)$$

$$q_2 = \int_{T_1}^{T_2} p(C_p)_P dT \quad (19)$$

Por lo tanto:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (p(C_p)_P - r(C_p)_R) dT \quad (20)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Kirchoff. Es importante recordar su origen, el concepto de q_1 y q_2 . Si entre T_1 y T_2 aparecen cambios de fase de cualquiera de los reactivos o productos de reacción, las entalpías de cambio de fase correspondientes habrán de incluirse como sumandos en la ecuación. Igualmente conviene recordar que en ocasiones resulta aceptable utilizar una aproximación de la ley de Kirchoff. Por ejemplo, cuando el intervalo de temperaturas es pequeño, o cuando no se conocen las capacidades caloríficas, es aceptable considerar que las capacidades caloríficas son independientes de T.

7. SEGUNDO PRINCIPIO. ENTROPÍA

A partir de aquí se pasa a considerar una cuestión completamente distinta: la cuestión de la **espontaneidad** de un proceso, la segunda cuestión clave de la Termodinámica Química. El primer principio no dice nada sobre la espontaneidad; un proceso endotérmico puede ser perfectamente espontáneo (recuérdese por ejemplo la fusión del hielo). Así pues, resulta necesario otro principio, que será el segundo.

El segundo principio de la Termodinámica se ha enunciado de muchas maneras, por ejemplo diciendo que *en todo proceso real espontáneo el desorden del universo aumenta*, esto es, el desorden del universo aumenta continuamente. Para medir ese desorden se necesita una nueva función, la entropía S (la definición exacta se verá en otra asignatura), que es también función de estado.

La entropía es una medida del desorden del sistema; esto significa que es mayor en el gas que en el líquido de la misma sustancia, aunque estén a la misma T, porque el gas es un estado más desordenado. Aumenta normalmente al aumentar la temperatura, porque aumentan los movimientos de las partículas del sistema y por tanto el desorden. ΔS es

también positivo en una reacción en la que aumenta el número de moles de gas; en cambio, es negativo en el proceso de formación de un enlace químico.

En cuanto a los cálculos de entropía, hay que recordar que se trata de una función de estado, por lo que es posible operar igual que con la entalpía. En las tablas se encuentran valores de entropías de formación estándar y también valores de entropías absolutas estándar. Estas últimas se pueden calcular gracias al *tercer principio de la termodinámica*, que afirma que *la entropía de un sólido cristalino perfecto en el 0 absoluto (-273,15 °C), el estado más ordenado que podemos imaginar, es 0.*

La entropía estándar de una reacción puede calcularse como la diferencia entre las entropías de formación estándar de productos y reactivos, o como la diferencia entre las entropías absolutas. El resultado será el mismo. Habitualmente los valores tabulados se refieren a 25 °C, además de 1 bar (o 1 atm).

Una vez definida la entropía es posible volver a la cuestión de la espontaneidad empleando el **enunciado de Clausius del segundo principio**: *en todo sistema aislado la entropía crece en un proceso espontáneo y se mantiene en un proceso en equilibrio.*

$$\Delta S = 0 \Leftrightarrow \text{Proceso en condiciones de equilibrio}$$

$$\Delta S > 0 \Leftrightarrow \text{Proceso espontáneo}$$

Pero lo que sucede en un sistema aislado como el universo tiene menor interés que lo que sucede en sistemas cerrados, como por ejemplo los reactores químicos, donde esa formulación del criterio de espontaneidad resulta poco útil. Es posible decir que el proceso en el sistema cerrado será espontáneo si $\Delta S > 0$, pero se refiere a la variación de entropía total, esto es,

$$\Delta S_{\text{total}} = (\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}) > 0 \quad (21)$$

La formulación anterior resulta poco útil porque es fácil calcular la ΔS del sistema, pero no así la del entorno. Ha de cambiarse la formulación del criterio para poder emplear una función de estado solo del sistema, y no del entorno. Supongamos un sistema cerrado en el que tiene lugar un proceso reversiblemente (idealización) a P y T constantes. En el sistema

puede variar la estructura o la composición, pero en el entorno la única variación de entropía se debe al intercambio de calor con el sistema que, en esas condiciones, puede estimarse como $\Delta H_{\text{entorno}} / T$.

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta H_{\text{entorno}} / T \quad (22)$$

Recordando el primer principio ($\Delta H_{\text{entorno}} = -\Delta H_{\text{sistema}}$) y multiplicando todo por (-T), podemos escribir

$$\boxed{-T\Delta S_{\text{total}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta G_{\text{sistema}}} \quad (23)$$

donde se ha introducido una nueva función de estado, G, función de Gibbs o energía libre de Gibbs,

$$\boxed{G = H - TS} \quad (24)$$

que juega un importante papel porque permite definir el *criterio de espontaneidad para procesos a P y T constantes* mediante una función de estado del sistema. Ahora podemos decir:

$$\Delta G_{\text{sistema}} = 0 \Leftrightarrow \text{Proceso en condiciones de equilibrio}$$

$$\Delta G_{\text{sistema}} < 0 \Leftrightarrow \text{Proceso espontáneo}$$

$$\Delta G_{\text{sistema}} > 0 \Leftrightarrow \text{Proceso espontáneo hacia la izquierda}$$

Al ser una función de estado del sistema, es relativamente fácil calcular su valor y, por tanto, averiguar si un proceso es o no espontáneo en unas condiciones determinadas.

8. CÁLCULO DE ΔG

Así pues, para determinar la espontaneidad de un proceso a P y T constantes ha de calcularse ΔG . En tablas y bases de datos se encuentran valores de ΔG°_f (0 para elementos puros en estado estándar) con los que podremos calcular $\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}}$.

$$\boxed{\Delta G^{\circ}_{\text{reac}} = \sum_{\text{productos}} \Delta G^{\circ}_f - \sum_{\text{reactivos}} \Delta G^{\circ}_f} \quad (25)$$

Otra vía es

$$\boxed{\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}}} \quad (26)$$

Es fundamental recordar que este valor permite determinar la espontaneidad de la reacción SOLO EN CONDICIONES ESTÁNDAR, esto es, cuando todos los reactivos y productos se encuentran en condiciones estándar.

Para poder calcular ΔG en condiciones diferentes es necesario saber cómo varía ΔG°_f con las condiciones de formación. Supongamos el caso más sencillo, la formación de un mol de gas ideal. ΔG°_f corresponde a la formación a la presión estándar, $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$ (o 1 atm), y a una determinada T (normalmente $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Queremos saber cómo depende de la P de formación, sin variar T . Podemos decir:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS \quad (T = \text{constante})$$

Como $dU + PdV = dH = TdS$, queda

$$dG = VdP$$

Para un mol de gas ideal

$$dG = VdP = (RT/P) dP$$

Integrando entre G° y G , y entre P° y P , resulta

$$G - G^{\circ} = RT \ln(P/P^{\circ})$$

Aplicando a los valores de formación, se tiene

$$\Delta G_f = \Delta G^{\circ}_f + RT \ln(P/P^{\circ})$$

donde ΔG_f es la energía libre de formación a una presión P . Esta es una relación muy importante, que a menudo se suele escribir abreviada

$$\boxed{\Delta G_f = \Delta G^{\circ}_f + RT \ln P} \quad (27)$$

Es importante no olvidar que en esta ecuación P es una abreviatura de P/P° . Esto significa que:

- P es adimensional
- P debe emplearse en las unidades de la P estándar (1 bar o 1 atm)

Para **a** moles de A, a presión P_A esta ecuación se escribirá:

$$a(\Delta G_f)_A = a(\Delta G_f^\circ)_A + RT \ln(P_A)^a \quad (28)$$

Para solutos en disolución **con comportamiento ideal** se puede demostrar una ecuación similar:

$$\Delta G_f = \Delta G_f^\circ + RT \ln C \quad (29)$$

donde C es la abreviatura de C/C° , y C° es la concentración que corresponde al estado estándar, que es 1,0 M. Así pues, en este caso las concentraciones se expresarán como molaridades, a pesar de lo cual serán adimensionales. Para **a** moles de A de concentración C_A , tendremos:

$$a(\Delta G_f)_A = a(\Delta G_f^\circ)_A + RT \ln(C_A)^a \quad (30)$$

Nota importante:

Para un soluto en una disolución el comportamiento ideal es poco frecuente. Por ejemplo las disoluciones con electrolitos sólo se comportan idealmente cuando son muy diluidas. En estas disoluciones la interacción de las partículas de soluto consigo mismas, con otros solutos y con las moléculas de disolvente, hace que se formen esferas de solvatación que pueden ser muy importantes, y que “apantallan” partículas de soluto. Este apantallamiento hace que el soluto “parezca no estar” en la disolución, en cuanto que no aparece en la medida de la propiedad de la disolución, aunque realmente se encuentra en ella. Volverá a hablarse de esta cuestión en el tema de disoluciones (efecto salino, criterio de idealidad).

Para abordar la cuestión del comportamiento no ideal de las disoluciones se introdujo el concepto de **actividad del soluto**, que es la **concentración termodinámicamente efectiva del soluto en esa disolución**. C sería la concentración teórica suponiendo comportamiento ideal. La relación entre ambos valores viene dada por la ecuación:

$$a = \gamma C \quad (31)$$

donde γ es el **coeficiente de actividad**, que tiende a 1 en disoluciones de electrolitos muy diluidas (ideales). Es un valor difícil de tabular porque varía con la concentración, el disolvente y la presencia de otros solutos. La actividad de un sólido o un líquido puro es 1.

Por supuesto, cuando no se disponga de mejores datos se supondrá comportamiento ideal tanto en gases como en solutos, por lo que la actividad coincidirá con la concentración teórica. Este será el caso habitual en este curso. En este caso, la concentración de un gas se expresará como presión parcial en atm, más habitualmente que en bares, la de un soluto en molaridad, y las concentraciones de sólidos y líquidos puros, así como las de disolventes, se considerarán como constantes e iguales a la unidad.

Ahora es posible determinar la espontaneidad de reacciones que tienen lugar en cualesquiera condiciones de presión o concentración, a T constante. Sea una reacción genérica entre gases:



que se realiza a presiones parciales P_A , P_B , P_C . Empleando las ecuaciones (25, (28 y (30 puede demostrarse inmediatamente que:

$$\Delta G_{\text{reac}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reac}} + RT \ln \left[\frac{(P_C)^c}{(P_A)^a (P_B)^b} \right] \quad (32)$$

Esta reacción se escribe a menudo como

$$\Delta G_{\text{reac}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reac}} + RT \ln Q_p \quad (33)$$

donde Q_p es el **cociente de reacción**, cuyo valor viene dado por las presiones parciales a las que se realice el proceso.

Para reacciones en disolución, con comportamiento ideal, puede escribirse una ecuación análoga:

$$\Delta G_{\text{reac}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reac}} + RT \ln Q_c \quad (34)$$

En este caso, el cociente de reacción se calcula en función de las molaridades de productos y reactivos.

Las ecuaciones (33 y (34 son dos de las más importantes en Química, en cuanto que permiten determinar la espontaneidad de las reacciones en condiciones muy variadas. Estas ecuaciones permitirán también la justificación termodinámica de los conceptos de equilibrio químico y constante de equilibrio, que se analizarán en el tema siguiente.

Ejemplo 3. Hallar la temperatura a partir de la cual la reacción $A (s) \rightarrow 2 B (s) + C (g)$ es espontánea en condiciones estándar. Determinar también si el proceso es espontáneo, a la temperatura hallada, cuando en un reactor están mezclados los sólidos A y B con el gas C a 190 mmHg. Las entalpías de formación estándar a 25 °C de A, B y C son, respectivamente, -1207, -368 y -393,5 kJ/mol. Las entropías absolutas son 88,7, 20,0 y 213,7 J/mol K, en el mismo orden. $R = 8,31$ J/mol K.

Solución:

Calculamos en primer lugar los valores de entalpía y entropía estándar de reacción con los datos de que disponemos:

$$\Delta H^{\circ}\text{reac} = 2 (-368) + (-393,5) - (-1207) = 77,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\circ}\text{reac} = 2 (20) + 213,7 - 88,7 = 165 \text{ J/mol K}$$

Dado que no disponemos de mejores datos, consideraremos que $\Delta H^{\circ}\text{reac}$ y $\Delta S^{\circ}\text{reac}$ pueden suponerse constantes en el intervalo de temperatura que nos interesa. El proceso será espontáneo en condiciones estándar cuando ΔG° sea < 0 , esto es, cuando $T > \Delta H^{\circ}\text{reac} / \Delta S^{\circ}\text{reac}$. Así obtenemos $T > 470 \text{ K}$

Para determinar la espontaneidad en unas condiciones cualesquiera (valgan lo que valgan las presiones de reactivos y productos) empleamos la ecuación (32. En este caso (A y B son sólidos),

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q_{\text{reac}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln P_C = \Delta G^{\circ} + RT \ln 190/760 = -5,4 \text{ kJ/mol}$$

En esas condiciones la reacción es espontánea hacia la derecha.

9. EJERCICIOS PROPUESTOS A LOS ALUMNOS

1. Cuando dos moles de hidrógeno y un mol de oxígeno reaccionan a 373 K y 1atm para producir vapor de agua, se desprenden 484 kJ. Calcular entalpía, energía interna y entropía de formación del agua en esas condiciones, indicando si el proceso es espontáneo. Considere que las entropías absolutas de vapor de agua, hidrógeno y oxígeno son, a 25 °C, 189, 131 y 205 J/mol K, respectivamente.

Solución: $\Delta H^\circ = -242$ kJ/mol; $\Delta U^\circ = -240$ kJ/mol; $\Delta S^\circ = -44,5$ J/mol K

$$\Delta G^\circ = -225,4 \text{ kJ/mol (espontáneo en condiciones estándar)}$$

2. Analizar la veracidad de las siguientes proposiciones:

- Toda reacción química que transcurre espontáneamente lo hace con aumento de la entropía del universo.
- El vapor de agua a 100 °C calienta más que el agua líquida a 100 °C.
- No puede llevarse a cabo una reacción con $\Delta G > 0$.

3. Calcular la diferencia entre q_p y q_v para cada una de las siguientes reacciones:

- $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25 °C
- Acetato de etilo (l) + agua (l) \rightarrow etanol (l) + ácido acético (l) a 25 °C
- $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ a 400 °C

Soluciones: a) $-3,72$ kJ/mol; b) ≈ 0 ; c) $-11,2$ kJ/mol

4. Las entalpías estándar de formación a 25 °C de CO_2 , CaO y CaCO_3 son respectivamente $-94,3$, $-151,9$ y $-288,8$ kcal/mol. Calcular, para la reacción de descomposición del carbonato en dióxido de carbono y óxido de calcio,

- El calor de reacción a presión constante a 25 °C.
- El calor de reacción a presión constante a 500 °C.

Capacidades caloríficas (en cal/mol) entre 25 y 500 °C:

CO_2 : 7,7; CaO : 10,0; CaCO_3 : 19,4

Soluciones: a) 42,6 kcal/mol; b) 41,8 kcal/mol

5. La entalpía estándar de evaporación del agua (l) a 25 °C es 42,9 kJ/mol. Las entropías absolutas a 25 °C del agua y de su vapor son 69,9 y 188,7 J/mol K, respectivamente. En

función de estos datos, discuta la espontaneidad de la evaporación del agua a 25 °C. ¿Está de acuerdo el resultado con la experiencia cotidiana de la evaporación espontánea del agua? ¿Por qué se evapora el agua? ¿Por qué es mayor la entropía del vapor?

6. Analícese la reacción de formación del agua (l) (a partir de sus elementos), cuya entalpía estándar a 25 °C es -57,9 kJ/mol. Decir si son ciertas las siguientes proposiciones:

- La formación de agua es endotérmica.
- Es muy rápida a 25 °C.
- La variación de entropía en esa reacción es negativa.
- Es un proceso espontáneo.

7. En la realización de un proceso industrial en fase gas se teme que pueda ocurrir la formación de carbono sólido según el siguiente proceso secundario: $\text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)}$, dado que ese carbón envenena el catalizador empleado en el proceso principal. Calcular la presión de $\text{H}_2\text{O (g)}$ mínima que debe existir en el reactor, cuando el proceso se realiza a 1000 K, para que la formación de C (s) sea no espontánea en todo momento, si se sabe que las presiones máximas de CO y H_2 que pueden existir en el proceso son 12 y 8,3 atm, respectivamente. (Suponer que entalpía y entropía no cambian con T)

Datos (a 298 K)	CO (g)	$\text{H}_2\text{O (g)}$
ΔG°_f (kJ/mol)	-137	-229
ΔH°_f (kJ/mol)	-111	-242

Solución: 99,6 atm

8. A 25 °C la entalpía estándar de formación del Al_2O_3 (corindón) es -1669 kJ/mol, y los valores de entropía estándar del aluminio, oxígeno y corindón son 28,3; 205 y 51 J/mol K, respectivamente. Se pide:

- Calcular el valor y justificar el signo de la variación de entropía, en condiciones estándar, en el proceso de formación del corindón.
- Calcular las energías libres de formación del corindón en condiciones estándar y en presencia de aire a 1 atm de presión (supóngase que el aire contiene 21 % de oxígeno en volumen).

c) En función de los valores termodinámicos anteriores, ¿qué información puede obtenerse de la cinética de la reacción de formación del corindón a partir de sus elementos?

Soluciones: a) $-313,1 \text{ J/mol K}$. b) $-1575,7$ y -1570 kJ/mol .



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

Tema 6

EQUILIBRIO QUÍMICO

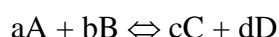
ÍNDICE

1. *INTRODUCCIÓN*
2. *CARACTERÍSTICAS DEL ESTADO DE EQUILIBRIO*
3. *EQUILIBRIO QUÍMICO HOMOGÉNEO*
4. *FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER*
5. *LEY DE EQUILIBRIO QUÍMICO. CONSTANTE DE EQUILIBRIO*
6. *RELACIÓN ENTRE K_C Y K_P*
7. *CINÉTICA Y EQUILIBRIO*
8. *EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS*
9. *RELACIÓN ENTRE ΔG° Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO*
10. *EVALUACIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO A DIFERENTES TEMPERATURAS. ECUACIÓN DE VAN'T HOFF.*
11. *PROBLEMAS*

1. INTRODUCCIÓN

Todas las reacciones químicas tienden al equilibrio, aunque esto no siempre es evidente. A veces cuando una reacción alcanza el equilibrio, si se conserva aún algún reaccionante, este se encuentra en una cantidad tan pequeña que prácticamente es imposible de medir. En estos casos se acostumbra a decir que la reacción ha llegado a completarse. Sin embargo, la mayoría de las reacciones químicas no llegan a completarse, y la posición de equilibrio puede medirse bien.

Una *reacción reversible* se representa por una ecuación con doble flecha tal como



en la que la doble flecha indica que la reacción tiene lugar en ambos sentidos, directo e inverso simultáneamente. Si además las reacciones en ambos sentidos tienen lugar a la misma velocidad, el sistema está en equilibrio.

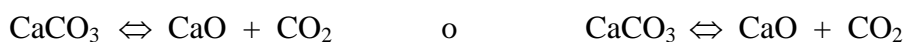
Un sistema está en estado de equilibrio cuando, a lo largo de un lapso razonable de tiempo, ninguna de las propiedades macroscópicas de interés para el experimentador varía apreciablemente, aunque a nivel microscópico continúen los procesos dinámicos hacia el equilibrio con reacciones directa e inversa de igual velocidad.

Las reacciones químicas son reversibles dependiendo de las condiciones en que las realicemos. Así, por ejemplo, la reacción de descomposición del CaCO_3 según la ecuación:



es irreversible si la realizamos en un recipiente abierto la reacción, ya que el CO_2 se desprende escapando del recipiente y todo el CaCO_3 se descompone; solo tendrá lugar la reacción en sentido directo.

Sin embargo, si llevamos a cabo la reacción en un recipiente cerrado, cuando se calienta el CaCO_3 comienza a descomponerse, y a medida que se acumula el CO_2 su presión aumenta y empieza a ocurrir la reacción inversa (reacción reversible) a una velocidad perceptible que aumenta con la presión del CO_2 ; finalmente, las velocidades de descomposición y de formación del carbonato cálcico se hacen iguales, la presión del CO_2 se mantiene constante y el sistema alcanza el equilibrio, a unos valores determinados de presión y temperatura; estamos ante un proceso reversible en estado de equilibrio que representamos por la ecuación :



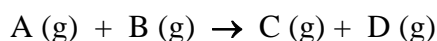
2. CARACTERÍSTICAS DEL ESTADO DE EQUILIBRIO

Es un estado dinámico: en una reacción en equilibrio las moléculas individuales están reaccionando constantemente, aunque la composición global de la mezcla de reacción no cambia.

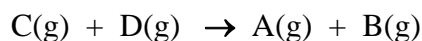
- Todos los sistemas tienden espontáneamente al equilibrio.
- La naturaleza y propiedades del estado de equilibrio no dependen de la dirección desde la cual se haya alcanzado el equilibrio: en la reacción anterior, para cada temperatura hay una presión fija de CO_2 en equilibrio a la cual la velocidad de descomposición es igual a la de formación del CaCO_3 ; no importa si esta presión se obtiene permitiendo que se descomponga el carbonato cálcico o permitiendo que el CO_2 reaccione con el CaO puro. Las velocidades de las reacciones directa e inversa se hacen iguales y la reacción neta se detiene al alcanzar la presión de equilibrio del CO_2 , tanto si se alcanza desde un valor inferior como superior al de la presión de equilibrio.
- El estado de equilibrio representa una transacción entre dos tendencias: mínima energía y máxima entropía.

3. EQUILIBRIO QUIMICO HOMOGÉNEO

Estudiemos a continuación la aproximación al equilibrio desde un punto de vista cualitativo para una reacción homogénea, en fase gaseosa, representada por la ecuación química siguiente:

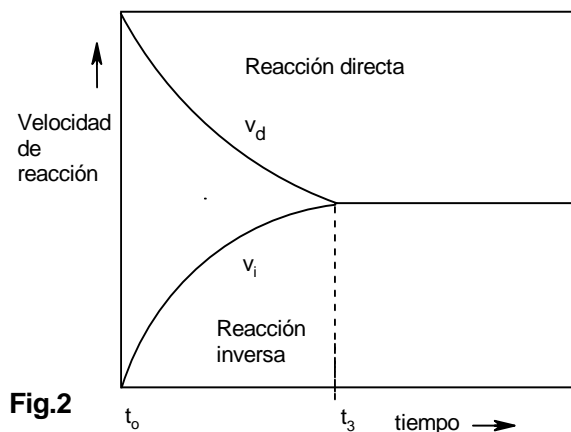
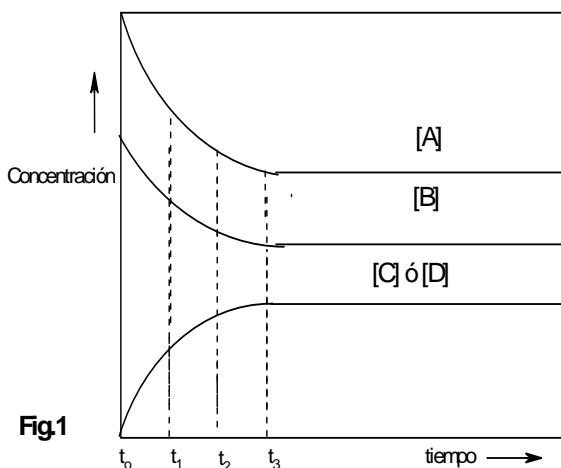


En un recipiente introducimos concentraciones distintas de los reactivos A y B; en el instante t_0 la reacción comienza y por ello las concentraciones de ambos empiezan a disminuir (Fig. 1); en el instante t_1 ha aparecido suficiente cantidad de C y D como para reaccionar ambos y originar la reacción inversa:



A medida que la reacción directa prosigue, la velocidad se hace menor ya que las concentraciones de A y B están disminuyendo. Al mismo tiempo la velocidad de la reacción inversa aumenta igual que las concentraciones de productos. Finalmente, en t_3 las concentraciones de los reactivos y productos no varían, a partir de ese instante las velocidades directa e inversa se hacen iguales (Fig. 2). *Se ha establecido el equilibrio, ya que reaccionantes y productos se consumen y se forman a la misma velocidad.*





Se podrá alcanzar el equilibrio partiendo de concentraciones iguales o distintas de los reactivos, o bien de concentraciones iguales o distintas de los productos, o bien partiendo de concentraciones iguales o diferentes de una mezcla de reactivos y productos; ahora bien, será *condición imprescindible que estén presentes o todos los reactivos o todos los productos*, a fin de que puedan tener lugar tanto la reacción directa como la reacción inversa, teniendo en cuenta que las concentraciones finales del equilibrio serán distintas según los valores de las concentraciones de los componentes de los que partamos inicialmente.

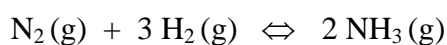
4. FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Cuando se perturba un sistema en equilibrio, este responde minimizando la causa de la alteración, y desplazándose en el sentido en el que contrarreste dicha causa, a fin de restablecer de nuevo el equilibrio.

Hay cuatro tipos de cambios a considerar que afectan al equilibrio:

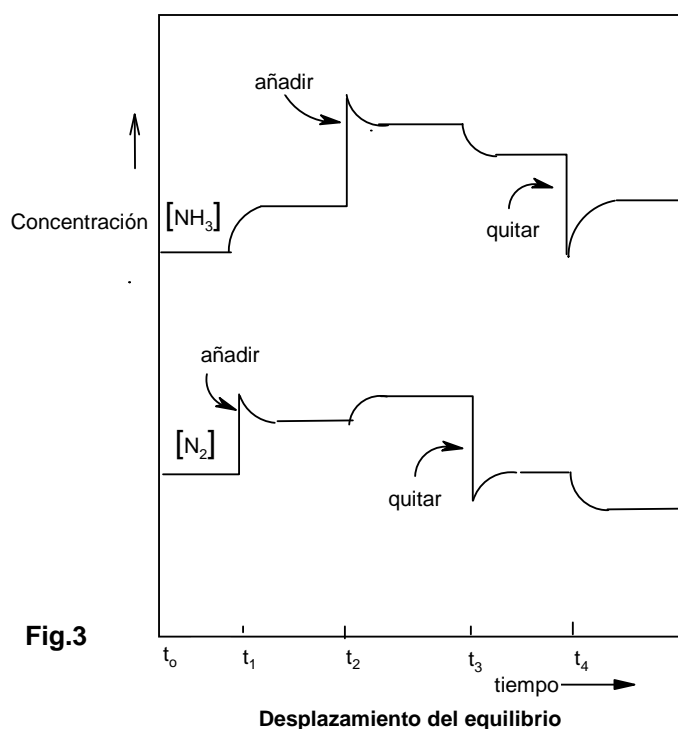
1. Cambios en la concentración.
2. Cambios en el volumen (o de presión).
3. Cambios en la temperatura.
4. Introducción de catalizadores.

Consideremos la reacción de formación de amoníaco en equilibrio:



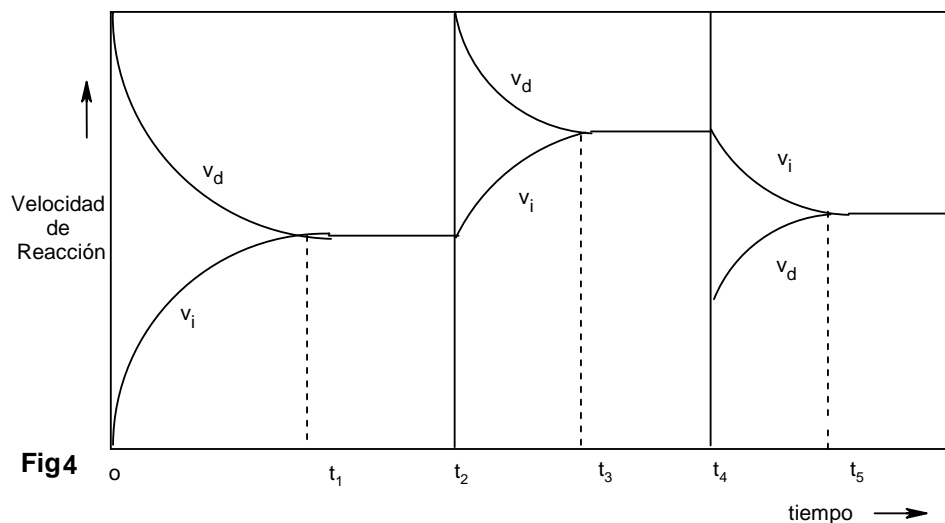
1. - ¿Cómo responde el sistema si lo sometemos a una variación de las concentraciones de los componentes?

Si al recipiente que contiene el sistema en equilibrio, a temperatura constante (representado en la gráfica de la Fig. 3 en el tiempo t_0), le añadimos en t_1 una cierta concentración de N_2 , se rompe el equilibrio y el sistema responde con el mecanismo a su alcance para restablecerlo, que consistirá en consumir parte de ese nitrógeno, con lo que se formará más amoníaco en la proporción estequiométrica correspondiente. Un comportamiento análogo se produce al añadir más NH_3 en el tiempo t_2 .



Si en el tiempo t_4 quitamos parte de NH_3 del medio de reacción, el sistema responde desplazándose a la derecha, a fin de minimizar esa disminución de amoníaco consumiendo N_2 e H_2 y formándose amoníaco, como se observa en la gráfica.

El siguiente esquema cinético (Fig. 4) del establecimiento del equilibrio nos muestra la modificación de las velocidades directa e inversa tras añadir o quitar reactivos o productos de reacción.



La velocidad directa v_d , máxima en t_0 , va disminuyendo al iniciarse la transformación y llega a igualarse a la inversa v_i , nula en el instante inicial pero que va aumentando con el tiempo. En el instante t_1 las dos velocidades son iguales y el sistema ha alcanzado el estado de equilibrio. Si en t_2 se añaden reaccionantes, v_d se hace bruscamente mayor, el equilibrio se perturba y el sistema se desplaza hasta que en t_3 las dos velocidades llegan a ser de nuevo iguales, alcanzándose de nuevo el estado de equilibrio. De la misma manera, si en t_4 se quitan sustancias reaccionantes v_d se hace menor, el equilibrio se perturba a su vez y el sistema se desplaza hasta un nuevo punto de equilibrio que se alcanza en t_5 .

2.- ¿Qué sucede si sometemos al sistema en equilibrio a una disminución de volumen?

- Las concentraciones de todos los componentes se verían aumentadas, ya que $\text{Concentración} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles}}{\text{Volumen}}$
- La disminución de volumen de la mezcla de gases tiende a aumentar la presión total (ley de Boyle).
- El sistema responde con el mecanismo a su alcance para restablecer el equilibrio, que será desplazarse a la derecha a fin de disminuir el n° de moléculas en el recipiente.
- Cuando se haya restablecido el equilibrio de nuevo, las concentraciones finales serán mayores a pesar de que el NH_3 habrá aumentado a costa del N_2 e H_2 , pero será consecuencia de la disminución de volumen.
- No obstante, una variación de volumen no desplaza el equilibrio en aquellos sistemas en los que la variación en el número de moles del sistema es nula ($\Delta n = 0$), como en la

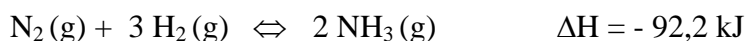
reacción: $2 \text{HI (g)} \rightleftharpoons \text{I}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$. En estos casos se produce un aumento o disminución de la presión.

3.- ¿Cómo responde el sistema en equilibrio tras una adición de gas inerte?

- Mientras el volumen permanezca constante, las concentraciones de N_2 , H_2 y NH_3 no varían y por tanto, tampoco varían las presiones parciales; en conclusión, se produce un aumento de la presión total del sistema, dado que hemos añadido una presión adicional, pero el equilibrio no se altera.
- Por el contrario, si añadimos un gas inerte manteniendo la presión constante, las presiones parciales de los componentes de la reacción disminuyen, el sistema se desplaza hacia la izquierda, hacia el miembro donde hay mayor número de moles gaseosos, con el fin de aumentar las concentraciones o presiones y minimizar con ello la causa de la perturbación.

4.- ¿Cómo responde el sistema a un cambio de temperatura?

- Un aumento de temperatura favorece las reacciones endotérmicas.
- Una disminución favorece las reacciones exotérmicas.
- Los valores de las constantes de equilibrio cambian a medida que cambia la temperatura.
- Dado que la formación de amoníaco es exotérmica, si aumentamos la temperatura, el sistema se desplaza hacia la izquierda, favoreciendo la reacción inversa.



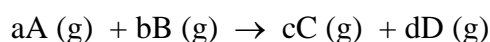
5.- ¿Cómo responde el sistema en equilibrio al introducir un catalizador?

Añadir un catalizador al sistema cambia la velocidad de reacción, pero esto no puede desplazar el equilibrio ni a favor de reactivos ni a favor de productos. Dado que un catalizador modifica la energía de activación de la reacción directa e inversa por igual, cambia ambas reacciones por igual. El equilibrio se establece más rápidamente en presencia de un catalizador.

5. LEY DE EQUILIBRIO QUÍMICO. CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Hemos hecho un estudio cualitativo de la aproximación al equilibrio y de cómo se desplaza en respuesta a una perturbación, pero en ningún caso lo hemos cuantificado. El tratamiento

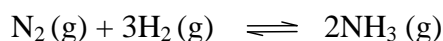
cuantitativo del equilibrio depende de una sola relación conocida como *Ley de Equilibrio Químico*. Definamos la expresión de Acción de Masas para la reacción general homogénea en fase gaseosa siguiente:



Se define una cantidad “Q”, conocida como expresión de acción de masas, mediante el cociente entre las concentraciones de los productos y las concentraciones de los reactivos elevados a sus coeficientes estequiométricos.

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

“Q” describe el estado de un sistema, tiene un valor distinto en cada instante de la reacción y depende de la extensión de la misma. Calculemos su valor para la reacción de formación de amoníaco:



Si mezclamos un mol de N_2 y otro de H_2 en un recipiente de 1 L a $350^\circ C$, los valores de Q para la reacción serán los representados en la tabla siguiente:

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Equilibrio				$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$
Tiempo	$[N_2]$	$[H_2]$	$[NH_3]$	
t_0	1,000	1,000	0	0
t_1	0,874	0,634	0,252	0,285
t_2	0,814	0,442	0,372	1,97
t_3	0,786	0,358	0,428	5,08
t_4	0,781	0,343	0,438	6,09
t_5	0,781	0,343	0,438	6,09

Si observamos la tabla, a partir de t_4 el valor del cociente de acción de masas se hace constante, porque cuando se llega al equilibrio las concentraciones de reactivos y productos están relacionadas en un cociente cuyo valor solo cambia con la temperatura. En el equilibrio $Q = K$.

El concepto de cociente de reacción es muy útil, ya que podemos comparar la magnitud de Q con la de K para una reacción en unas determinadas condiciones, con objeto de decidir si debe producirse una reacción directa o inversa para que se establezca el equilibrio.

$Q < K$ La reacción directa predomina hasta que se alcanza el equilibrio.

$Q = K$ El sistema está en equilibrio.

$Q > K$ La reacción inversa predomina hasta que se alcanza el equilibrio.

Otro ejemplo:

Consideremos el equilibrio de descomposición de: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ (25 °C)

En la tabla adjunta vemos cómo se alcanza el equilibrio desde distintas situaciones iniciales y cómo las concentraciones en el equilibrio en cada caso no son las mismas pero, sí se mantiene constante el valor del cociente de concentraciones siempre que la temperatura no cambie. Este ejemplo nos permite entender con números que el equilibrio es un proceso dinámico: la descomposición de reactivos y formación de productos sigue sucediendo, pero ambos procesos igualan sus velocidades y el valor del cociente de acción de masas se mantiene constante, estamos en el equilibrio.

Inicial		Equilibrio		$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	
0,000	0,670	0,0547	0,643	$4,65 \cdot 10^{-3}$
0,050	0,446	0,0457	0,448	$4,66 \cdot 10^{-3}$
0,030	0,500	0,0475	0,491	$4,60 \cdot 10^{-3}$
0,040	0,600	0,0523	0,594	$4,60 \cdot 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	$4,63 \cdot 10^{-3}$

La Ley de Equilibrio Químico dice: *A cualquier temperatura dada, el valor de la expresión de acción de masas, para cualquier reacción en equilibrio es una constante.* ($Q = K$). Esta se conoce como *constante de equilibrio K* para la reacción a dicha temperatura. Si K la expresamos en función de las concentraciones en la ley de acción de masas, se denomina K_c . Para los gases, la ley se escribe en función de las presiones parciales.

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

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

6. RELACIÓN ENTRE K_C Y K_P

Aunque ambas son constantes a cualquier temperatura, no son necesariamente iguales. Solo son iguales en el caso de que la variación en el número de moles gaseosos del sistema sea cero.

Para una reacción general en equilibrio, en fase gaseosa



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

Como $PV = nRT$, tendremos que $P = (n/V) * RT$, y sustituyendo en la expresión de K_p

$$K_p = \frac{(n_c RT/V)^c (n_D RT/V)^d}{(n_A RT/V)^a (n_B RT/V)^b} = \frac{(n_c/V)^c (n_D/V)^d}{(n_A/V)^a (n_B/V)^b} (RT)^{[(c+d)-(a+b)]}$$

Pero n/V es la concentración molar y $[(c+d)-(a+b)]$ es el cambio en el número de moles gaseosos (Δn) de la ecuación química ajustada. Por lo tanto:

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{\Delta n}$$

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

- La definición termodinámica de la constante de equilibrio implica actividades en lugar de concentraciones. La actividad de un componente en una mezcla ideal es la relación de su concentración o presión parcial con respecto a una concentración (1 M) o presión (1 atm) normal. Podemos considerar la actividad de cada especie como una cantidad adimensional cuyo valor numérico se puede determinar: a) Para líquidos y sólidos puros, la actividad se toma como 1. b) Para componentes de disoluciones ideales, la actividad de cada componente se toma como igual a su concentración molar. c) Para gases en una mezcla ideal, la actividad de cada componente se toma igual a su presión parcial en atmósferas.
- La magnitud de K indica la posición del equilibrio en la reacción. Es una medida de la extensión en que ha tenido lugar la reacción cuando se ha establecido el equilibrio. Si K es grande, se han formado gran cantidad de productos, por lo que el equilibrio se ha

establecido con la reacción muy desplazada a la derecha. Si K es pequeña ha ocurrido al contrario.

- La constante de equilibrio es característica de cada reacción química, es independiente de las concentraciones iniciales y su valor **solo depende de la temperatura** a la que se ha establecido el equilibrio.
- Cuando una ecuación química se multiplica por un coeficiente, su constante queda elevada a esa potencia.

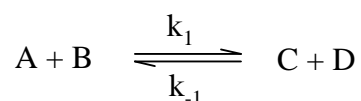
si $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ tiene una constante de equilibrio K_1

y $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ tiene una constante K_2

se cumple que: $K_2 = K_1^2$

7. CINÉTICA Y EQUILIBRIO

En una reacción en equilibrio las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales y como resultado las constantes de velocidad específica están relacionadas. Considerémoslo para una reacción en equilibrio que transcurre en una sola etapa, es decir, un proceso elemental



donde k_1 y k_{-1} son las constantes específicas de velocidad de la reacción directa e inversa respectivamente. Se cumple que

$$\text{velocidad directa } v_d = k_1 [\text{A}][\text{B}]$$

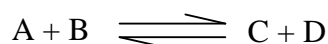
$$\text{velocidad inversa } v_i = k_{-1} [\text{C}][\text{D}]$$

En el equilibrio $k_1 [\text{A}][\text{B}] = k_{-1} [\text{C}][\text{D}]$ de donde

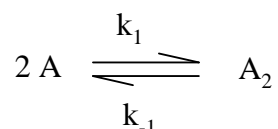
$$\frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

El término de la izquierda es el cociente de acción de masas de la reacción, que como prueba cinética nos indica que *es una constante para una reacción elemental en equilibrio*.

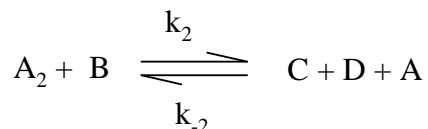
Extendiendo la demostración a una reacción compleja que transcurre en dos pasos elementales:



Paso 1



Paso 2



El principio del balance detallado establece que cuando una reacción compleja está en equilibrio cada uno de sus pasos debe de estar también en equilibrio.

Por lo que podemos deducir de la 1ª etapa $k_1[A]^2 = k_{-1}[A_2]$

y de la 2ª etapa $k_2[A_2][B] = k_{-2}[C][D][A]$

reordenando términos obtenemos

$$\frac{[A_2]}{[A]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \frac{[C][D][A]}{[A_2][B]} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Multiplicando miembro a miembro ambas expresiones, tenemos

$$\frac{[A_2]}{[A]^2} \times \frac{[C][D][A]}{[A_2][B]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}$$

y simplificando

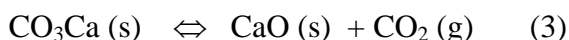
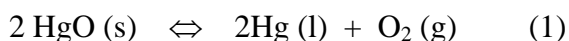
$$\boxed{\frac{[C][D]}{[A][B]} = K}$$

donde la constante de equilibrio es el producto de las constantes específicas de velocidad directas dividido por el producto de las constantes inversas. Por lo tanto, para esta reacción en dos pasos el cociente de acción de masas es una constante. Se puede demostrar igualmente para cualquier reacción, independientemente de su complejidad, que $Q = K$ en el equilibrio.

8. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Hasta ahora solo hemos considerado equilibrios que implican especies en una sola fase, es decir, equilibrios homogéneos. Los equilibrios heterogéneos son aquellos en los que los componentes que intervienen se encuentran en diferentes fases.

Tal es el caso de las siguientes reacciones en equilibrio:



Ni los sólidos ni los líquidos se ven afectados significativamente por cambios de presión.

Como se ha indicado anteriormente, la definición fundamental de la constante de equilibrio en termodinámica se hace en términos de las actividades de las sustancias implicadas y, como se ha dicho, la actividad para sólidos y líquidos puros se toma como la unidad, de forma que no aparecen términos para este tipo de componentes en las expresiones de K para equilibrios heterogéneos.

Por todo ello, las constantes de equilibrio para la reacción (1) tendrán la forma

$$K_c = [\text{O}_2] \quad \text{y} \quad K_p = P_{\text{O}_2}$$

Estas constantes indican que el equilibrio existe a una determinada temperatura para *una y solo una* concentración y *una* presión parcial de oxígeno en contacto con el mercurio líquido y óxido de mercurio (II) sólido.

Para la reacción (2) $K_c = [\text{CS}_2] / [\text{S}_2]$; $K_p = P_{\text{CS}_2} / P_{\text{S}_2}$

Y para la reacción (3) $K_c = [\text{CO}_2]$; $K_p = P_{\text{CO}_2}$

9. RELACIÓN ENTRE ΔG° Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Al inicio de una reacción química, cuando mezclamos dos sustancias a una T y P constantes, desde el punto de vista termodinámico, durante la mezcla aumenta el desorden; comienza la reacción y se absorbe o desprende calor, las concentraciones de las sustancias cambian; también cambia la entropía del sistema formado ahora por reactivos y productos. Todos estos cambios continúan hasta que se establece el equilibrio. El equilibrio se puede alcanzar cuando se han formado grandes cantidades de productos, cuando se han consumido pequeñísimas cantidades de reactivos o en cualquier combinación intermedia de las concentraciones de reactivos y productos.

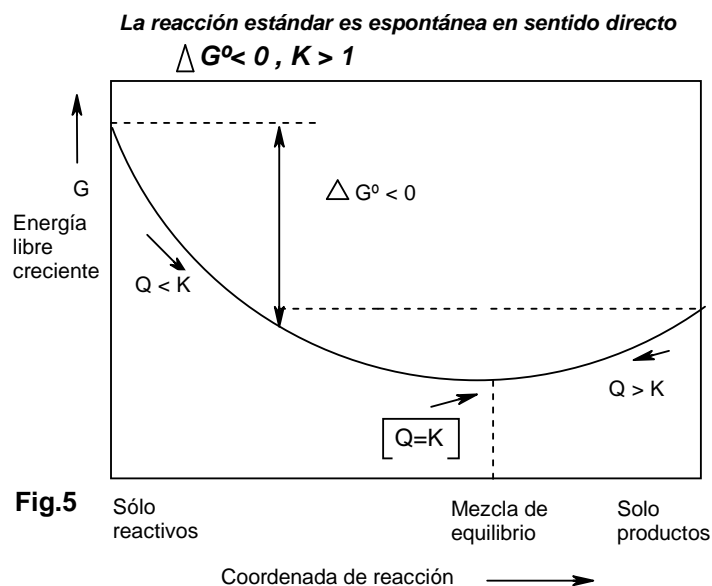
El cambio de energía libre que acompañaría a la conversión completa de todos los reactivos presentes al inicio de la reacción, en sus estados normal o estándar, a todos los productos en sus estados estándar es ΔG° y está relacionada con el cambio de energía libre para cualquier otra concentración o presión ΔG por la ecuación siguiente, estudiada en el tema de Termoquímica.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Si sustituimos el valor del cociente de reacción Q (ya sea en concentraciones o en presiones) en cada instante de la misma, obtendríamos los distintos valores de ΔG para toda la reacción completa (figuras 5 y 6). Cuando un sistema está en equilibrio, $\Delta G = 0$ y $Q = K$ (Fig. 5 y 6); como hemos visto anteriormente, sustituyendo en la expresión anterior tenemos

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

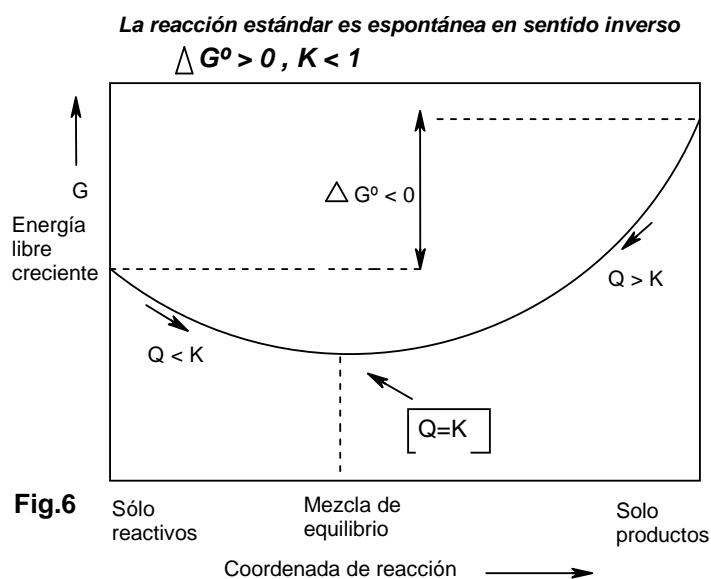
donde podemos expresar K en concentraciones o presiones, como K_c o K_p . Obteniendo



las siguientes expresiones

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c \qquad \Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

Las figuras 5 y 6 ponen de manifiesto la relación entre la energía libre y el equilibrio para una reacción reversible, llevada a cabo a T constante.



En ambas figuras y en abcisas a la izquierda, se representa la energía libre total de los reactivos, y a la derecha la energía libre total de los productos en estado estándar (normal); la diferencia entre ellos es ΔG° e indica el cambio de energía libre para la conversión completa de los reactivos en los productos. Al igual que la constante de equilibrio, ΔG° depende solo de la temperatura y es una constante para cualquier reacción dada.

En la Fig. 5 ΔG° es negativo, lo que indica que la reacción normal es espontánea y el conjunto de productos sería más estable que el de reactivos. Sin embargo, la mezcla de reactivos y productos en el mínimo de la curva es aún más estable y constituye la mezcla de equilibrio; debido a que ΔG° es negativo, $K > 1$ y la mezcla de equilibrio contiene más productos que reactivos, están favorecidos los productos frente a los reactivos en el equilibrio. En cualquier punto de la curva la comparación de Q y K indica la dirección en la cual debe proceder la reacción para aproximarse al equilibrio, es decir, “qué camino es cuesta abajo” para la energía libre.

En la Fig. 6 ΔG° es negativa para la reacción inversa, por lo que la reacción estándar inversa es termodinámicamente espontánea; las consideraciones anteriores para esta representación serán las inversas: $K < 1$, y la mezcla de equilibrio contiene más reactivos que productos. Resumiendo:

ΔG°	K	Formación de productos
$\Delta G^\circ < 0$	$K > 1$	Productos favorecidos frente a reactivos en el equilibrio.
$\Delta G^\circ = 0$	$K = 1$	En equilibrio cuando $[C]^c[D]^d \dots = [A]^a[B]^b \dots$ (muy improbable).
$\Delta G^\circ > 0$	$K < 1$	Reactivos favorecidos frente a productos en el equilibrio.

El sentido de aproximación al equilibrio y el cambio real en la energía libre ΔG no son constantes. Varían con las condiciones y con las concentraciones iniciales. Si las concentraciones iniciales indican que $Q < K$, el equilibrio se alcanza de izquierda a derecha en las Fig. 5 y 6, y la reacción directa es espontánea. Si $Q > K$, el equilibrio se alcanza de derecha a izquierda y la reacción inversa es espontánea.

10. EVALUACIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO A DIFERENTES TEMPERATURAS. ECUACIÓN DE VAN'T HOFF

Experimentalmente se han determinado constantes de equilibrio para miles de reacciones. Sería una tarea interminable tabular tales constantes de equilibrio a distintas temperaturas de interés, pero esto no es necesario.

Sabemos que: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ y que $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ por tanto se cumple

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Si aplicamos la expresión a dos temperaturas T_1 y T_2 para sus correspondientes valores de constantes de equilibrio K_{T1} y K_{T2} y restamos una expresión de otra, obtenemos **la Ecuación de Van't Hoff** para dos temperaturas.

$$\ln \frac{K_{T1}}{K_{T2}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Con ella podemos determinar cualquiera de los cinco parámetros relacionados en la expresión.

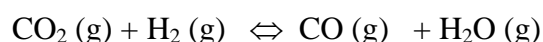
11. PROBLEMAS

1.-Se introducen 1 mol de hidrógeno y 2 moles de dióxido de carbono en un recipiente vacío a 500 °C. Tras alcanzarse el equilibrio $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se comprueba que la fracción molar de CO (g) en la mezcla es 0,1. Calcular:

- Composición en % en volumen de la mezcla en equilibrio.
- K_p y K_c a 500°C para el proceso que tiene lugar
- K_c a 600°C

P. Atómicos: H, C, O: 1,0; 12,0 y 16,0 g/at-g; $\Delta S^\circ_{\text{reac}} = -42 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$

SOLUCIÓN



$$n_i \quad 2 \quad 1 \quad - \quad -$$

$$n_{\text{equi}} \quad 2-x \quad 1-x \quad x \quad x$$

- a) $X_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} / n_T \quad 0,1 = x / 3 \quad ; \quad x = 0,3$
 $[(2-x) / 3] \cdot 100 = 56,7\% \text{ de } \text{CO}_2 \quad ; \quad 10\% \text{ de } \text{CO y } \text{H}_2\text{O} \quad ; \quad 23,3\% \text{ de } \text{H}_2$

b)

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{(0,3)^2}{1,7 \cdot 0,7} = 7,56 \cdot 10^{-2}$$

$$K_p = K_c (\text{RT})^0 = K_c$$

$$K_c = K_p = 7,56 \cdot 10^{-2}$$

- c) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8,31 \cdot 773 \cdot 7,56 \cdot 10^{-2} = 16,6 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad ; \quad \Delta H^\circ = -15,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln \frac{K_{p600}}{K_{p500}} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K_p(600 \text{ °C}) = 5,7 \cdot 10^{-2}$$

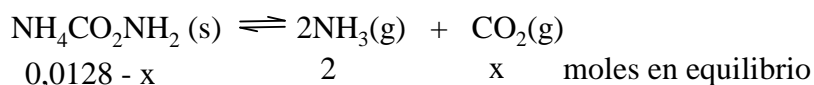
2.- En un recipiente de 5,0 litros vacío se introducen, a 20 °C, 1,0 gramos de carbamato amónico ($\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$), sólido, que se descompone en dióxido de carbono y amoníaco. En el equilibrio, la presión total de estos gases es de 66 mmHg. Calcular:

- Constantes de equilibrio K_p y K_c .
- Masa de carbamato amónico que permanece como tal en el equilibrio.
- Lo mismo que en el anterior apartado, si se añade amoníaco hasta que su presión es 120 mmHg.

d) Presión de dióxido de carbono si se añade al equilibrio inicial otro gramo del sólido.

Pesos atómicos: N (14), C (12), O (16) y H (1)

SOLUCIÓN:



a) $P_{\text{NH}_3} = 2P_{\text{CO}_2}$ $P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} = \frac{66}{760} = 0,0868 \text{ atm}$ $3P_{\text{CO}_2} = 0,0868$

$P_{\text{CO}_2} = 0,029 \text{ atm}$.

$P_{\text{NH}_3} = 0,058$ $K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{NH}_3}^2 = 0,029 \cdot (0,058)^2 = 9,76 \cdot 10^{-5}$

$K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta n} = 9,76 \cdot 10^{-5} \cdot (0,082 \cdot 293)^{-3} = 7,0 \cdot 10^{-9}$

b) $P_{\text{CO}_2} = 0,029 = \frac{x \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{5}$ $x = 0,0060 \text{ moles}$

c) $P_{\text{CO}_2} \left(\frac{120}{760} \right)^2 = 9,76 \cdot 10^{-5}$ $P_{\text{CO}_2} = 0,0039 \text{ atm}$ $0,0039 = \frac{x' \cdot 0,082 \cdot 293}{5}$

$x' = 0,00081 \text{ moles}$

$0,0128 - 0,0008 = 0,0120 \text{ moles}$

$0,0120 \cdot 78 = 0,936 \text{ g quedan}$

d) $P_{\text{CO}_2} = 0,029 \text{ atm}$

3.- Un reactor vacío de 5 L contiene 20,0 g de bicarbonato sódico, que se calienta hasta 101 °C. El proceso es isotérmico, y cuando se alcanza el equilibrio la masa de bicarbonato sódico es 6,82 g.



a) Calcular los gramos de bicarbonato sódico que quedan si se introduce CO₂ hasta obtener una P(CO₂) = 2 atm.

b) Calcule la presión total que se obtiene en cada uno de los equilibrios (el inicial y el que tiene exceso de CO₂).

Pesos atómico Na, H, C, y O: 23; 1; 12 y 16 g/at-g respectivamente.

SOLUCIÓN

a) 16,88 g de NaHCO₃

b) $P_T = 0,96 \text{ atm}$ y $P_T = 2,12 \text{ atm}$

4.- Un compuesto sólido A₂B₂ (s) se disocia según la reacción:



En un recipiente vacío, a una temperatura determinada se coloca una cantidad suficiente de A_2B_2 (s) y se deja que se alcance el equilibrio. Cuando se alcanza, la presión en su interior es de 0,66 atm. A continuación se introduce rápidamente en el recipiente una cantidad tal de B_2 (g) hasta que la presión alcanza una atmósfera. Se pide:

- Constante de equilibrio K_p a la temperatura de la experiencia.
- Presión total y presiones parciales de las especies en equilibrio una vez se alcanza el equilibrio después de introducir B_2 (g).

SOLUCIÓN

a) $K_p = 0,109$; b) $P(A_2) = 0,20$ atm ; $P(B_2) = 0,54$ atm ; $P_T = 0,74$ atm

5.- Para la reacción: F_4Xe (g) \leftrightarrow 2 F_2 (g) + Xe (g) $\Delta H = + 218$ kJ/mol

a) Expresar K_p en función del grado de disociación.

b) Qué efecto tendrá sobre el mismo:

- Un aumento de temperatura.
- Un incremento en el volumen.
- Un aumento de la presión parcial de F_2 .
- Un incremento de la presión total.
- Una dilución con N_2 a volumen constante.
- Una dilución con N_2 a presión constante.

SOLUCIÓN

a) $K_p = [(4n_0^2 \alpha^3) / (1-\alpha)]. (RT/V)^2$

b) \rightarrow ; \rightarrow ; \leftarrow ; \leftarrow ; no afecta al equilibrio; \rightarrow

6.- Calcular para el equilibrio H_2O (l) \leftrightarrow H_2O (g) las constantes de equilibrio K_p y K_c a 100 °C. Volver a calcularlas a 46 °C donde $P^{\circ}_{H_2O(g)} = 0,1$ atm. Finalmente, calcular ΔH°_{vap} del agua.

DATOS: $R = 0,082$ atm· K^{-1} mol $^{-1}$ y $8,3$ J· K^{-1} ·mol $^{-1}$

SOLUCIÓN

$K_p(100\text{ °C}) = 1$; $K_c(100\text{ °C}) = 0,033$; $K_p(46\text{ °C}) = 0,1$; $K_c(46\text{ °C}) = 0,0038$; $\Delta H^{\circ}_{vap} = 41,8$ KJ/mol

7.- Para la reacción SO_2 (g) + $\frac{1}{2}$ O_2 (g) \leftrightarrow SO_3 (g), calcular:

- ΔG° y ΔH° a 25 °C según los datos tabulados.
- Calcular la constante de equilibrio a 298,15 K y a 600 K.

DATOS (a 25 °C):	SO ₃	SO ₂	O ₂
ΔH°_f (Kcal/mol)	-94,45	-70,96	0
ΔG°_f (Kcal/mol)	-88,52	-71,79	0

SOLUCIÓN

a) -16,73 y -23,49 Kcal; b) K_p (298,15 K) = $1,86 \cdot 10^{12}$; K_p (600 K) = $3,96 \cdot 10^3$

8.- Considere la reacción $\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ de la que se posee la siguiente información obtenida de la bibliografía (a 25 °C):

	ΔH°_f (Kcal/mol)	ΔG°_f (Kcal/mol)
NO ₂ (g)	8,09	12,39
NO (g)	21,60	20,72

Se pide:

- Calcular ΔH° y ΔG° para la reacción considerada a 298,15 K.
- Calcular la constante de equilibrio a 500 K
- Si en un matraz de 1 L previamente evacuado, se introduce 1 mol de NO₂ (g) y se mantiene el sistema a 500 K: ¿Cuál es la presión (mm Hg) y la composición (% v/v) cuando se alcanza el equilibrio?
- Indicar si aumentará o disminuirá el grado de descomposición del NO₂ al aumentar el volumen del sistema manteniéndolo a 500 K. Justificar detalladamente la respuesta o efectuar cálculos numéricos.

SOLUCIÓN

- $\Delta H^{\circ} = 13,57 \text{ kcal}$ $\Delta G^{\circ} = 8,33 \text{ kcal}$
- K_p (500 K) = $7,82 \cdot 10^{-3}$
- $P_{\text{total}} = 31.388 \text{ mmHg}$; 97,82% NO₂ ; 1,42% NO y 0,73% O₂
- Aumenta el grado de descomposición.

9.- Para la reacción $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{Ba}^{2+}(\text{ac})$ se conoce $\Delta H^{\circ} = 5800 \text{ cal/mol}$. El sulfato de bario, ¿se hace más o menos soluble en agua al aumentar la temperatura? A 25 °C, el producto de solubilidad del sulfato de bario (constante de equilibrio de solubilización) es $K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. ¿Cuánto valdrá K_{ps} a 90 °C?

SOLUCIÓN

- Más soluble.
- K_{ps} (90 °C) = $6,36 \cdot 10^{-10}$



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

Tema 7

**EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE
EN SOLUCIÓN ACUOSA**

ÍNDICE

1. *TEORÍAS DE ÁCIDOS Y BASES*
2. *FUERZA DE LOS ÁCIDOS Y DE LAS BASES. DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS MONOPRÓTICOS.*
3. *EQUILIBRIOS DE DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS*
4. *PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA Y ESCALA DE pH*
5. *CÁLCULO DE pH EN SOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES*
6. *EJERCICIO DE APLICACIÓN DEL CÁLCULO DEL pH EN MEZCLAS DE ÁCIDOS DÉBILES*
7. *EFEECTO IÓN COMÚN*
8. *HIDRÓLISIS: SUS CASOS Y CÁLCULO DEL pH*
9. *SALES DE ÁCIDOS POLIPROTICOS. CÁLCULO DEL pH.*
10. *REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN Y VALOR DE pH.*
11. *SOLUCIONES AMORTIGUADORAS*
12. *INDICADORES Y VALORACIONES ACIDO-BASE*
13. *PROBLEMAS*

El objetivo de este tema es que el alumno conozca la naturaleza de los ácidos y las bases así como su comportamiento en solución acuosa, la fuerza relativa de los mismos con sus parámetros de medida las distintas reacciones que pueden darse entre ellos utilizando agua como disolvente.

1. TEORÍA DE ÁCIDOS Y BASES

A lo largo de la historia de la Química los conceptos de ácido y base han ido evolucionando.

Ya desde Lavoisier eran definidos mediante caracteres empíricos: un ácido era una sustancia que en solución acuosa tiene sabor agrio, enrojece el tornasol, reacciona con bases dando sales y con metales activos desprendiendo hidrógeno; por otro lado, las bases tienen sabor cáustico, colorean de azul el tornasol y reaccionan con ácidos para dar sales.

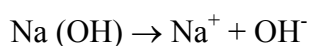
1.1-TEORÍA DE ARRHENIUS

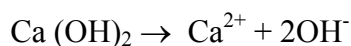
En 1884, S. Arrhenius presentó su teoría sobre disociación electrolítica que originó como resultado la teoría de las reacciones ácido-base que lleva su nombre. Desde su punto de vista:

Ácido es toda sustancia que en su composición contiene hidrógeno y libera H^+ en disolución acuosa

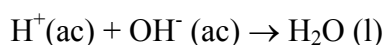


Base es toda sustancia que en su composición contiene el grupo OH y en disolución acuosa libera iones hidroxilo OH^-





Define neutralización como la unión de los protones del ácido con los hidroxilos de la base para dar agua:



La teoría de Arrhenius chocó entre otras con dos grandes dificultades:

- 1.- La primera de estas concernía a la naturaleza del protón en disolución acuosa.
No es correcto considerar a la disociación ácida como una producción de protones libres. Sabemos que los iones H^+ en disolución acuosa están hidratados en forma de $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.
- 2.- La segunda dificultad de su teoría es que considera que las propiedades básicas se deben al ion hidroxilo. No obstante, existen sustancias que no contienen en su composición OH pero que neutralizan los ácidos.

En lo que concierne a las disoluciones acuosas, la teoría es satisfactoria y resulta aceptable, pero es inadecuada cuando se emplean disolventes distintos del agua. Pero, a pesar de ser la más restringida, es la más empleada.

Se definen las SALES según ésta teoría como sustancias que en solución acuosa dan aniones distintos al ion OH^- y cationes distintos del H^+ (sal neutra). Si además del catión o del anión correspondiente, la sal genera también protones o hidroxilos, se denominan sal ácida o básica, respectivamente. Ejemplos:

Sal ácida: KHSO_4 ; NaHCO_3

Sal básica: Mg(OH)_2 ; Bi(OH)_3

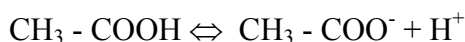
Sales neutras: K_3PO_4 ; Na_2SO_4

1.2-TEORIA DE BRÖNSTED Y LOWRY

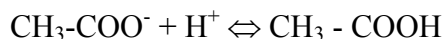
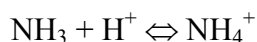
En 1923, J.N. Brönsted y T.M. Lowry presentaron de forma independiente presentaron sus contribuciones a la teoría de ácidos y bases. Dichas contribuciones componen la teoría de Brönsted y Lowry, que incluye la teoría clásica de Arrhenius y la amplía a otros disolventes.

Esta teoría recurre a la noción de par dador-aceptor de protones, concepto esencial en la sistemática de las reacciones químicas.

Ácido es toda sustancia capaz de liberar o dar protones en solución

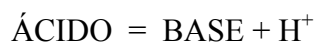


Base es toda sustancia capaz de captar o aceptar protones en solución



Después de la protonación, la base se transforma en ácido y el ácido en base.

A cualquier ácido le corresponde una base y viceversa, llamados compuestos conjugados o par ácido-base conjugados (par dador-aceptor)



(dador) (aceptor)

Pares ácido-base conjugados son:



Si un ácido o una base son fuertes, su base y ácido conjugados correspondientes son débiles y viceversa:

Ejemplos: HCl / Cl^- ; $\text{NaOH} / \text{Na}^+$

Según esta teoría, una reacción ácido-base es una reacción de intercambio o transferencia de un protón entre un ácido y una base no conjugados. Así la disociación completa del ácido clorhídrico (un ácido fuerte) es una reacción ácido-base en agua, en la que el agua actúa como base



Ácido 1 Base 2 Ácido 2 Base 1

donde los números indican los pares conjugados. El que el agua actúe como ácido o como base depende de la otra especie presente:

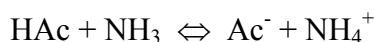


Base 1 Ácido 2 Ácido 1 Base 2

En la teoría de Arrhenius el disolvente no interviene en la reacción, mientras que en la de Brønsted-Lowry toma parte activa del mismo.

La teoría de Arrhenius solo es válida en medio acuoso y no puede aplicarse a otros disolventes en los que no es posible la existencia de OH^- . En amoníaco el OH^- es reemplazado por NH_2^- (anión amiduro) y en alcohol por R-O^- (anión alcóxido).

En la teoría de Brønsted-Lowry una reacción de neutralización consiste en el intercambio de protones entre la forma ácida y la forma básica de dos pares ácido-base distintos.



1.3-TEORÍA DE LEWIS

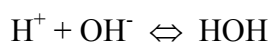
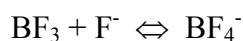
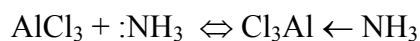
La definición que hemos dado de ácido limita estos a las sustancias que en su composición poseen hidrógeno, pero existen muchos compuestos que aun no teniendo hidrógeno se comportan como ácidos neutralizando las bases.

En 1923 Lewis enuncia su teoría y más tarde, en 1938, la desarrolla, ampliando en ella los conceptos de ácidos y bases:

ÁCIDO: Es toda sustancia que posee orbitales libres en su configuración electrónica.
Ej: BF_3 ; AlCl_3 ; SO_3 ; Ag^+

BASE: Es toda sustancia que posee pares de electrones sin compartir que puede ceder con mayor o menor facilidad.
Ej: H_3N ; OH^- ; CH_3COCH_3

Neutralización es una reacción entre un ácido y una base de Lewis con formación de un enlace covalente coordinado.



2.- FUERZA DE LOS ÁCIDOS Y DE LAS BASES. DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS

MONOPRÓTICOS

Según la teoría de Arrhenius:

La fuerza de un ácido o una base se mide de forma análoga a la fuerza de un electrolito: el HClO₄ y NaOH son ácido y base fuertes, respectivamente, por estar completamente disociados. HAc y NH₃ son ejemplos de ácido y base débiles, respectivamente, por estar parcialmente disociados en disolución acuosa.

En la teoría de Brønsted-Lowry los pares conjugados están constituidos por un ácido fuerte y su base conjugada débil.

Si un ácido es fuerte tendrá una gran tendencia a transferir protones, es decir, estará muy disociado, mientras su base conjugada no tendrá tendencia a captar protones y será por tanto débil.

Al poderse aplicar la teoría de B-L a distintos disolventes hay que tener en cuenta que las interacciones entre los protones de un ácido y las partículas de disolvente serán distintas para distintos disolventes; así, por ejemplo, el HCl es un ácido fuerte en disolución acuosa pero está parcialmente disociado en éter. Estas diferencias relativas de las fuerzas ácidas debidas al disolvente constituyen el llamado efecto nivelador del disolvente.

Aplicando la constante de equilibrio, medimos cuantitativamente la fuerza de un ácido o de una base:

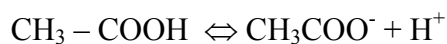
El ácido clorhídrico está completamente disociado por lo que es un ácido fuerte.



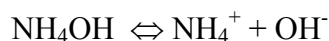
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{ClH}]} = \infty$$

Los ácidos y bases fuertes no tienen constante de disociación en agua.

El ácido acético es un ácido débil, así como el amoníaco es una base débil y sus constantes de equilibrio tienen valor finito:

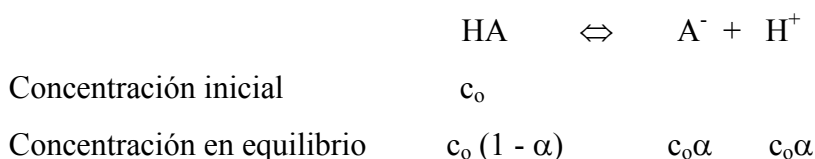


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Es muy frecuente expresar la constante de equilibrio en función del grado de disociación “ α ” que representa la fracción de moléculas de soluto que se han disociado; así, para un ácido de fórmula general HA:



Siendo c_0 la concentración inicial del ácido HA. Aplicando ley de equilibrio químico en función de c_0 y α tenemos:

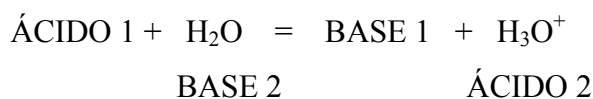
$$K_a = \frac{c_0 \alpha \cdot c_0 \alpha}{c_0 (1 - \alpha)} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Para la disociación de una base, resulta una expresión análoga para K_b .

Cuando mayor es α mayor es la fuerza del ácido y/o de la base; para ácidos y bases fuertes $\alpha = 1$ y $K = \infty$.

En la teoría de Brönsted-Lowry hay que tener en cuenta el equilibrio entre dos pares ácido-base. Hay que elegir un par ácido-base de referencia y respecto a él establecer los valores de las constantes de disociación.

En las disoluciones acuosas el par de referencia es $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ y los valores de K referidos a este par son los que figuran en las tablas de constantes



$$K_c = \frac{[\text{BASE 1}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ÁCIDO 1}][\text{H}_2\text{O}]} = K_a$$

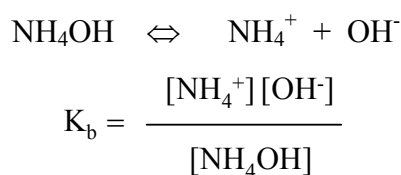
Como $[\text{H}_2\text{O}]$ es constante en soluciones acuosas diluidas ($[\text{SOLUTO}] \leq 10^{-2}\text{M}$) e igual a 55,55 moles/L, se engloba en el valor anterior y queda:

$$K = \frac{[\text{BASE 1}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ÁCIDO 1}]} = K_a$$

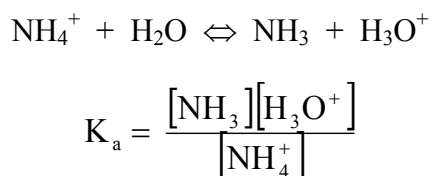
En agua el valor de K_a en la teoría de Arrhenius y de Brønsted–Lowry coinciden.

RELACIÓN ENTRE LA FUERZA DE UN ÁCIDO (K_a) Y LA DE SU BASE CONJUGADA (K_b)

En la teoría clásica o de Arrhenius el NH_3 es una base (NH_4OH) y tiene una constante K_b .



En la teoría de Brønsted–Lowry el catión amonio es un ácido que en solución acuosa cede protones



Si multiplicamos numerador y denominador por $[\text{OH}^-]$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

Y puesto que $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$

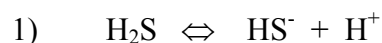
$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

3. EQUILIBRIO DE DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

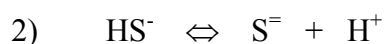
Es preciso tener en cuenta que la fuerza de un ácido o de una base no tiene nada que ver con el número de iones hidronio o iones hidroxilo que pueden proporcionar en su disociación; así, por ejemplo, para los ácidos HCl, HNO₃, y CH₃COOH, cuando se disuelve en agua un mol se produce por cada uno de ellos un mol de protones, por lo que se denominan ácidos monopróticos, sin embargo los dos primeros son muy fuertes y el último es débil.

Los ácidos que contienen dos o más hidrógenos ionizables por molécula se llaman ácidos polipróticos (dipróticos, tripróticos, etc...) como son H₂S, H₂SO₄, H₃PO₄, H₂CO₃, etc.

Experimentalmente se comprueba que todos los ácidos polipróticos se ionizan de forma escalonada, en tantas etapas como hidrógenos ionizables posean. Cada etapa tiene su propia constante de ionización; así para el ácido sulfhídrico H₂S.



$$K_{a1} = \frac{[\text{SH}^-] [\text{H}^+]_T}{[\text{H}_2\text{S}]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}] [\text{H}^+]_T}{[\text{HS}^-]}$$

donde $[\text{H}^+]_T = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2$

En todos los ácidos polipróticos el grado de ionización disminuye en cada etapa sucesiva de ionización para el H₂S.

$$K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{y} \quad K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-13}$$

A la vista de los valores de las constantes K_{a2} es un millón de veces menor que K_{a1}, esto indica que la contribución de protones proporcionados por la segunda etapa a la concentración total de iones hidrógeno en la solución no es apreciable. Por ello, desde el punto de vista práctico:

$$[H^+]_T = [H^+]_1$$

y como

$$[H^+]_1 = [HS^-]$$

simplificando

$$K_{a2} = \frac{[H^+]_T [S^{2-}]}{[HS^-]} = [S^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-13}$$

En buena aproximación puede hacerse la generalización para todos los ácidos dipróticos siguiente: la concentración de anión sin hidrógeno es numéricamente igual a la constante de la segunda etapa de su ionización. Y en ácidos polipróticos se cumple que K_{a2} = [2º anión].

Multiplicando las constantes K_{a1} por K_{a2}

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[H^+]_T [HS^-]}{[H_2S]} \frac{[H^+]_T [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,2 \cdot 10^{-20}$$

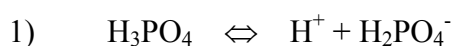
$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]_T^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1,2 \cdot 10^{-20}$$

Esta ecuación representa la situación que se plantearía si el H₂S se ionizara en una sola etapa:

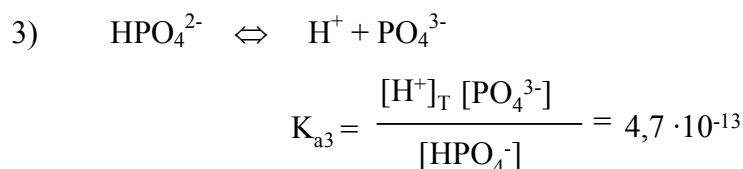
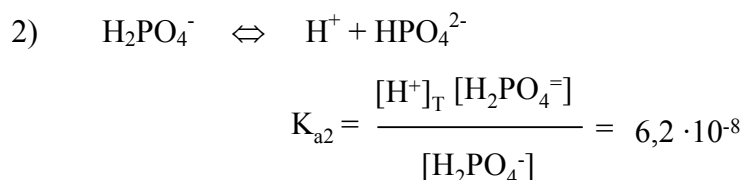


Y también en presencia de H⁺ abundantes de otro ácido (por ejemplo, HCl).

Las mismas consideraciones hechas para el H₂S son válidas para un ácido triprótico, como el ácido fosfórico, que se ioniza en tres etapas:

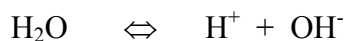


$$K_{a1} = \frac{[H^+]_T [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$



4. PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA Y ESCALA DE pH

El agua, según Arrhenius, se comporta como un electrolito débil que se disocia según la ecuación:



Los iones procedentes de la disociación del agua, H^+ y OH^- están hidratados en disolución acuosa; hecho que se pone de manifiesto para el H^+ aplicando la teoría de Brönsted-Lowry:



Puesto que el agua tiene un comportamiento doble: actúa como ácido por proporcionar H^+ y como base por proporcionar OH^- , decimos que el agua es una especie anfótera.

Si aplicamos al equilibrio de disociación la ley de acción de masas (a 25 °C):

$$K = \frac{[\text{H}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,82 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ mol/L}$$

A la vista del valor tan pequeño de K el número de moléculas de agua disociadas es despreciable frente a la $[\text{H}_2\text{O}]$ sin disociar por lo que podemos calcular su valor y englobarlo en el valor de la constante de equilibrio:

$$1,82 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 1,01 \cdot 10^{-14} = K_w$$

$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$
--

donde K_w es el **producto iónico o constante de ionización del agua**, con un valor de 10^{-14} en agua pura a 25 °C.

Pero el producto iónico del agua se cumple no solo en agua pura, sino también en disoluciones diluidas de ácidos, bases y sales. Consideraremos diluida una disolución en la que la concentración de soluto sea menor o igual a 10^{-2} M. En las disoluciones de electrolitos muy concentrados no se cumple esta expresión, ya que la $[H_2O]$ no es constante.

$$\text{En agua pura} \quad [H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Como la notación exponencial, con potencias elevadas de diez es poco intuitiva, el químico danés SÖRENSEN introdujo el concepto de pH.

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$

concepto que hacemos extensivo con las siguientes ecuaciones:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pK = -\log K$$

$$pC = -\log C$$

Utilizando esta notación podemos describir el equilibrio de disociación del agua como:

$$pH + pOH = 14$$

Para disoluciones ácidas se cumple:

$$[H^+] > 10^{-7} \quad [OH^-] < 10^{-7} \quad pH < 7 \quad pOH > 7$$

Para disoluciones básicas se cumple:

$$[H^+] < 10^{-7} \quad [OH^-] > 10^{-7} \quad pH > 7 \quad pOH < 7$$

La escala convencional de pH incluye todos los valores comprendidos entre 0 y 14, pero puede haber disoluciones con valores inferiores de acidez o superiores de basicidad. Por ejemplo, el valor de una solución 7 M de HCl tiene un $pH = -\log 7 = -0,84$.

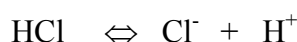
Se pueden construir escalas semejantes para otros disolventes distintos del agua a partir de los valores de constantes de disociación correspondientes.

5. CÁLCULO DEL pH EN SOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES

5.1- ÁCIDOS FUERTES

En este caso la disociación es prácticamente completa y la concentración de H^+ o de OH^- es igual a la concentración inicial del ácido multiplicada por el número de los respectivos iones que se forman por mol.

Sea una disolución acuosa de HCl de concentración inicial c_o , se producirá la disociación:

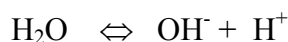
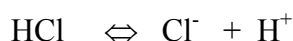


Los H^+ procederán del HCl y del equilibrio de disociación del agua. Si la concentración inicial $c_o > 10^{-6}$ M, despreciamos los protones procedentes del agua y por tanto:

$$[H^+] = c_o$$

$$pH = pc_o$$

Si por el contrario la concentración de ácido $c_o \leq 10^{-6}$ M, hay que tener en cuenta ambos equilibrios:



Se cumplirá que:

$$[H^+]_T = [H^+]_a + [H^+]_w \quad \text{balance de materia}$$

$$\text{y} \quad [H^+]_T = [Cl^-] + [OH^-] \quad (1) \quad \text{balance de cargas}$$

donde $[H^+]_T =$ protones totales

$[H^+]_a =$ protones procedentes del ácido

$[H^+]_w =$ protones procedentes del agua

como $[Cl^-] = [H^+]_a = C_o$

y $K_w = [H^+]_T * [OH^-]$

sustituyendo en (1)

$$[H^+]_T = C_o + \frac{K_w}{[H^+]_T}$$

$$[\text{H}^+]^2_{\text{T}} - [\text{H}^+]_{\text{T}} - K_{\text{W}} = 0$$

$$\boxed{[\text{H}^+]^2_{\text{T}} = [\text{H}^+]_{\text{T}} C_0 + K_{\text{W}}}$$

Expresión que nos permite calcular el pH de cualquier ácido.

5.2.- BASES FUERTES

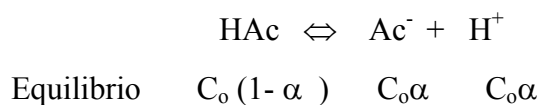
Tratamiento análogo al equilibrio de disociación de ácidos fuertes.

Si la concentración inicial $C_0 > 10^{-6}$ M despreciamos el equilibrio de disociación del agua. Si $C_0 \leq 10^{-6}$ M hacemos balance de masa y carga.

5.3.- ÁCIDOS DÉBILES

En este caso la disociación es incompleta, muy pequeña si el ácido o la base son muy débiles. Para calcular el pH hay que conocer además de la concentración inicial la constante de disociación del ácido o bien el grado de disociación.

Sea una disolución acuosa de ácido acético (CH_3COOH), representado por HAc para simplificar la notación, a una concentración inicial C_0 con una constante de disociación K_a y/o un grado de disociación α . Este ácido se disociará según el equilibrio:



$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcH}]} = \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0(1-\alpha)}$$

Se pueden hacer dos aproximaciones que simplifican los cálculos:

1ª Suponer que todos los H^+ proceden de la disociación del ácido, despreciando la ionización del agua y por lo tanto se cumplirá que

$$[\text{H}^+]_{\text{T}} = [\text{Ac}^-] = \alpha C_0.$$

2ª A la vista de los valores de constantes de disociación tan pequeños, suponemos que la disociación es muy pequeña comparada con C_0 , con lo que se cumple que $[A_cH] = C_0$ como si el ácido no se disociara. Esto equivale a decir que el grado de disociación α es mucho menor que la unidad, con lo que en buena aproximación podemos decir que $1 - \alpha = 1$, con lo que sustituyendo en la expresión anterior:

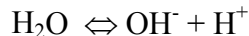
$$K_a = \frac{C_0 \alpha \cdot C_0 \alpha}{C_0} \Rightarrow C_0^2 \alpha^2 = K_a C_0$$

por lo tanto

$$C_0 \alpha = \sqrt{K_a C_0} \quad C_0 \alpha = [H^+]_T = \sqrt{K_a C_0}$$

$$pH = -\log [H^+]_T$$

Si las aproximaciones no pueden hacerse porque introduzcan errores significativos en el cálculo, tendremos en cuenta los equilibrios simultáneos:



Aplicaremos balance de materia y de cargas y resolveremos matemáticamente la ecuación que obtengamos.

5.4.- BASES DÉBILES

Tratamiento análogo al equilibrio de disociación de ácidos débiles.

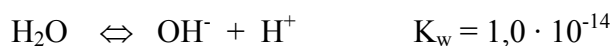
6.- EJERCICIO DE APLICACIÓN DEL CÁLCULO DEL pH EN MEZCLAS DE ACIDOS DÉBILES.

1.- Calcúlese la $[H^+]$ y el pH en una solución preparada con 0,2 moles de CH_3COOH , 0,2 moles de HCN y suficiente agua para obtener un litro de solución. 2º- ¿Qué porcentaje de iones hidrógeno presentes se han producido por la disociación del HCN ? ¿Y+ por la disociación del agua?

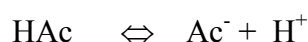
DATOS: $K_a (HCN) = 4 \cdot 10^{-10}$; $K_a (CH_3 COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN:

Se dan tres equilibrios simultáneamente:



1.- A la vista de los valores de constantes y a efectos prácticos de cálculo del pH despreciamos los protones procedentes del HCN y del H₂O frente a los de ácido acético.



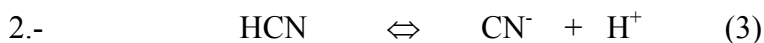
Equilibrio 0,2 - x x x

$$K_a = \frac{x^2}{0,2 - x} \quad ; \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2 - x}$$

Haciendo las dos aproximaciones consideradas en la teoría anterior y operando

$$[\text{H}^+]_{\text{AcH}} = x = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Comparando este valor con 0,2 vemos que es cien veces menor, por lo que la aproximación hecha es válida, ya que no introduce errores significativos y por tanto el pH de la solución valdrá: pH = 2,72



Equilibrio 0,2 - y y x + y + z



Equilibrio. z x + y + z

$$[\text{H}^+]_{\text{T}} = 1,9 \cdot 10^{-3} + y + z$$

Cálculo de los [H⁺] procedentes del HCN:

Aplicando ley de acción de masas a (3)

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{CNH}]}$$

Sustituyendo por su valor y despreciando los $[\text{H}^+]$ del agua frente a los del HCN, ya que la constante del agua es diez mil veces más pequeña, tendremos:

$$4 \cdot 10^{-10} = \frac{y(y + 1,9 \cdot 10^{-3})}{0,2 - y}$$

Pero como $y \ll 1,9 \cdot 10^{-3} \Rightarrow y + 1,9 \cdot 10^{-3} \cong 1,9 \cdot 10^{-3}$
 $y \ll 0,2 \Rightarrow 0,2 - y \cong 0,2$

$$4 \cdot 10^{-10} = \frac{y \cdot 1,9 \cdot 10^{-3}}{0,2}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{CNH}} = y = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{porcentaje} = \frac{4,2 \cdot 10^{-8}}{1,9 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 2,2 \cdot 10^{-3} \%$$

Cálculo de $[\text{H}^+]$ procedentes del agua:

En el equilibrio (4) se cumple:

$$K_w = [\text{H}^+]_{\text{T}} * [\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = (1,9 \cdot 10^{-3} + 4,2 \cdot 10^{-8} + z) \cdot z$$

aproximamos:

$$10^{-14} = 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot z$$

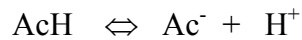
$$[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = z = 5,3 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{porcentaje} = \frac{5,3 \cdot 10^{-12}}{1,9 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 2,78 \cdot 10^{-9} \%$$

7. EFECTO ION COMÚN

Sea una disolución acuosa de ácido acético (HAc) con una concentración C_0 y un grado de disociación α .

El equilibrio de disociación será:



Inicial	C_0		
Se disocian	$-C_0 \alpha$	$+C_0 \alpha$	$+C_0 \alpha$
Equilibrio	$C_0(1 - \alpha)$	$C_0 \alpha$	$C_0 \alpha$

Si en estas condiciones añadimos una concentración C_s de acetato sódico (NaAc) el equilibrio se altera (Le Châtelier) y se desplaza hacia la izquierda haciéndose con ello menor el grado de disociación que ahora denominamos α' , (la razón es que hemos añadido iones comunes a los presentes en el equilibrio, iones acetatos, Ac^-).

El equilibrio ahora sería:

	$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$		
Inicial	C_0	C_s	-
Se disocian	$-C_0 \alpha'$	$+C_0 \alpha'$	$+C_0 \alpha'$
Equilibrio	$C_0(1 - \alpha')$	$C_s + C_0 \alpha'$	$C_0 \alpha'$

Como $\alpha' \ll 1$ $C_0(1 - \alpha') \cong C_0$ y $C_0 \alpha' + C_s \cong C_s$

De donde

$$K_a = \frac{C_s C_0 \alpha'}{C_0}$$

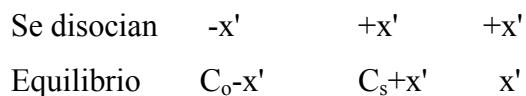
$$\boxed{\alpha' = \frac{K_a}{C_s}}$$

A mayor concentración C_s de ion común añadida, el grado de disociación α' será menor.

O bien, trabajando con moles/L: x moles/L disociados.

	$\text{AcH} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$		
Inicial	C_0	-	-
Se disocia	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio	$C_0 - x$	x	x

Al añadir el NaAc de concentración C_s quedaría:



$$K_a = \frac{(C_s + X')X'}{C_o - X'} \cong \frac{C_s X'}{C_o}$$

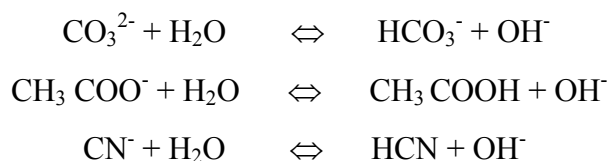
Por tanto establecemos una relación $X' = C_o \cdot \alpha'$

$$X' = \frac{C_o K_a}{C_s}$$

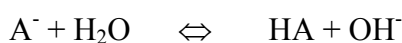
8.- HIDRÓLISIS: SUS CASOS Y CÁLCULO DE pH

La hidrólisis es una reacción ácido-base que se produce al disolver una sal en agua. Tiene lugar entre los iones de la sal y el agua que se comporta como reactivo ácido o base de la teoría de Brønsted-Lowry; solo producen hidrólisis aquellos iones que proceden de ácidos o bases débiles.

Si el anión de la sal procede de un ácido débil será una base fuerte frente al agua pudiendo aceptar un protón de esta, como ocurre en los siguientes casos:



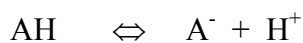
Todas ellas son reacciones de HIDRÓLISIS BÁSICA ya que en todos los casos aumentan los iones hidroxilo libres en solución y el pH será básico. Esta reacción podemos generalizarla en la forma:



Si aplicamos la ley de acción de masas al equilibrio de hidrólisis tendremos:

$$K_h = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

Si escribimos la ionización del ácido conjugado AH:



$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

Si multiplicamos miembro a miembro ambas expresiones:

$$K_h \cdot K_a = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

Simplificando tendremos $K_h \cdot K_a = [OH^-] \cdot [H^+] = K_w$

De donde:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Los valores de K_h son muy pequeños, como podemos observar en los siguientes ejemplos:

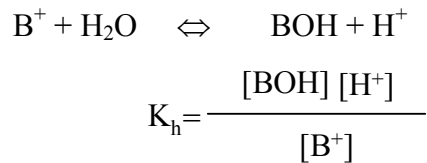
Ejemplos: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$
 $K_a(\text{CNH}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$

Luego $K_h(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$

y $K_h(\text{CNH}) = 10^{-14} / 4,9 \cdot 10^{-10} = 2 \cdot 10^{-5}$

Estos valores indican que, cuando se establece el equilibrio, la reacción de hidrólisis ha tenido lugar en muy pequeña extensión, bastante mayor en el caso del cianuro que del acetato, lo que es lógico, dado que el HCN es un ácido bastante más débil que el CH_3COOH .

Si el catión de la sal procede de una base débil, será un ácido fuerte frente al agua, pudiendo ceder un protón a esta, dando una reacción de HIDRÓLISIS ÁCIDA ya que se produce un aumento de protones libres en solución y el pH será ácido; esta reacción podemos generalizarla en la forma:



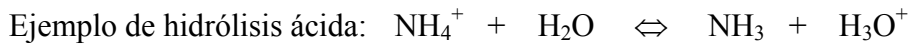
Si escribimos la ionización de su base conjugada BOH:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

Si multiplicamos miembro a miembro ambas expresiones:

$$K_h K_b = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \cdot \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = [OH^-][H^+] = K_w$$

Y despejamos



$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

La extensión con que tiene lugar la hidrólisis depende de los siguientes factores:

1. Naturaleza de los reaccionantes y de los productos de reacción

En la hidrólisis de las sales la extensión de la reacción a una temperatura y concentración de soluto determinados, depende de la fuerza del ácido y/o de la base formados, si K_a y/o K_b son grandes del orden de 10^{-5} comparados con $K_w = 10^{-14}$, el sistema alcanza el equilibrio cuando ha reaccionado solo una pequeña fracción de soluto. A medida que K_a y/o K_b son más pequeños la hidrólisis es más extensa y puede considerarse completa si los valores de las constantes se aproximan al valor del K_w .

2.- Concentración de soluto

Una disminución en la concentración de soluto hace aumentar la fracción de soluto que se hidroliza.

3.- Temperatura

Al aumentar la temperatura el grado de ionización del agua aumenta con más rapidez que las constantes de ionización de los ácidos o bases débiles. A $25^\circ C$ $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ y a $100^\circ C$ $K_w = 5,0 \cdot 10^{-13}$ y $[H^+] = [OH^-] = 7,0 \cdot 10^{-7}$, puesto que estos iones son

los que intervienen en la hidrólisis $K_h = K_w/K_a$ y $K_h = K_w/K_b$, esta es más extensa al elevarse la temperatura.

8.1- CASOS DE HIDRÓLISIS: CÁLCULO DEL pH

Las sales procedentes de ácido y base fuerte no sufren reacción de hidrólisis, su disolución en agua da un pH neutro.

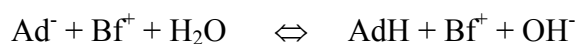
Ejemplos: NaCl y KNO₃.

El NaCl procede del HCl y NaOH, ambos son fuertes por lo que el Cl⁻ y el catión Na⁺ son respectivamente base y ácido muy débil frente al agua.

8.1.1. -SAL DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE FUERTE: A_d B_f

El anión es hidrolizable y reacciona apreciablemente con el agua liberando iones OH⁻, mientras que el catión no reacciona y el pH de la disolución será básico. Ej.: CH₃COONa.

Disolviendo la sal en agua:



$$K_h = \frac{[AdH] [OH^-]}{[Ad^-]}$$

Y hemos visto en el texto que:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Si suponemos despreciables los OH⁻ procedentes de la ionización del agua se cumple que $[AdH] = [OH^-]$ y

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{[Ad^-]} \Rightarrow [OH^-]^2 = K_h [Ad^-] = \frac{K_w}{K_a} [Ad^-]$$

Según el producto iónico del agua se cumple que

$$[OH^-]^2 = \frac{K_w^2}{[H^+]^2}$$

Igualando ambas expresiones y despejando la concentración de protones tendremos:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{[Ad^-]}}$$

Como K_h es muy pequeña, la sal se hidroliza en muy pequeña extensión y podemos

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{[Sal]}}$$

suponer que $[Ad^-] = [sal]$, por lo que:

Tomando logaritmos y cambiando de signo obtenemos la expresión para el cálculo del pH en este tipo de soluciones:

$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log [sal]) > 7$	ALCALINA
---	----------

8.1.2- SAL DE ÁCIDO FUERTE Y BASE DÉBIL: $A_f B_d$

El catión es hidrolizable y reacciona con el agua liberando iones H^+ mientras que el anión no reacciona y la solución será ácida. Ej.: NH_4Cl .

Disolviendo la sal en agua:



$$K_h = \frac{[B_dOH] [H^+]}{[B_d^+]}$$

Y sabemos del texto que:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Si despreciamos los protones procedentes de la ionización del agua $[B_dOH] = [H^+]$

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[B_d^+]}$$

Despejando:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} [B_d^+]}$$

Dado que la hidrólisis tiene lugar en muy pequeña extensión $[B_d^+] = [\text{sal}]$

Sustituyendo

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} [\text{sal}]}$$

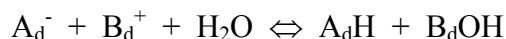
Tomando logaritmos y cambiando de signo

$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 - \text{p}K_b - \log [\text{sal}]) < 7$	ÁCIDA
--	-------

8.1.3-SAL DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE DÉBIL: $A_d B_d$

Tanto anión como catión son hidrolizables y reaccionan apreciablemente con el agua originando HIDRÓLISIS DOBLE y la solución será ácida o básica según los valores de las constantes K_a y K_b . Ejemplo $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Disolviendo la sal en agua:



$$K_h = \frac{[A_d\text{H}] [B_d\text{OH}]}{[A_d^-] [B_d^+]}$$

Si multiplicamos numerador y denominador por $[\text{OH}^-] [\text{H}^+]$ llegamos a la expresión:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Si dividimos K_a/K_b

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[A_d^-] [H^+]}{[A_d\text{H}]} \cdot \frac{[B_d^+] [OH^-]}{[B_d\text{OH}]} = \frac{[H^+]}{[OH^-]}$$

Como además $[A_d^-] = [B_d^+]$ y $[A_d\text{H}] = [B_d\text{OH}]$

Simplificando y despejando

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{H}^+] K_b}{K_a}$$

Y como sabemos que

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Igualando las dos expresiones anteriores y despejando $[\text{H}^+]$ tendremos:

Tomando logaritmos y cambiando de signo tendremos la expresión para el cálculo del pH en este tipo de soluciones:

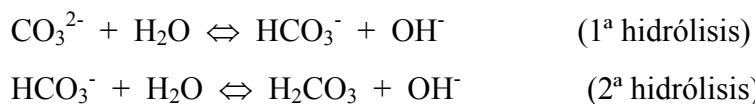
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

- Si $\text{pK}_a = \text{pK}_b$: disolución NEUTRA
 $\text{pK}_a > \text{pK}_b$: $\text{pH} > 7$ disolución ALCALINA
 $\text{pK}_a < \text{pK}_b$: $\text{pH} < 7$ disolución ÁCIDA

9.- SALES DE ÁCIDOS POLIPROTICOS: CÁLCULO DEL pH

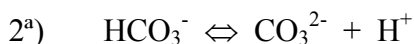
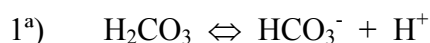
Apliquémoslo al estudio del Na_2CO_3 ; esta sal se clasifica como neutra pero cuando se disuelve en agua su pH es mayor de 7.

Cuando lo disolvemos en agua, por ser un electrolito fuerte estará disociado en sus iones CO_3^{2-} y Na^+ ; los primeros proceden de un ácido débil y serán hidrolizables, originando dos hidrólisis básicas sucesivas.



Cuyas constantes de hidrólisis son respectivamente K_{h1} y K_{h2} .

Sabiendo que la disociación del ácido carbónico H_2CO_3 tiene lugar en dos etapas:



$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \cdot 10^{-7} \qquad K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5 \cdot 10^{-11}$$

Aplicando ley de acción de masas a las dos hidrólisis y multiplicando el numerador y denominador de las expresiones por $[\text{H}^+]$ tendremos:

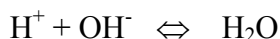
$$K_{h1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{h2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

Ya que $K_{h2} \ll K_{h1}$ quiere decir que la 2ª hidrólisis está muy desplazada a la izquierda y como también existe efecto ion común con los iones OH^- podemos despreciar esta 2ª hidrólisis frente a la primera y, por tanto, para el cálculo del pH operamos solo con la primera hidrólisis.

10.- REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN Y VALOR DE pH

Es la reacción entre los protones de un ácido y los hidroxilos de la base para dar agua.



Es una reacción desplazada hacia la derecha ya que $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, es decir, $K_w = 10^{-14}$. Se da siempre que en una disolución tengamos simultáneamente un ácido y una base, y se cumplirá la condición de neutralización:

$[\text{H}^+]_{\text{desaparecidos}} = [\text{OH}^-]_{\text{desaparecidos}}$
--

•TIPOS DE NEUTRALIZACIONES A CONSIDERAR

10.1.- Entre ácido fuerte y base fuerte.

10.2.- Entre ácido fuerte y base débil, o viceversa.

10.3.- Entre ácido débil y base débil.

10.4.- Entre ácidos débiles polipróticos y base fuerte

10.1.- NEUTRALIZACIÓN ENTRE ÁCIDO Y BASE FUERTES Y VALOR DE pH

Los ácidos y bases fuertes (Ej.: HCl y NaOH) están en solución acuosa totalmente disociados por lo que se producirá que:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] \gg K_w$$

y reaccionarán entre ellos, neutralizándose,



hasta que se cumpla que $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$, alcanzando el equilibrio.

Inicialmente pueden ocurrir dos casos:

a) Que se pongan en contacto concentraciones iguales de ácido y base

$$[\text{H}^+]_{\text{inicial}} = [\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$$

por lo que cuando termine la neutralización

$$[\text{H}^+]_{\text{inicial}} - [\text{H}^+]_{\text{desap.}} = [\text{OH}^-]_{\text{inicial}} - [\text{OH}^-]_{\text{desap.}} = 10^{-7} \text{ M}$$

será una disolución neutra: $\text{pH} = 7$

b) Que se pongan en contacto concentraciones diferentes de ácido y base:

$$[\text{H}^+]_{\text{inicial}} \neq [\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$$

Pueden suceder dos posibilidades:

b1) $[\text{H}^+]_{\text{inicial}} > [\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$

b2) $[\text{H}^+]_{\text{inicial}} < [\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$

Como en ambos casos se cumple la condición de neutralización:

$$[\text{H}^+]_{\text{desap.}} = [\text{OH}^-]_{\text{desap.}}$$

En b1) Quedará un exceso de $[\text{H}^+]$ sin reaccionar y la disolución será ácida.

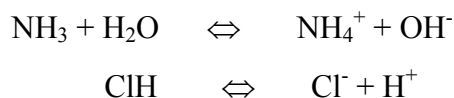
b2) Quedará un exceso de $[\text{OH}^-]$ sin reaccionar y la disolución será alcalina.

10.2.- NEUTRALIZACIÓN ENTRE ÁCIDO FUERTE Y BASE DÉBIL O VICEVERSA Y VALOR DE pH.

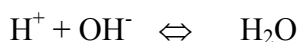
Aunque el ácido débil o la base débil no aporten concentraciones elevadas de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ son lo suficientemente grandes (10^{-3} o 10^{-4}M), por lo que se cumplirá que $[\text{H}^+] * [\text{OH}^-] \gg K_w$ para que se produzca neutralización.

Inicialmente pueden ocurrir 3 casos; apliquémoslo a la neutralización de HCl con NH_3 .

- a) Proporciones estequiométricas de ácido y base, por lo que $[H^+]_{inicial} = [OH^-]_{inicial}$
Tanto el ácido como la base sufren disociación según:



Se cumplirá que $[H^+]_{inicial} \cdot [OH^-]_{inicial} \gg K_w$, por lo que reaccionan



Hasta alcanzar el equilibrio: $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$

Y como $[H^+]_{desap.} = [OH^-]_{desap.}$ se produce una neutralización completa del ácido con la base originando NH_4Cl .

El pH de la solución acuosa de NH_4Cl será el debido a la hidrólisis ácida del NH_4^+ ya que es el único ión hidrolizable de la sal.

- b) Exceso de ácido fuerte: $[ClH]_{inicial} \gg [NH_3]_{inicial}$

Los equilibrios de disociación son los expuestos anteriormente, y puesto que se cumple $[H^+]_{inicial} \cdot [OH^-]_{inicial} \gg K_w$ reaccionan hasta que uno de los dos se acabe, en este caso será la base y quedará un exceso de ácido, ya que

$$[H^+]_{inicial} - [H^+]_{desap.} > [OH^-]_{inicial} - [OH^-]_{desap.}$$

El pH de este tipo de soluciones será debido al exceso de ácido existente en el medio.

- c) Exceso de base: $[ClH]_{inicial} \ll [NH_3]_{inicial}$

Se disocian y se cumple que $[H^+]_{inicial} \cdot [OH^-]_{inicial} \gg K_w$, por lo que reaccionan neutralizándose:



hasta que el producto iónico $[H^+] \cdot [OH^-]$ se hace igual a la constante del agua K_w .

En este caso

$$[H^+]_{inicial} - [H^+]_{desap.} < [OH^-]_{inicial} - [OH^-]_{desap.}$$

Con lo que cuando se haya alcanzado el equilibrio quedará exceso de OH^- y la solución acuosa final estará formada por NH_4Cl y NH_3 , lo que constituye una solución amortiguadora básica y su pH será el de dicha solución tampón.

10.3.- NEUTRALIZACIÓN ENTRE ÁCIDO DÉBIL Y BASE DÉBIL Y VALOR DE pH.

No se da en valoraciones reales, ya que este tipo de neutralizaciones no presenta tramo vertical en la curva de valoración y por tanto no se lleva a cabo; además, puesto que somos nosotros los que elegimos el titulador, se elige siempre un ácido o una base fuerte para valorar una base o un ácido débil respectivamente. Más adelante se comenta en qué consiste una valoración ácido-base.

10.4.- NEUTRALIZACIÓN DE ÁCIDOS DÉBILES POLIPRÓTICOS CON BASES FUERTES Y VALOR DE pH

Apliquémoslo a la neutralización del ácido fosfórico, H_3PO_4 (cuyos valores de pK son $\text{pK}_1 = 2,2$; $\text{pK}_2 = 7,2$; $\text{pK}_3 = 12,9$), con hidróxido sódico, NaOH .

Dado que el H_3PO_4 es triprótico, necesitamos tres moles de iones OH^- para neutralizar los tres moles de H^+ que genera cada mol de H_3PO_4 .

La neutralización, al igual que la disociación, tendrá lugar en etapas, de tal forma que podrán ocurrir las distintas situaciones siguientes:

1ª ETAPA

- a) Neutralización incompleta del H_3PO_4 lo que originará una solución amortiguadora ácida formada por $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$.
- b) Neutralización completa del H_3PO_4 , lo que originará una solución acuosa de NaH_2PO_4 , que es una especie anfiprótica.

2ª ETAPA

- a) Neutralización incompleta del H_2PO_4^- , con lo que se formará una disolución amortiguadora ácida formada por el par $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$.

- b) Neutralización completa del H_2PO_4^- , lo que originará una solución acuosa de Na_2HPO_4 , que es igualmente una especie anfiprótica.

3ª ETAPA

- a) Neutralización incompleta del HPO_4^{2-} lo que formará una solución amortiguadora ácida constituida por $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$.
- b) Neutralización completa del HPO_4^{2-} pasando a constituir una solución acuosa de fosfato sódico Na_3PO_4 cuyo pH en este caso será el debido a la hidrólisis del anión PO_4^{3-} .

11.- SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Son aquellas cuyo pH varía muy poco tras la adición de pequeñas cantidades de ácido o base fuertes; también se llaman soluciones reguladoras, tampón o *buffer*.

En los extremos de la escala de pH, los ácidos y bases fuertes tienen cierto carácter tampón. Ej: si añadimos 1,0 ml de solución acuosa de KOH 0,1M a 100ml de HCl 0,4M la variación de pH que se produce es inferior a 0,01 unidades.

En la zona media de la escala de pH las variaciones son importantes, si añadimos 2,0 ml de KOH 0,05M a 100 ml de H_2O destilada de pH = 7, este se eleva en 4 unidades.

Las soluciones reguladoras en la zona media de la escala de pH son de dos tipos:

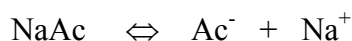
ÁCIDAS : formadas por un ácido débil y su sal procedente de una base fuerte. Ej: AcH y AcNa

BASICAS: formadas por una base débil y su sal procedente de un ácido fuerte. Ej: NH_3 y NH_4Cl .

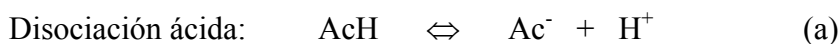
DESCRIPCIÓN, FUNCIONAMIENTO Y CÁLCULO DE pH.

Sea una solución constituida por 0,80 moles de AcH y 0,70 moles de AcNa con agua hasta 1L de solución.

Por ser un electrolito fuerte, la sal NaAc se disociará totalmente:



Simultáneamente tendrán lugar los siguientes equilibrios:



Para el cálculo del pH consideramos la disociación del ácido y aplicamos la ley de acción de masas al equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcH}]} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

Despejamos:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{AcH}]}{[\text{Ac}^-]} \quad (\text{c})$$

Debemos obtener los valores de $[\text{AcH}]$ y $[\text{Ac}^-]$:

De los 0,80 moles de ácido acético que hemos puesto, parte se habrán disociado. Ahora bien, ya que la disociación es muy débil (valor de K_a) y además hay efecto ion común, por el principio de Le Châtelier, estará reprimida la disociación del ácido y podemos considerar que cuando se establezca el equilibrio la $[\text{AcH}] = 0,80 \text{ M}$. Por otro lado, hemos puesto en la disolución 0,70 moles de Ac^- , parte se hidroliza pero en muy pequeña medida (K_h es muy pequeña) y además existe también efecto ion común; por todo ello podemos admitir en buena aproximación que en el equilibrio $[\text{Ac}^-] = 0,70 \text{ M}$, por lo que:

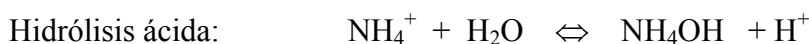
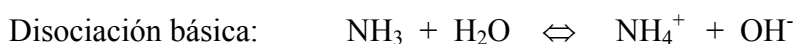
$$[\text{H}^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot (0,80/0,70) = 2,114 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH}_{\text{inicial}} = 4,675$$

Tomando logaritmos a la ecuación (c) y cambiando el signo obtenemos la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]}$$

que nos permite calcular el pH de las soluciones amortiguadoras ácidas; igualmente, para una solución amortiguadora básica del tipo NH_3 y NH_4Cl en la que se dan los equilibrios:



Si realizamos el mismo tratamiento que hemos hecho para la solución reguladora ácida, llegamos a la ecuación:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

o bien:

$$pH = 14 - pK_b + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

La capacidad reguladora de una solución amortiguadora se define cuantitativamente como el número de moles de ácido o base fuerte necesarios para modificar el pH de un litro de solución en una unidad.

La eficacia de este tipo de disoluciones es tanto mejor cuanto mayores sean las concentraciones de los dos componentes de la disolución y cuanto más se acerque a la unidad el cociente entre ambas.

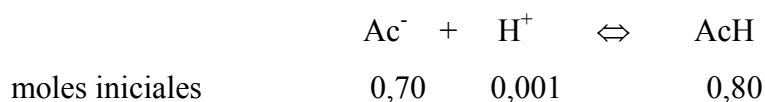
Estudieemos **la funcionalidad** de la disolución formada por 0,80 moles de HAc y 0,70 moles de NaAc:

Al añadir una pequeña cantidad de un ácido fuerte (HCl) o una base fuerte (KOH), los iones H^+ y OH^- se consumen en las reacciones siguientes:



Con lo que se modifica la relación HAc/Ac^- , lo que afecta poco a la $[H^+]$, siempre que las cantidades añadidas sean menores que la $[Ac^-]$ y $[HAc]$.

Ejemplo: si añadimos 1 ml de HCl 1M a 1L de nuestra solución acético – acetato, estamos añadiendo $1 \cdot 10^{-3} L \cdot 1M = 0,001$ moles de protones y se amortiguará su efecto reaccionando con los iones acetato.



“ que reaccionan	-0,001	-0,001	+0,001
“ equilibrio	0,699	~0	0.801

aplicando la expresión anterior (c) tendremos que:

$$[H^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} (0,801/0,699) = 2,119 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH}_{\text{final}} = 4,673$$

Comparando los valores de pH antes y después de la adición, observamos que dentro de las cifras significativas, el pH no se modifica por esta adición ya que

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}} = 4,675 - 4,673 = 0,002$$

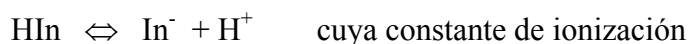
12.- INDICADORES Y VALORACIONES ÁCIDO-BASE

12.1.- INDICADORES

El conocimiento del pH de una solución es muy importante en procesos industriales, agrícolas, biológicos, etc. Puede determinarse experimentalmente mediante el uso de pH-metros (aparatos basados en métodos electroquímicos) que miden valores exactos de pH; o bien mediante el uso de indicadores, cuya medida es aproximada.

Los indicadores normalmente son colorantes orgánicos complejos, que cambian de color según el pH de la solución en que se encuentran. Son en sí mismos ácidos débiles o bases débiles cuyas formas conjugadas tienen diferentes colores.

Si representamos por InH la forma ácida de un indicador, al disolverlo en agua se disocia según el equilibrio siguiente:



$$K_{\text{IND}} = \frac{[\text{In}^-] [\text{H}^+]}{[\text{InH}]} \quad ; \quad \frac{K_{\text{IND}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$$

Si añadimos unas gotas de indicador a una solución, los H^+ procedentes del indicador no afectarán a los iones H^+ de la disolución, mientras que estos últimos si afectarán a la disociación del indicador y por tanto determinan el color del mismo.

$$pH = pK_{IND} + \log \frac{[In^-]}{[InH]}$$

¿Cómo funciona un indicador?

Ejemplo: si añadimos unas gotas de indicador a una solución de ácido HCl la presencia de los H^+ del ácido impedirá la disociación del indicador (Le Châtelier), y por tanto la mayor parte de él se encontrará en forma ácida HIn y aparecerá el color de esta, indicando que la solución en la que se encuentra es ácida, como era de esperar.

Por el contrario, en una solución acuosa de NaOH la disociación de la forma ácida estará promovida, y el equilibrio de disociación desplazado a la izquierda, con lo que la mayor parte del indicador se encontrará en la forma básica In^- y aparecerá su color correspondiente, indicando el pH básico de dicha solución.

El color de la solución dependerá del valor del cociente $[In^-]/[HIn]$ y por supuesto del valor de pH. Predominará uno de los dos colores si la relación de las concentraciones es 10:1 o 1:10.

Si $[In^-]/[HIn] \geq 10$, el color que se ve es el de la forma básica que aparecerá para los valores de pH siguientes:

$$[K_{IND}]/[H^+] = 10 \quad \text{de donde} \quad K_{IND} = [H^+] \cdot 10$$

$$[H^+] = K_{IND} \cdot 10^{-1}$$

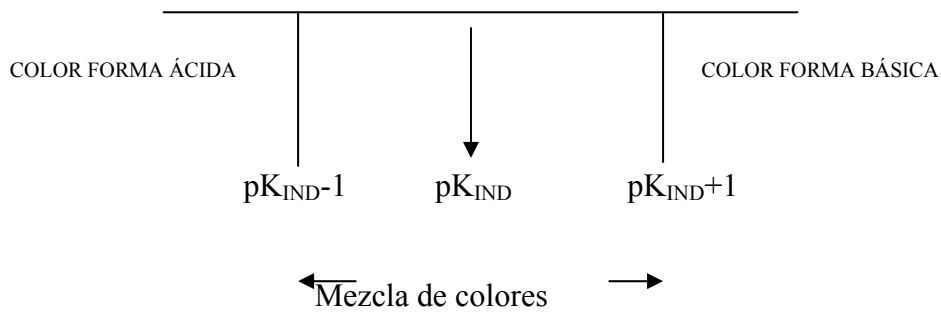
$$pH \geq pK_{IND} + 1$$

Si $[In^-]/[HIn] \leq 1/10$, el color que se ve es el de la forma molecular o ácida que predominará para los valores de pH siguientes:

$$K_{IND}/[H^+] = 1/10 \quad \text{de donde} \quad [H^+] = K_{IND} \cdot 10$$

$$\text{pH} \leq \text{pK}_{\text{IND}} - 1$$

En el intervalo de pH comprendido entre ambos valores $\text{pK}_{\text{IND}} - 1 < \text{pH} < \text{pK}_{\text{IND}} + 1$, los dos colores están mezclados. Éste es un intervalo de aproximadamente dos unidades de pH que corresponde al intervalo de viraje o de transición de un indicador.



Los indicadores se aplican para detectar puntos de equivalencia en volumetrías de neutralización.

12.2.- VALORACIONES ÁCIDO-BASE

La determinación de la concentración de una solución ácida o básica se lleva a cabo mediante un método de análisis químico denominado *Valoración* o *titulación*. El procedimiento consiste en añadir una base de concentración conocida sobre el ácido (o viceversa) de concentración desconocida a determinar, hasta que la reacción de neutralización se haya completado.

Cuando la neutralización se ha completado (epígrafe 10, pág. 24) se cumple que el número de equivalentes de base añadidos es igual al número de equivalentes de ácido presentes en la solución problema o lo que es lo mismo:

$$V_B \times N_B = V_A \times N_A$$

ya que

$$\text{Normalidad} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de Equivalentes-g de soluto}}{\text{L de disolución}}$$

y en ese instante decimos que se ha alcanzado el Punto de Equivalencia (PE). Para poder detectar durante la valoración ácido-base el PE es necesario que al comienzo del proceso se

añadan unas gotas de indicador, cuyo intervalo de viraje incluya el valor del pH en el punto de equivalencia, con el fin de que al producirse la neutralización completa el indicador cambie de color.

Hay que tener en cuenta que el pH en el punto de equivalencia o neutralización completa solo tiene un valor de 7 (neutro) cuando estamos valorando un ácido fuerte con una base fuerte o viceversa. Por todo ello es preciso elegir el indicador previamente al comienzo del proceso.

Los tipos de valoraciones que se realizan son:

- Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte o viceversa.
- Valoración de un ácido fuerte con una base débil o viceversa.
- Valoración de un ácido débil poliprótico con una base fuerte.

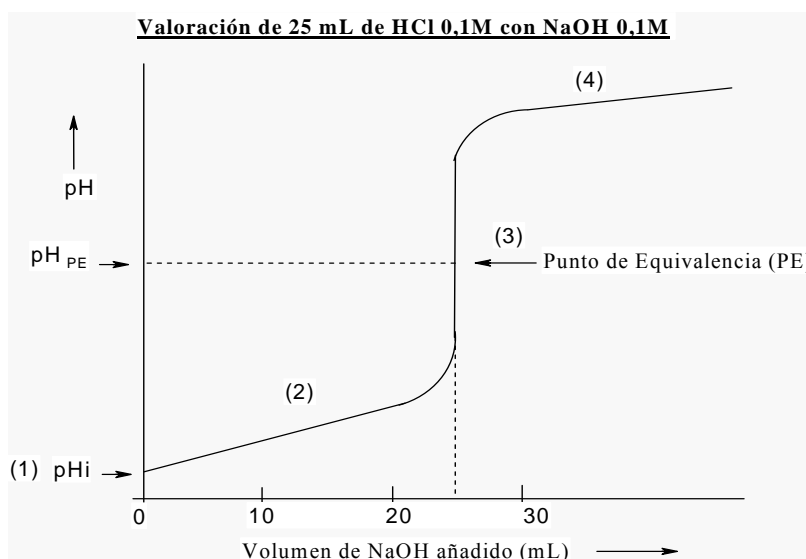
Curvas de valoración

Son representaciones gráficas de la variación del pH en el transcurso de la valoración (Figura 1).

Si realizamos una valoración de un ácido fuerte con una base fuerte (HCl con NaOH), a medida que vamos añadiendo la base sobre el ácido el pH de este va variando, desde su pH inicial pasando por el pH de la neutralización completa (PE); si representamos los valores de pH frente al volumen de base añadida a lo largo del tiempo obtenemos las *Curvas de Valoración*, que nos permiten visualizar de forma clara e inmediata: el pH del PE y la variación del pH en el proceso, y en las que podemos distinguir varias zonas que corresponden a disoluciones de distinta composición y por tanto de valores de pH diferentes, indicadas en la figura 1 y que tienen el siguiente significado:

- (1) El pH inicial lo fija K_a o K_b
- (2) El pH en esta zona se corresponde con el de la disolución reguladora que se forma en el transcurso de la valoración.
- (3) El pH en el Punto de Equivalencia corresponde al pH de la hidrólisis de la sal formada.
- (4) El pH en esta zona depende del exceso de base o ácido añadido.

A continuación, como ejemplo ilustrativo, se representa la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte:



Valoración de 25mL de HCl 0,1 M	
V(mL) de NaOH añadido	pH
0,0	1,00
5,0	1,18
10,0	1,37
15,0	1,60
20,0	1,95
22,0	2,20
24,0	2,69
25,0 (PE)	7,0
26,0	11,29
28,0	11,75
30,0	11,96
35,0	12,22
40,0	12,36
45,0	12,46
50,0	12,52

En este punto, se recomienda la consulta de la documentación del guion de la práctica *Valoración Ácido-Base* de Química:

<http://quim.iqi.etsii.upm.es/didacticaquimica/audiovisuales/valoracion.html>

13.- PROBLEMAS

1.- Una disolución acuosa de ácido propanoico ($C_3H_6O_2$) al 0,74% en peso, de densidad 1g/ml, tiene un $pH = 3$. Calcular la K_a y el grado de ionización. A un litro de esta solución se añaden 0,0365 g de HCl (sin variación de volumen). Calcular el pH resultante.

A un litro de solución inicial se añade una solución de 0,2 M de hidróxido de calcio hasta alcanzar el punto de equivalencia. Calcular el pH y la concentración de ion calcio en la solución resultante. Datos: Masas atómicas: Cl, C, H, y O: 35,5; 12; 1; y 16 g/at-g, respectivamente.

SOLUCIÓN: $K_a = 10^{-5}$; $\alpha = 0,01$; $pH = 2,8$; $pH = 8,95$; $[Ca^{2+}] = 0,04M$

2.- Una disolución acuosa contiene HF y HCl a la misma concentración: 0,01M. Calcular los protones que aporta cada ácido y los aportados por el agua, así como el pH de la disolución. Datos: K_a del HF = 10^{-4} .

SOLUCIÓN: $[H^+]_{HCl} = 10^{-2}$; $[H^+]_{HF} = 10^{-4}$; $[H^+]_w = 10^{-12}$; pH = 2

3.- Se tienen tres disoluciones: A (1M de NH_4OH), B (0,5 M de HCl) y C (2 M de NaOH). Calcular:

- El grado de disociación del NH_4OH en la disolución A
- El grado de disociación de una disolución formada por 1L de A, 0,8 L de B y 0,2L de C.
- Calcular el volumen de B que habría que añadir a un litro de A para que el pH se redujese en un 20%.

Datos: $K_b(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN: a) $4,24 \cdot 10^{-3}$ b) $6 \cdot 10^{-3}$ c) 0,944 L

4.- Sobre una solución caliente de NaOH se hace pasar CO a presión, con lo que se produce metanoato sódico. Se pide:

- Reacción que tiene lugar.
- Litros de CO en c.n. fijados por un kg de solución de NaOH al 4% pp
- pH de la solución inicial de NaOH y la obtenida después de haber pasado el CO.
- Sobre 100 ml de la solución anterior, se añaden 100 ml de una solución acuosa de HCl 0,5 N. ¿Qué reacción tiene lugar?. ¿Cuál será el pH de la solución?

Datos: Densidad de la solución de NaOH: 1,12 g/ml. Una solución acuosa de ácido fórmico conteniendo 4,6 g/L tiene un pH = 2,2. Pesos atómicos de Na, O, H y C: 23; 16; 1; y 12 g/at-g respectivamente.

SOLUCIÓN: $NaOH + CO \Leftrightarrow HCOONa$; 22,4 L en cn. ; pH=14,05; pH=8,7;
 $NaHCOO + HCl \Leftrightarrow NaCl + HCOOH$; pH = 3,5 .

5.- Aprovechando que los sulfuros de los metales alcalinos son solubles en agua, se prepara una disolución 1,0 M de sulfuro sódico. Calcular el porcentaje de hidrólisis, el pH y las concentraciones de HS^- ; S^{2-} y H_2S , sabiendo que las constantes de ionización del ácido sulfhídrico son: $K_1 = 10^{-7}$ y $K_2 = 10^{-14}$

SOLUCIÓN: 62% hidrolizado; pH = 13,79; $[\text{HS}^-] = 0,62\text{M}$; $[\text{S}^{2-}] = 0,38\text{M}$; $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-7}\text{M}$

6.- Valoramos 40ml de clorhídrico 0,1M con una solución 0,1M de hidróxido sódico. Calcular los valores de pH en el momento inicial y después de haber añadido 20, 39, 40, y 41 ml de base.

SOLUCIÓN: $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1$; $\text{pH}_{20} = 1,48$; $\text{pH}_{39} = 2,90$; $\text{pH}_{40} = 7,0$; $\text{pH}_{\text{final}} = 11,09$.

7.- A 1 L de una solución 0,1 N de ácido acético se le añade hidróxido sódico sólido, sin variación de volumen. Se pide:

a) pH de la solución inicial.

b) ¿Cuál de los siguientes indicadores emplearía en la valoración?

Indicador	Intervalo de viraje (pH)	Colores
Amarillo de alizarina	10 – 12	Amarillo -violeta
Fenolftaleína	8 – 10	Incoloro - rojo
Anaranjado de metilo	3,1 – 4,4	Rojo - Naranja

K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN: pH = 2,87; Fenolftaleína

8.- Neutralización e hidrólisis son reacciones opuestas que conducen a este equilibrio: $\text{HA} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Tenemos 1 mol de ácido AH y 1 mol de NaOH juntos en un litro de solución acuosa. Calcular:

a) K_a del ácido, para que la neutralización avance un 99,9%, o sea, que haya un 0,1% de hidrólisis.

b) Los porcentajes de neutralización e hidrólisis si el ácido tuviese $K_a = 10^{-13}$.

SOLUCIÓN: a) $K_a = 10^{-8}$

b) neutralización = 73%; % hidrólisis = 27%

9.- Razonar cuáles de las siguientes disoluciones son, o no son, reguladoras del pH, explicando claramente por qué:

- a) Un litro 1,0 M en HCl y 1,0 M en NaCl simultáneamente.
- b) 1,0 mol de HCl y 2,0 moles de NH₃ en agua para completar un litro.
- c) Un litro de disolución acuosa 1,0 M en Na₂CO₃ y 1,0 M en NaHCO₃ simultáneamente.
- d) Un litro de ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) de concentración $3,6 \cdot 10^{-5}$ M que está ionizado al 50%, es decir $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5}$
- e) Un litro de ácido fluorhídrico 1,0 M ($K_a = 10^{-4}$) al que se ha añadido sin variación de volumen 0,5 moles de KOH.

SOLUCIÓN: No son reguladoras a y d.

Son reguladoras b, c y e.

10.- Se disuelve 1,0 mol de (NH₄)₂CO₃ en agua para obtener un litro de disolución que huele fuertemente a amoníaco, porque un catión de la sal ha cedido un protón al anión según la reacción: $\text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+ = \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3$.

Calcular las concentraciones de esas cuatro especies.

Calcular el pH observando que tenemos una solución reguladora NH₃/NH₄⁺.

Volver a calcularlo observando que ADEMÁS hay otra solución reguladora HCO₃⁻/CO₃²⁻.

Datos: $K_a(\text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3) = 5,5 \cdot 10^{-10}$; $K_2(\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}) = 5,5 \cdot 10^{-11}$.

SOLUCIÓN: a) $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,08$ M; $[\text{NH}_4^+] = 1,08$ M; $[\text{HCO}_3^-] = [\text{NH}_3] = 0,92$ M

b) pH = 9,19

c) pH = 9,19

11. Explique cómo prepararía 1,0 L de disolución reguladora (amortiguadora) de pH = 5, disponiendo únicamente de disolución 1,0 M de ácido acético y disolución 1,0 M de acetato sódico.

Dato: K_a del ácido acético = $1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN: Hay que mezclar 0,357 L de la solución de acético y 0,643 L de la de acetato.

12. Pequeñas cantidades de ácido fosfórico (H_3PO_4) se usan en los refrescos comerciales de cola. Un refresco de cola tiene una densidad de 1,00 g/ml y contiene un 0,05% de ácido fosfórico en peso. Determinar:

- La concentración molar del ácido fosfórico en el refresco.
- El pH del refresco.
- Se neutraliza totalmente el ácido fosfórico de una muestra de 1 litro de cola empleando hidróxido sódico 0,2 M, calcular el pH final.

Datos: Constantes del ácido fosfórico ($\text{pK}_1 = 2,12$; $\text{pK}_2 = 7,21$; $\text{pK}_3 = 12,32$) Peso molecular del ácido fosfórico = 98 g/mol

SOLUCIÓN: a) $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,0051\text{M}$; b) $\text{pH} = 2,46$; c) $\text{pH} = 12$

13.- Se neutralizan 400,0 mL de una disolución 0,10 M de ácido cianhídrico, mediante la adición de hidróxido potásico sólido con el fin de no alterar el volumen de la disolución. Calcular:

- Grado de disociación del ácido y pH de la disolución antes de adicionar hidróxido potásico.
- Cantidad de KOH (en gramos) necesaria para completar la neutralización del ácido.
- pH en el punto de equivalencia.
- pH cuando se ha adicionado la mitad de KOH necesaria para alcanzar el punto de equivalencia.

Datos: $K_a(\text{HCN}) = 4,6 \cdot 10^{-10}$; Peso molecular (KOH) = 56 g/mol

SOLUCIÓN: a) $\alpha = 6,78 \cdot 10^{-5}$, $\text{pH} = 5,17$; b) 2,24 g de KOH ; c) $\text{pH} = 11,17$;
d) $\text{pH} = 9,34$

14.- En el laboratorio se prepara una disolución disolviendo 2,0 g de sulfato amónico en 600 ml de una disolución acuosa de amoníaco 0,05 M.

- Calcular el pH de la disolución así preparada.
- Si a esta disolución se le añaden 600 ml de HCl 0,05 M. ¿Qué pH tendrá esta nueva solución?

Datos: Pesos atómicos (g/mol) S, O, N, H: 32, 16, 14, 1 ; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN: a) pH = 9,26; b) pH = 5,43

15.- El contenido total de dióxido de carbono ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$) en una muestra de sangre se determina acidificando y midiendo el volumen de CO_2 desprendido. Se determinó así que la concentración total de una muestra era $2,85 \cdot 10^{-2}$ M y, por otra parte, se estableció que el pH de dicha muestra, a 37 °C, era 7,48. ¿Cuáles son las concentraciones molares de HCO_3^- y CO_2 en la sangre?

Datos: $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,47 \cdot 10^{-7}$; $K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,68 \cdot 10^{-11}$. *Nota:* El CO_2 disuelto en agua es H_2CO_3

SOLUCIÓN: $[\text{CO}_2] = 1,97 \cdot 10^{-3}$ M ; $[\text{HCO}_3^-] = 2,850 \cdot 10^{-2} - 1,97 \cdot 10^{-3} = 26,53 \cdot 10^{-3}$ M



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE

C/. José Gutiérrez Abascal, 2 28006 MADRID



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS INDUSTRIALES

Química Aplicada

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
DE MADRID

QUÍMICA I

Tema 8

EQUILIBRIOS DE PRECIPITACIÓN

ÍNDICE

1. *INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS*
2. *SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS IÓNICOS. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD*
3. *RELACIÓN ENTRE SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD*
4. *FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD*
5. *REACCIONES DE PRECIPITACIÓN*
6. *PRECIPITACIÓN FRACCIONADA*
7. *LIMITACIONES DE LOS PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD*

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La disolución y la precipitación de sales son fenómenos habituales, tanto en los procesos químico-industriales como en la experiencia cotidiana. Por poner algún ejemplo en este último aspecto, la caries consiste esencialmente en la disolución del esmalte dental en disoluciones ácidas, y la precipitación de ciertas sales en los riñones da lugar a los cálculos renales.

Al estudiar este tema, los alumnos deberán ser capaces de:

- Calcular la solubilidad de una sal a partir del producto de solubilidad y viceversa.
- Calcular las concentraciones de los iones en disolución cuando se producen equilibrios entre una sal disuelta en agua y su precipitado.
- Realizar los cálculos expuestos en los dos epígrafes anteriores, considerando equilibrios simultáneos ácido-base y la presencia de un ion común.
- Evaluar de forma cualitativa la importancia del efecto salino y formación de complejos en la solubilidad de una sal.
- Predecir, mediante los cálculos adecuados, si se producirá la precipitación de una sal a partir de concentraciones de aniones y cationes conocidas.
- Explicar el fundamento de la precipitación fraccionada y realizar cálculos para casos concretos en los que se produzca.

2. SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS IÓNICOS. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

En temas anteriores ya se analizaron, de forma cualitativa, la solubilidad y mecanismos de las disoluciones. Los equilibrios de solubilidad son un caso particular de equilibrios heterogéneos, entre un soluto sin disolver y especies en disolución. Este equilibrio solo puede aplicarse cuando el soluto cumple dos condiciones:

- 1- Ser electrolito
- 2- Poco soluble en agua

Por lo tanto, se puede aplicar a sales e hidróxidos insolubles (poco solubles).

En el agua, se considera que las sustancias, en general, son:

Insolubles	si	$S < 1 \text{ mg/l}$
Poco solubles	si	$S \approx 1 \text{ g/l}$
Muy solubles	si	$S > 10 \text{ g/l}$

Cuando una sal M_aX_b se disuelve parcialmente en agua, se tiene:



La reacción directa representa el equilibrio de solubilidad y la inversa el equilibrio de precipitación.

Se trata de un equilibrio heterogéneo, en el que se cumple la relación:

$$K_{ps} = [M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b$$

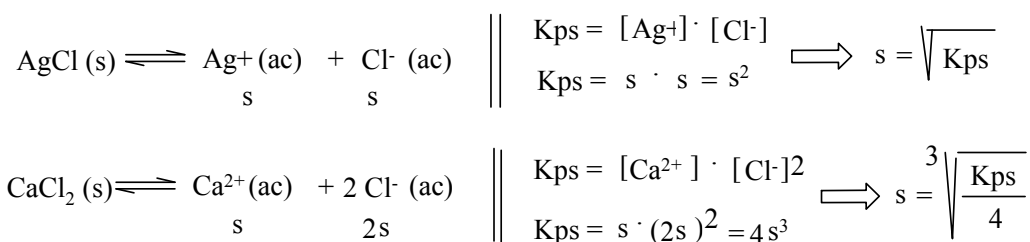
La constante K_{ps} se denomina producto de solubilidad, producto de concentraciones elevadas a unos exponentes.

Es la constante del equilibrio que se establece entre un soluto sólido y sus iones en disolución saturada.

Al producto $[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b$ se denomina, en general, producto iónico. En el equilibrio, coincide con el producto de solubilidad. Si es mayor que el producto de solubilidad, se dará la precipitación.

3. RELACION ENTRE PRODUCTO DE SOLUBILIDAD Y SOLUBILIDAD

La solubilidad, que como ya se ha mencionado previamente, es la concentración de soluto en una disolución saturada (en contacto con soluto sin disolver), o la máxima cantidad de soluto que se puede disolver en una cantidad de disolvente, a una temperatura dada, puede determinarse en función de K_{ps} :



En general:

$$(a s)^a \cdot (b s)^b = K_{ps}$$

$$a^a \cdot b^b \cdot s^{(a+b)} = K_{ps}$$

De donde:

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{ps}}{a^a \cdot b^b}}$$

Ejemplo 1. La solubilidad S se suele expresar en mol/l o g/l. Así, por ejemplo, a 25 °C, la solubilidad del AgCl en agua, dado que $K_{ps} = 1,72 \cdot 10^{-10}$, es:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,72 \cdot 10^{-10}, \text{ lo que implica que } S = \sqrt{1,72 \cdot 10^{-10}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot (107,9 + 35,5) \text{ g/mol} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

A 25 °C, por lo tanto, pueden disolverse en agua pura 1,88 mg de AgCl por litro.

Ejemplo 2. La solubilidad del CaF_2 en agua es 16,8 mg por litro. La solubilidad nos permite conocer la concentración de los iones en disolución y poder calcular el producto de solubilidad, pero para ello es preciso expresar la solubilidad en molaridad, no gramos/litro:

$$S = \frac{16,8 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}{40,1 + 2 \cdot 19,0 \text{ g/mol}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [F^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (2,15 \cdot 10^{-4})^3 = 3,98 \cdot 10^{-11}$$

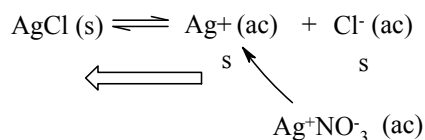
Estos ejemplos también ilustran el hecho de que no siempre el menor valor de K_{ps} implica menor solubilidad. Solo pueden compararse de forma directa las sales con igual estequiometría.

4. FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

Ya se analizó en temas anteriores la influencia de la temperatura, que influye de distinta forma según el proceso de disolución sea exotérmico o endotérmico. Otros factores que influyen en la solubilidad de sólidos iónicos son:

✓ Efecto del ion común.

En los equilibrios de las sales e hidróxidos insolubles, la presencia en el medio de aniones o cationes comunes los hace más insolubles, disminuye su solubilidad, por aplicación del principio de Le Châtelier referido a cualquier equilibrio.



Si añadimos al sistema en equilibrio una disolución de nitrato de plata, la presencia de cationes plata desplaza el equilibrio hacia la izquierda precipitando más cloruro de plata.

Ejemplo 3. Anteriormente se calculó que la solubilidad del AgCl a 25 °C en agua es de

$1,86 \cdot 10^{-3}$ g/l. En una disolución acuosa de NaCl 0,01 M, la solubilidad es:

$$1,72 \cdot 10^{-10} = S \cdot (S + 0,01) \approx S \cdot 0,01, \text{ de donde } S = 1,72 \cdot 10^{-10} / 0,01 \\ = 1,72 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

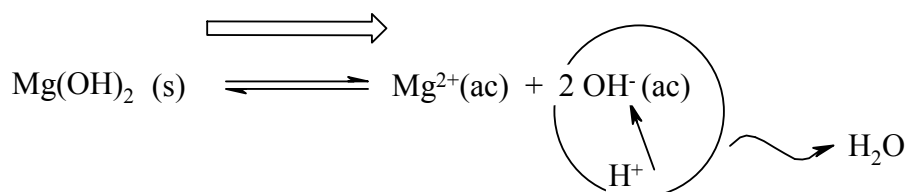
Que supone que la aproximación realizada es correcta.

Se observa que la solubilidad disminuye respecto del caso anterior unas mil veces.

✓ Influencia del pH.

Es un caso particular de efecto de ion común, que nos encontramos en todos los hidróxidos insolubles y en todas las sales cuyos aniones tengan carácter básico.

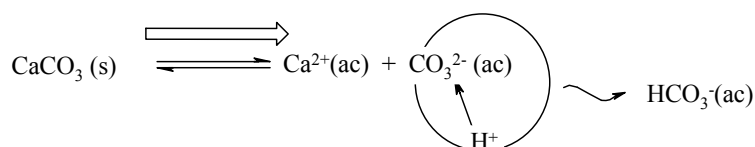
Por ejemplo: La solubilidad del Mg (OH)₂, aumenta al disminuir el pH (< [OH⁻])



El equilibrio se desplaza a la derecha, aumentando la solubilidad del hidróxido de magnesio.

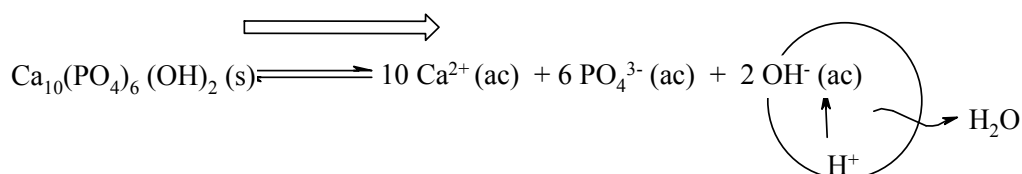
Otros ejemplos:

El CaCO_3 (s) aumenta su solubilidad en medio ácido. Este hecho explica el proceso de formación de las cuevas y el deterioro de los monumentos (piedra caliza) que produce la lluvia ácida.



El CO_2 disuelto en el agua de lluvia ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) proporciona un medio ácido (H_2CO_3), los aniones carbonato se convierten en aniones bicarbonatos solubles y el equilibrio se desplaza disolviéndose más CaCO_3 (s).

La disolución del esmalte dental, formación de caries, es otro ejemplo del efecto del pH en la solubilidad de sales insolubles.



La solubilidad del hidroxapatito aumenta al aumentar la acidez.

Seguidamente se muestran ejemplos cuantitativos que demuestran la variación de la solubilidad con el pH.

Ejemplo 4. La solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 25°C , dado que su $K_{\text{ps}} = 8,9 \cdot 10^{-12}$, es:

- En agua pura,
$$S \cdot (2 \cdot S)^2 = 8,9 \cdot 10^{-12}$$

$$S = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

No se consideran los OH^- del agua, porque el equilibrio $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ se desplaza hacia la izquierda.

- En disolución de $\text{pH} = 12,0$,
$$S \cdot (0,01 + 2 \cdot S)^2 = 8,9 \cdot 10^{-12}$$

$$S \cdot 0,010^2 = 8,9 \cdot 10^{-12}, \quad S = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

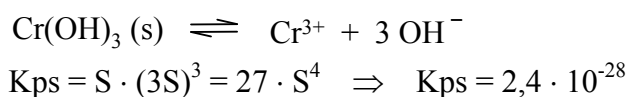
La variación de solubilidad se debe al efecto de ion común.

Ejemplo 5. La solubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es $5,62 \mu\text{g}$ por litro. Calcular su producto de solubilidad.

Primero calculamos la solubilidad, expresada como molaridad.

$$S = \frac{5,62 \cdot 10^{-6} \text{ g / L}}{(52,0 + 3 \cdot 17,0) \text{ g / mol}} = 5,46 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Se puede iniciar la resolución de este ejemplo sin considerar los iones OH^- del agua, suponiendo que su concentración en el medio es despreciable frente a los OH^- aportados por el hidróxido de cromo:



Sin embargo, en este caso esta suposición no es cierta y es preciso considerar los iones OH^- aportados por el agua y considerar el efecto de ion común que ejercen:

$$10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$[\text{H}^+] + 3 [\text{Cr}^{3+}] = [\text{OH}^-] \quad (2)$$

Considerando que $[\text{Cr}^{3+}] = S = 5,46 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ y despejando $[\text{H}^+]$ en la ecuación (1) y sustituyendo en la ecuación (2):

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} + 3 \cdot 5,46 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-]^2 - 1,638 \cdot 10^{-7} [\text{OH}^-] - 10^{-14} = 0 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,11 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

De aquí se deduce que los OH^- aportados por el agua son:

$$[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-14}}{2,11 \cdot 10^{-7}} = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Puede apreciarse que no pueden despreciarse frente a los OH^- aportados por el hidróxido.

El producto de solubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ queda así:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-] = 5,46 \cdot 10^{-8} \cdot (2,11 \cdot 10^{-7})^3 = 5,13 \cdot 10^{-28}$$

El valor final, no obstante, es del orden de magnitud del obtenido de forma aproximada.

✓ Efecto salino.

Se conoce con este nombre al efecto que produce sobre la solubilidad la presencia en disolución de iones no comunes.

No se analizará de forma cuantitativa. Las interacciones electrostáticas que crean los nuevos iones hacen que algunos iones de la sal no se comporten de forma activa al estar rodeada e interaccionando con otros.

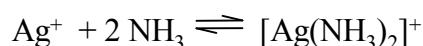
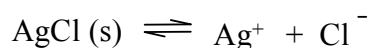
En capítulos anteriores establecíamos que, en general, aplicamos la ley de acción de masas suponiendo que la concentración es igual a la actividad; esto se puede hacer siempre que trabajemos con disoluciones diluidas. Si el medio es de mayor concentración es necesario considerar la actividad.

La presencia de otros iones aumenta la fuerza iónica del medio y esto hace que los coeficientes de actividad γ_A , γ_B se hagan más pequeños; como K_{ps} es constante, $[A]$ y $[B]$ tienen que aumentar. Esto explica el aumento de solubilidad de sólido iónico en presencia de iones no comunes.

$$K_{ps} = [A] \gamma_A \cdot [X^{a-}] \gamma_B$$

✓ Formación de complejos estables con los aniones o cationes de la sal.

Aumenta la solubilidad, según el principio de Le Châtelier:



5. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Las reacciones de precipitación son aquellas que dan como resultado la formación de un producto insoluble llamado precipitado.

Cuando mezclamos dos disoluciones que contienen iones que pueden formar una sal insoluble, esta se forma dando lugar a un precipitado.

¿Cómo predecir si se producirá precipitación? Calculamos los productos iónicos y comparamos su valor con K_{ps} :

En equilibrio (disolución saturada): $[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b = K_{ps}$.

En disolución insaturada: $[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b < K_{ps}$. No hay precipitación

En disolución sobresaturada (inestable): $[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b > K_{ps}$ Habrá precipitación

El producto de concentraciones de iones en disolución nunca puede sobrepasar el valor de K_{ps} (representa la saturación): si intentamos sobrepasarla se produce un precipitado. En solución lo máximo que puede haber de ambos iones es su K_{ps} .

Ejemplo 6. El acetato de plata tiene un producto de solubilidad de $2,3 \cdot 10^{-3}$, y el ácido acético una constante de acidez de $1,8 \cdot 10^{-5}$. Sobre 30,0 ml de una disolución 1,4 M de ácido acético se vierten 20,0 ml de una disolución 1,2 M de nitrato de plata, ¿se producirá precipitación?



$$[\text{Ag}^+] = (0,02 \cdot 1,2) / 0,050 = 0,48 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{Ac}^-]^2}{[\text{HAc}]_0 - [\text{Ac}^-]} \approx \frac{[\text{Ac}^-]^2}{[\text{HAc}]_0}, \text{ y despejando, queda:}$$

$$[\text{Ac}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,030 \cdot 1,4}{0,050}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,84} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Con este valor de concentración se comprueba que la aproximación realizada es adecuada, dado que $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ es despreciable frente a 0,84 M.

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ac}^-] = 1,87 \cdot 10^{-3} < 2,3 \cdot 10^{-3}, \text{ por lo que no precipita el acetato de plata.}$$

6. PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

La precipitación fraccionada, que se aplica en análisis químicos, permite la separación de iones que se encuentran en disolución, precipitando de forma escalonada las correspondientes sales insolubles.

a) Separación de aniones en disolución:

Ejemplo: Se dispone de una disolución que contiene aniones cloruro y aniones cromato que se desean separar por precipitación selectiva. El método consiste en añadir lentamente una sal soluble de plata que irá proporcionando los cationes plata necesarios para la precipitación de cada uno de los aniones.

Las preguntas que generalmente se plantean son las siguientes siguientes:

¿Quién precipita primero?

¿Cuándo empieza a precipitar el segundo?

¿Cuánto queda del primero cuando empieza a precipitar el segundo?

Para resolver las dos primeras determinamos la concentración de catión plata que necesita cada anión para precipitar.

La tercera pregunta se resuelve calculando la concentración que queda del primer anión en disolución para la concentración de catión plata en el comienzo de la precipitación del segundo.

En el siguiente ejemplo se analiza la separación de dos aniones por precipitación selectiva de sus sales de bario:

Ejemplo 7. Sobre una disolución formada con 120 ml de NaF 0,40 M y 360 ml de Na₂SO₄ 0,40 M, se añade lentamente BaCl₂ disuelto, que se supondrá que no afecta al volumen total de disolución. Indicar qué sal precipita primero, el BaSO₄ o el BaF₂, y calcular la concentración del anión que precipita primero cuando empiece a hacerlo el segundo.

$$K_{P.S.}(\text{BaSO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-9}; \quad K_{P.S.}(\text{BaF}_2) = 1,7 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{para pptar. BaSO}_4} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{\frac{0,360 \cdot 0,40}{0,120 + 0,360}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,30} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{para pptar. BaF}_2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{[\text{F}^-]^2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{\left[\frac{0,120 \cdot 0,40}{0,120 + 0,360}\right]^2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{0,10^2} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Se alcanza primero la concentración de catión bario (II) necesaria para que precipite el sulfato correspondiente. Cuando el fluoruro de bario empiece a precipitar, como [SO₄²⁻] va disminuyendo, cada vez queda más [Ba²⁺] libre, hasta que:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{1,7 \cdot 10^{-4}} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Es decir, ya ha precipitado en ese momento casi todo el sulfato.

b) Separación de cationes en disolución:

Un método habitual se basa en la precipitación selectiva de sulfuros insolubles que se consigue haciendo burbujear una solución saturada de H₂S (0,1 M).

Ejemplo 8. Sobre una disolución de CdCl_2 y de ZnCl_2 , ambas 0,01M, se burbujea H_2S a saturación (0,1 M) y se regula la acidez por adición de ácido clorhídrico.

a) Calcular el valor de pH que inicia la precipitación de cada uno de los cationes.

b) Es posible la separación cuantitativa de ambos cationes ($<10^{-5}\text{M}$).

Datos: $K_{ps}(\text{CdS}) = 7 \cdot 10^{-27}$; $K_{ps}(\text{ZnS}) = 2 \cdot 10^{-25}$; $K_1(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7}$; $K_2(\text{H}_2\text{S}) = 1,3 \cdot 10^{-13}$

Solución:

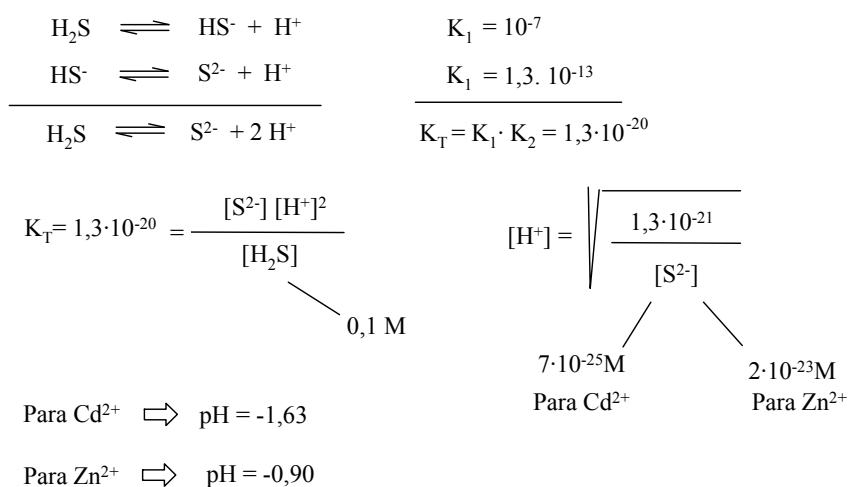
En primer lugar calculamos la $[\text{S}^{2-}]$ que se necesita para que comience la precipitación de cada catión.

- Para Cd^{2+} se necesita una $[\text{S}^{2-}] = 7 \cdot 10^{-27} / 0,01 = 7 \cdot 10^{-25}\text{M}$

- Para Zn^{2+} se necesita una $[\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-25} / 0,01 = 2 \cdot 10^{-23}\text{M}$

Como son valores tan pequeños, en realidad no se pueden medir. El problema se resuelve haciendo burbujear H_2S a saturación (0,1M) y regulando el valor de pH por adición de ácido clorhídrico logramos la separación de ambos.

a)



b) Calculamos la $[\text{Cd}^{2+}]$ que queda en disolución cuando inicie la precipitación el catión Zn^{2+} , que tiene lugar cuando la $[\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-23}\text{M}$

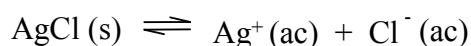
$$[\text{Cd}^{2+}] = 7 \cdot 10^{-27} / 2 \cdot 10^{-23} = 3,5 \cdot 10^{-4}\text{M} > 10^{-5}\text{M}$$

Luego no se logra una separación cuantitativa, la $[\text{Cd}^{2+}]$ libre debería ser inferior a 10^{-5}M .

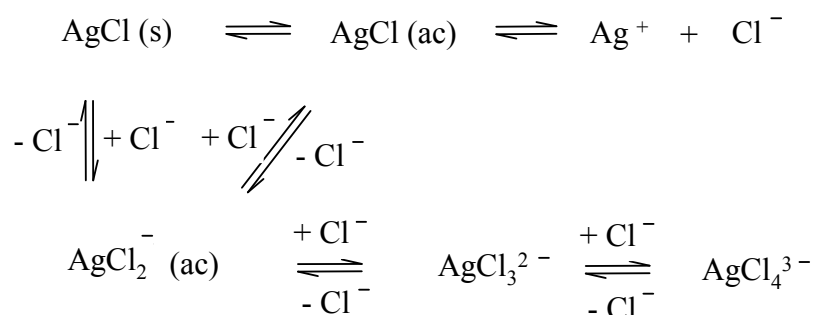
7. LIMITACIONES DE LOS PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD.

La relación entre solubilidad y producto de solubilidad es en realidad más compleja de lo que se ha analizado anteriormente. Por esta razón, las concentraciones de iones presentes en disolución calculadas a partir de K_{ps} se desvían a veces notablemente de los valores experimentales.

Por una parte, por simplicidad, no se suelen considerar toda una serie de equilibrios que tienen lugar simultáneamente en la disolución, donde suelen darse equilibrios de formación de complejos y de hidrólisis. Así, por ejemplo, el sistema AgCl que se suele representar de la forma:



Estaría mejor representado considerando los siguientes equilibrios simultáneos:



Con el ejemplo descrito, se puede entender que la solubilidad no la determinan solo las concentraciones de los iones plata y cloruro.

Además, los iones en disolución no están aislados, existiendo interacciones electrostáticas y formación de pares iónicos entre ellos, con lo que para cálculos más exactos es necesario operar con coeficientes de actividad (ver Tema 2), que permiten tratar con concentraciones efectivas. La concentración efectiva de iones es próxima a la concentración para valores inferiores a 0,001 M.

8. PROBLEMAS PROPUESTOS

1.- Se tienen 960 ml de una disolución acuosa de nitrato de plomo (II) que contiene 66,2 g de soluto. Esta disolución se completa hasta un litro mediante disolución de HCl 10 N. Teniendo en cuenta que la solubilidad del cloruro de plomo (II), en estas condiciones, es de 1,00 g por 100 ml, se desea saber:

- Tanto por ciento de la sal que ha precipitado.
- Producto de solubilidad del cloruro de plomo (II).
- Si al litro de disolución obtenida se añaden 29,95 g de cloruro sódico, suponiendo que no haya variación de volumen, ¿cuál será el porcentaje de cloruro de plomo (II) precipitado ahora?

Las masas atómicas del Pb, Cl, N, O y Na son, respectivamente: 207,2; 35,5; 14,0; 16,0 y 23,0 g/mol.

Solución: a.- % $PbCl_2$ precipitado = 82 %, b.- $K_{ps}(PbCl_2) = 1,86 \cdot 10^{-4}$, c.- % $PbCl_2$ precipitado = 99,63 %

2.- A 80,0 mL de una disolución 0,050 M de K_2CrO_4 se añaden 20,0 mL de una disolución 0,010 M de $AgNO_3$. Calcular la cantidad (en g) de sólido que precipita.

$$K_{p.s.}(Ag_2CrO_4) = 1,7 \cdot 10^{-12}$$

Solución: Ag_2CrO_4 precipitado = 0,0332 g

3.- Se disuelve hidróxido de aluminio en agua pura. Calcular su solubilidad y el pH de la disolución saturada. $K_{p.s.}(Al(OH)_3) = 5 \cdot 10^{-33}$

Solución: Solubilidad = $5 \cdot 10^{-12}$ M, pH = 7,0

4.- Calcular el intervalo de pH que permite una separación cuantitativa de Fe^{3+} y Fe^{2+} por precipitación como hidróxidos en una disolución en que cada ión es 0,01 M; considerando una separación cuantitativa cuando la concentración ha disminuido hasta 10^{-6} M.

$$K_{p.s.}(Fe(OH)_3) = 10^{-37}, \quad K_{p.s.}(Fe(OH)_2) = 1,4 \cdot 10^{-15}$$

Solución: Intervalo de pH = 3,67 - 7,57

5.- Una solución 0,1 M en Co^{2+} y Cu^{2+} y 0,3 M en H^+ , se satura con H_2S ($[\text{H}_2\text{S}]=0,1\text{M}$).

a) ¿Qué catión precipita?

b) ¿A qué valor de pH precipita el segundo catión?

$K_{p.s.}(\text{CoS}) = 10^{-21}$, $K_{ps}(\text{CuS}) = 10^{-25}$, $K_1(\text{H}_2\text{S}) = 1,1 \cdot 10^{-7}$, $K_2(\text{H}_2\text{S}) = 1 \cdot 10^{-14}$

Solución: a) Precipita el catión Cu^{2+} , b) $\text{pH} = 1$

6.- Cuando la caliza CaCO_3 (s) entra en contacto con agua que contiene CO_2 disuelto (H_2CO_3), se produce su disolución según el proceso: CaCO_3 (s) + H_2CO_3 (ac) = Ca^{2+} (ac) + 2HCO_3^- (ac). Calcular la solubilidad de la caliza en un agua que contiene 0,03 mol/L de ácido carbónico. Justificar razonadamente si esta solubilidad es mayor o menor que la de la caliza en agua pura.

Datos: $K_{ps}(\text{CaCO}_3) = 4,9 \cdot 10^{-9}$, $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Solución: La solubilidad es $7,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Es mayor que en agua pura ($7,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$) porque disminuye la concentración de anión carbonato libre al darse el proceso: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-} = 2\text{HCO}_3^-$.



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

**EQUILIBRIOS REDOX.
ELECTROQUÍMICA**

ÍNDICE

1. *OBJETIVOS*
2. *DEFINICIONES PREVIAS: OXIDACION, REDUCCION, PROCESOS REDOX, ELECTROQUÍMICA*
3. *PILAS, ELECTRODOS Y ELECTROLITOS. ESQUEMAS, NOTACION Y SIMBOLOGÍA*
4. *ASPECTOS CUANTITATIVOS Y TERMODINÁMICOS*
5. *ELECTRÓLISIS*
6. *APLICACIONES DE LAS PILAS: PILAS COMERCIALES. PILAS DE COMBUSTIBLE. ACUMULADORES*
7. *ELECTRÓLISIS TÍPICAS EN CIERTOS PROCESOS INDUSTRIALES*
8. *APLICACIONES A OTROS CAMPOS*
9. *PROBLEMAS RESUELTOS*
10. *PROBLEMAS PROPUESTOS A LOS ALUMNOS*

1. OBJETIVOS

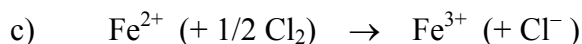
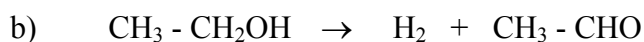
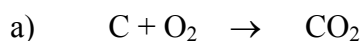
- Conocer los conceptos fundamentales de la Electroquímica.
- Conocer los aspectos termodinámicos de las reacciones redox.
- Aprender a calcular y aplicar potenciales redox.
- Conocer las aplicaciones de las pilas y baterías.
- Establecer las características de los procesos electrolíticos.

2. DEFINICIONES PREVIAS

A lo largo del tiempo se han sucedido tres definiciones distintas de oxidación:

a) Ganancia de oxígeno; b) pérdida de hidrógeno; c) pérdida de electrones.

Ejemplos:

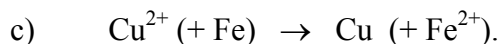
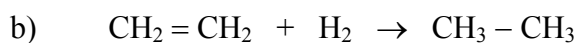
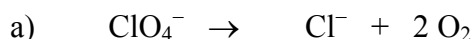


La más general e importante es la última porque engloba las anteriores y todos los casos posibles.

En paralelo han ido las definiciones de reducción:

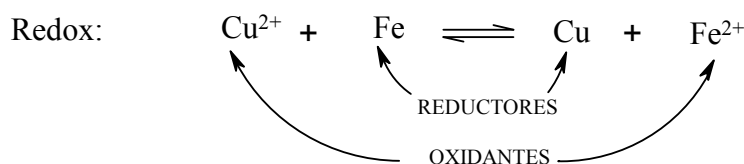
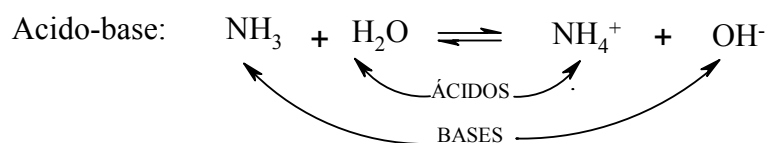
a) Pérdida de oxígeno; b) ganancia de hidrógeno; c) ganancia de electrones.

Ejemplos:



Oxidación y reducción no pueden existir separada o individualmente sino conjuntamente, es decir, hay una transferencia de electrones a la que se denomina proceso redox.

El oxidante oxida al reductor, reduciéndose y, a su vez, el reductor reduce al oxidante, oxidándose. Tras la transferencia redox se obtiene una nueva pareja de oxidante y reductor, fácil de recordar por analogía formal con una reacción ácido-base según Brønsted-Lowry (transferencia de protones):



La reversibilidad sugiere equilibrio y el valor numérico de la constante indica qué miembro está más favorecido, que siempre es el de las sustancias más débiles. La ciencia que estudia la interrelación química-electricidad se denomina electroquímica.

3. PILAS

Una pila es un dispositivo que aleja en el espacio la oxidación y la reducción obligando a que los electrones recorran parte de un circuito y, si se desea, que ejecuten un trabajo eléctrico (mover un motorcito, encender una bombilla, hacer sonar un timbre, etc.).

La primera “pila” está relacionada con los experimentos del italiano *Galvani* (contracción de una pata de rana al tocarla con dos metales distintos). El también italiano *Volta* consiguió diferencias de potencial mayores al apilar alternativamente discos de dos metales diferentes separados siempre por papel de filtro empapado en una disolución acuosa de ácido sulfúrico.

Los adjetivos “galvánica” o “voltaica” siguiendo a la palabra pila, resultan innecesarios, como así mismo la expresión “productora de corriente”, inherente a todas las pilas ya que si consumen corriente eléctrica, estamos ante una electrólisis.

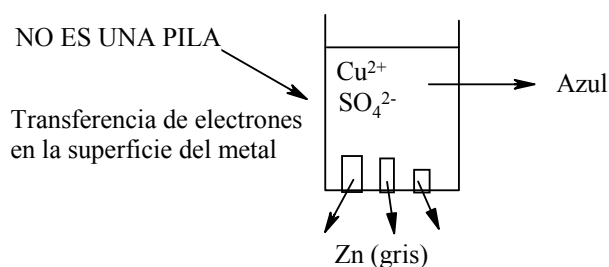
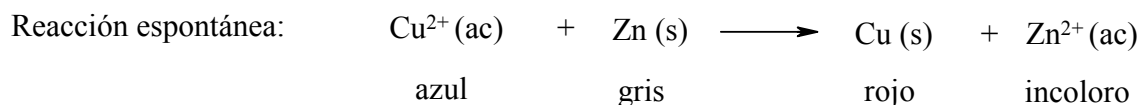


Figura 1

Como se representa en la figura 1, si en una disolución de CuSO_4 en agua echamos unos trozos de cinc, se observan visualmente ciertos cambios espontáneos:

El color azul palidece y eventualmente desaparece, y el cinc se recubre de un polvo rojizo (Cu).



Los electrones no viajan por un hilo conductor ni se puede obtener ningún trabajo útil; tan solo podría detectarse un leve calentamiento por ser la reacción espontánea y exotérmica. Ha de impedirse la transferencia directa y en el mismo sitio de los electrones, o sea, hay que alejar la oxidación y la reducción. Hay varias maneras de conseguirlo:

1) Se puede realizar el montaje de la figura 2:

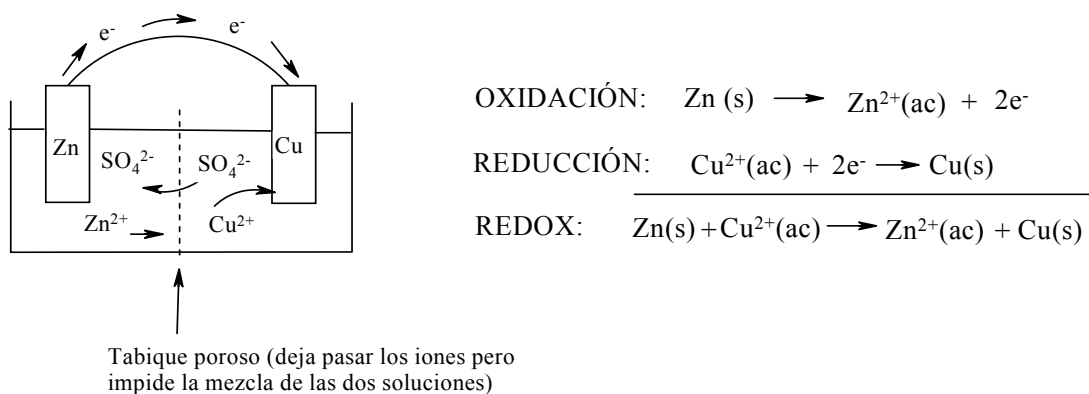


Figura 2

En la parte exterior del circuito, se mueven los electrones desde el cinc al cobre. Ambas barras metálicas reciben el nombre de **electrodos**, denominándose **ánodo** al que sufre la oxidación (el Zn) y **catodo** al que produce la reducción (Cu) (una regla nemotécnica sencillísima, se basa en la letra inicial, vocal o consonante, de las palabras implicadas, como ha quedado subrayado).

En las disoluciones no hay movimiento de electrones sino de iones; la corriente es transmitida por el desplazamiento de los cationes (Cu^{2+} y Zn^{2+}) hacia el cátodo, y el de los aniones (SO_4^{2-} en este ejemplo) hacia el ánodo. Siempre existe electroneutralidad tanto en el compartimento catódico como en el anódico.

¿Hacen falta los dos metales y los dos cationes necesariamente? Parece que los reactivos son el Zn (s) y los iones Cu^{2+} (ac). Del Cu (s) se podría prescindir y sustituirlo por lo que más adelante llamaremos un electrodo inerte (platino o grafito); como al transcurrir la reacción se recubrirá de cobre, ¿para qué complicar innecesariamente la situación? Los cationes cinc son el producto de la reacción. ¿Por qué ponerlos inicialmente? Si el cinc se introduce en agua pura, inicialmente no hay iones apreciables, nadie puede conducir la corriente y la pila no funciona. Es menos complicado poner una sal con los mismos iones que se van a producir que otra de diferente composición.

2) La manera más frecuente de montar una pila consiste en utilizar dos recipientes (2 vasos de precipitados), uno para cada electrodo y su electrolito, y conectarlos externamente por un hilo conductor que une los electrodos y un punto salino que conecta físicamente los dos electrolitos:

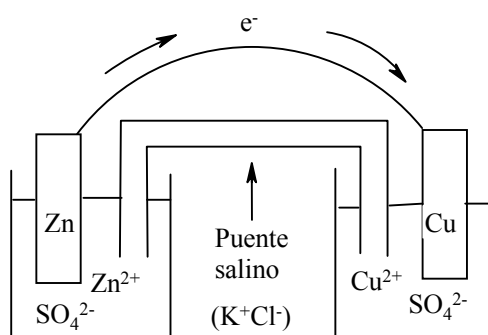
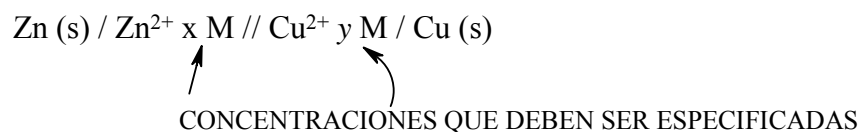


Figura 3

El puente salino es un tubo en U invertido lleno con una solución saturada de un electrolito con un anión y un catión de parecida movilidad (por ejemplo, K^+Cl^-); para que no se vacíe lleva en los extremos dos tapones de algodón o lana de vidrio que al mojarse permiten el movimiento de los iones. Mejor aún es prepararlo en caliente con un 3% de agar-agar que al enfriarse gelifica y evita que se vacíe. En el ejemplo de la figura, en el extremo izquierdo entran iones Zn^{2+} y salen iones Cl^- ; en el otro extremo entran iones SO_4^{2-} y salen iones K^+ . Siempre hay un flujo de cationes hacia el cátodo y de aniones hacia el ánodo. La figura 3 constituye el esquema de la pila Daniell.

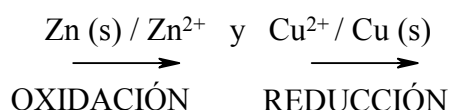
Notación y simbología de las pilas.

Para evitar dibujar el esquema de cada pila se ha convenido una notación abreviada y clara, que en el caso de la pila Daniell sería:

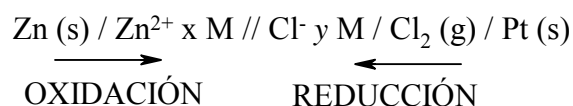


En ella aparece, a la izquierda, el ánodo (metal y sus iones) y a la derecha el cátodo (metal y sus iones). Las barras inclinadas indican interfases y la doble barra el tabique poroso o el puente salino (a nivel elemental no se especifica su composición, dando por supuesto que no interviene en las reacciones).

Para una pila sencilla con dos electrodos del tipo metal-iones, esa notación esboza las semirreacciones, simplemente “leyendo” de izquierda a derecha:



Pero esta simplicidad no se da con otros tipos de electrodos donde intervienen no metales (en muchos casos gaseosos) y aniones, dos tipos de cationes, electrodos inertes para que entren o salgan los electrones, etc. Ejemplo:



4. ASPECTOS CUANTITATIVOS Y TERMODINÁMICOS

4.1. Fuerza electromotriz, diferencia de potencial, potenciales normales o estándar de electrodo y clases de electrodos.

Una pila convierte espontáneamente energía química en energía eléctrica; su espontaneidad equivale a una fuerza electromotriz (f.e.m.) que mueve los electrones y los iones a través del circuito correspondiente. Habitualmente se considera esa f.e.m. idéntica a la diferencia de potencial entre los electrodos, medible mediante un voltímetro.

Aplicando los conocimientos de termodinámica estudiados se puede demostrar de forma relativamente sencilla (véase Apéndice I) que se cumple:

$$\Delta G = - nFE_{\text{celda}}$$

donde n es el número de electrones intercambiados.

Para un proceso espontáneo, n y F son cantidades positivas y ΔG negativa, así que E_{celda} debe ser positivo. Para las reacciones en las que los reactivos y productos están en sus estados estándar la anterior ecuación se escribe:

$$\Delta G^{\circ} = - nFE_{\text{celda}}^{\circ}$$

Puesto que la reacción redox neta de la pila es la suma de dos semirreacciones (Figura 2) el cambio de energía libre total puede obtenerse sumando los cambios de energía libre de las semirreacciones de oxidación, $\Delta G^{\circ}_{\text{ox}}$, y de reducción, $\Delta G^{\circ}_{\text{red}}$.

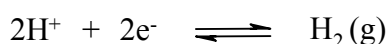
De igual manera, podemos asignar un potencial a cada semirreacción y obtener el potencial de celda, o sea la f.e.m. estándar de la pila para cualquier reacción, sumando los potenciales de las semirreacciones de oxidación y reducción:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{ox}} + E^{\circ}_{\text{red}}$$

Es importante poder conocer, y tabular, los potenciales de todos y cada uno de los electrodos posibles puesto que así se podría calcular el potencial estándar de cualquier reacción redox combinando los potenciales de las dos semirreacciones que la integran.

Lamentablemente no es posible medir experimentalmente el **potencial** absoluto de una sola semirreacción y hemos de conformarnos con medir **diferencias de potencial**.

La semirreacción que se escoge como referencia estándar es la que ocurre en el **electrodo estándar de hidrógeno**:



Al electrodo **normal o estándar** de hidrógeno se le atribuye un valor de E° igual a 0 voltios.

La figura 4 muestra la construcción de este electrodo. Hidrógeno a 1 atm burbujea en contacto con un hilo de platino que en el extremo lleva una laminilla platinada (Pt finamente dividido depositado electrolíticamente). Va sumergido en una disolución que en primera aproximación tomamos como H^+ (ac) 1 M, aunque más exactamente serían protones hidratados de actividad 1 (a estas concentraciones no es verdad que concentraciones y actividades sean iguales).

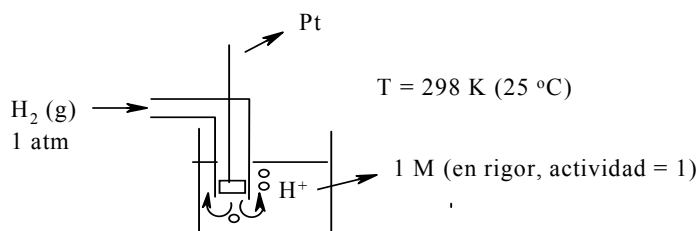
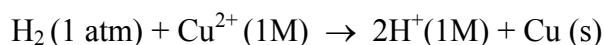


Figura 4

Si se construyen pilas con el electrodo estándar de hidrógeno y otro cuyo potencial se quiere determinar, también en condiciones estándar, se pueden medir diferencias de potencial o, lo que es lo mismo, el voltaje estándar establecido en la celda formada y atendiendo al sentido de la semirreacción pueden construirse tablas de potenciales normales o estándar de electrodos.

Así, por ejemplo, cuando se prepara una pila con la semicelda estándar cobre-ion cúprico y el electrodo de hidrógeno, antes descrito, se observa que se produce, durante la operación de la celda, un aumento de la masa del electrodo de cobre metálico, el cual actúa como cátodo, ya que en él tiene lugar una reacción de reducción.

Por lo tanto la reacción que ocurre espontáneamente en la celda será:



Los electrones son transportados desde el electrodo que tiene carga negativa, el ánodo, hacia el electrodo cargado positivamente, el cátodo.

El potencial de esta celda estándar es 0,34 V a 25 °C y se tendrá:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}(H_2 / H^+) + E^{\circ}(Cu^{2+} / Cu)$$

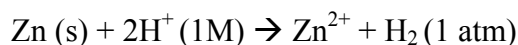
y puesto que $E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+)$ es igual a cero:

$$0,34 \text{ V} = 0 + E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

Así pues, el potencial estándar de la reducción del cobre $[\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}]$ es $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

Si la pila se construye con el estándar de hidrógeno y el electrodo estándar de cinc se obtiene una f.e.m. de 0,76 V y se observa que la masa del electrodo de cinc metálico disminuye, por lo que funciona como ánodo, ya que se produce una reacción de oxidación y los electrones fluyen desde este electrodo hacia el electrodo de hidrógeno.

La reacción global que tiene lugar es:



Para esta pila se tendrá:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) + E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2)$$

como $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2)$ es igual a cero:

$$0,76 \text{ V} = E^\circ(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) + 0$$

Por lo tanto, el potencial estándar para la semirreacción de oxidación del cinc $[\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-]$ es $E^\circ(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = 0,76 \text{ V}$.

Puesto que en esta célula ocurre espontáneamente la oxidación del Zn y no la reducción del Zn^{2+} , esta última debe tener mayor dificultad termodinámica para producirse que la reducción de H^+ . Expresado de otro modo, el potencial estándar de la semirreacción $[2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2]$ debe ser más positivo que el de la semirreacción $[\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}]$, pues cuando se combinan en una pila la que se produce espontáneamente es la primera.

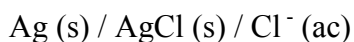
Así pues, teniendo en cuenta que la reducción es de signo opuesto a la oxidación, el potencial estándar de la reducción del cinc $[\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}]$ será $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, es decir 0,76V más negativo que el potencial estándar de reducción del hidrógeno.

En Europa siempre se tabularon potenciales de reducción; en E.E.U.U. hasta hace años (cuando adoptaron el criterio internacional = al europeo) los de oxidación. Los valores absolutos son idénticos; solo difieren los signos, + o -. Ningún criterio era mejor o peor, pues en todas las pilas hay una oxidación y una reducción.

Los electrodos cuyos potenciales normales de reducción tenemos tabulados pueden ser de varias clases:

- i) Metal/cationes, como los ejemplos $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ ó $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$; son los más sencillos
- ii) Inertes, por ejemplo un hilo de platino o una barra de grafito. No intervienen en las reacciones electroquímicas pero son necesarios para la entrada o salida de electrones cuando el electrodo NO es un metal (ver los casos citados a continuación).
- iii) Un no metal (gas, líquido o sólido, no conductores, evidentemente) y sus iones (aniones, excepto los del hidrógeno). Ejemplos:
 $\text{Pt(s)} / \text{Cl}_2 (\text{g}) / \text{Cl}^-$ $\text{Pt(s)} / \text{Br}_2 (\text{l}) / \text{Br}^-$
 $\text{Pt (s)} / \text{I}_2 (\text{s}), \text{I}^- (\text{I}_3^-)$ $\text{Pt (s)} / \text{H}_2 (\text{g}) / \text{H}^+$
- iv) Dos iones de distinto grado de oxidación, por ejemplo:
 $\text{Pt (s)} / \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ $\text{Pt (s)} / \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-$
- v) Semirreacciones más complejas:
 $\text{Pt (s)} / \text{H}^+, \text{NO}_3^-, \text{NO (g)}$
 $\text{Pt (s)} / \text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}$

Hay otros electrodos especiales, como el de vidrio que citaremos al final del tema o variantes del caso (i) a base de metal - sal insoluble - sal soluble, por ejemplo:



$\text{Pt (s)} / \text{Hg (l)} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Cl}^- (\text{ac})$ (electrodo de calomelanos, nombre medieval del cloruro mercurioso, Hg_2Cl_2).

La sal soluble, por efecto de ion común, mantiene bajísima e invariable la concentración de los cationes metálicos que viene dada por el correspondiente producto de solubilidad (ver también más adelante). Se conocen como **electrodos de referencia**.

4.2. Espontaneidad de reacciones redox en condiciones estándar.

Si se dispone de una tabla de potenciales normales de reducción es muy fácil pronosticar si una cierta reacción redox es o no espontánea. Todo dependerá de que la F.E.M. de la hipotética pila correspondiente a la reacción redox a pronosticar, sea positiva o negativa; en este último caso no es espontánea, no será una pila sino una electrólisis, pero será **espontánea** la reacción inversa.

Hay dos formas aparentemente distintas de calcular el potencial estándar.; es recomendable utilizar una de ellas, la que considere más clara, y no "mezclar" ambas:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{CÁTODO}} - E^{\circ}_{\text{ÁNODO}}$$

↓ ↓
Ambos de reducción

"cambia" la reducción a oxidación

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{CÁTODO}} + E^{\circ}_{\text{ÁNODO}}$$

↓ ↓
REDUCCIÓN OXIDACIÓN

EJEMPLOS

- a) $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag}(\text{s}) = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$
- b) $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$
- c) $\text{Sn}(\text{s}) + \text{Mg}^{2+} = \text{Sn}^{2+} + \text{Mg}(\text{s})$
- d) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

CÁLCULO

- a) $\Delta E^{\circ} = +0,77 - (+0,80) = -0,03$ (no)
- b) $\Delta E^{\circ} = 0 - (+0,34) = -0,34$ (no)
- c) $\Delta E^{\circ} = -2,38 - (-0,14) = -2,24$ (no)
- d) $\Delta E^{\circ} = +1,36 - (-0,76) = +2,12$ (sí)

DATOS (Voltios)

- $$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77$$
- $$E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80$$
- $$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$$
- $$E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14$$
- $$E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38$$
- $$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$$
- $$E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36$$

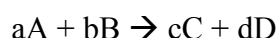
donde ΔE° representa $E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$

Los procesos a, b y c serían espontáneos al revés de como están planteadas las reacciones.

4.3. Ecuación de Nernst.

Obviamente, sería una incomodidad verse obligado a trabajar siempre en condiciones estándar para hacer cálculos que solo valdrían para el instante inicial, puesto que al transcurrir una reacción varían las concentraciones. Esto quedó solucionado por el gran físicoquímico alemán *Nernst* (el que enunció el tercer principio de termodinámica) que descubrió experimentalmente la ley o ecuación que lleva su apellido. Posteriormente se comprobó que podía demostrarse termodinámicamente.

Consideremos una reacción redox del tipo:



Recordando de Termodinámica que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

y sustituyendo:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Dividiendo por $-nF$:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Esta es la ecuación de *Nernst*; para escribirla en su forma habitual basta con hacer la operación $\frac{RT}{F} \ln Q$ como:

$$\frac{8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96500 \text{ C}} 2,3 \log Q = 0,059 \log Q$$

Lo que deja en definitiva:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

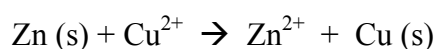
Donde E y E° son, respectivamente, el potencial y el potencial estándar de la reacción (E°_{celda} = E°_{cátodo} - E°_{ánodo}).

La ecuación de Nernst permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y productos en una reacción redox.

Por tratarse de una reacción, es también correcto escribir E y E° como ΔE y ΔE° para significar que el potencial que se calcula es igual a la diferencia de potenciales de las semirreacciones en condiciones diferentes a las estándar, y como es práctica habitual en Termodinámica.

Se muestran algunos ejemplos de aplicación de la ecuación de Nernst:

1^{er} ejemplo:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = +0,34 - (-0,76) - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = +1,10 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad [1]$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$$

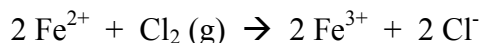
$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$ Es obvio que en condiciones estándar $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$ y el logaritmo vale 0, o sea $\Delta E = \Delta E^\circ$.

Para la pila $\text{Zn(s)} / \text{Zn}^{2+} 0,01 \text{ M} // \text{Cu}^{2+} 2 \text{ M} / \text{Cu}$,

$$\Delta E = +1,10 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,01}{2} = +1,10 - \frac{0,059}{2} (-2,30) = +1,17 \text{ V}$$

Puede verse que se omiten (por invariables) las concentraciones del cinc y del cobre sólidos (actividad = 1). E° es invariable, dada su definición.

2^o ejemplo:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 P_{\text{Cl}_2}}$$

$$E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V}$$

Sea la pila:

Pt (s) / Fe²⁺ 1M, Fe³⁺ 0,001M // Cl⁻ 0,01 M / Cl₂ (g) 1 atm / Pt (s)

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{(10^{-3})^2 (10^{-2})^2}{(1^2) 1} = 1,36 - 0,77 - \frac{0,059}{2} \log(10^{-10}) = +0,885 \text{ V}$$

Nótese que en el cociente de reacción se emplean concentraciones o presiones, según se trate de solutos o de gases, respectivamente. En Termodinámica rigurosa habrían de ser actividades o fugacidades.

La ley de *Nernst* es aplicable a un electrodo (semirreacción) o a una reacción completa.

Cuando se aplica a una semirreacción de reducción. E y E° son los potenciales en condiciones cualesquiera y estándar, n son los electrones captados y las concentraciones las que procedan en cada caso.

3^{er} ejemplo:

Semirreacción $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn (s)}$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0,76 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad [2]$$

E es inmune a multiplicar o dividir la semirreacción por cualquier número, por ejemplo:

$$2 \text{Zn}^{2+} + 4 \text{e}^- = 2 \text{Zn} \quad E = -0,76 - \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]^2}$$

Como $\log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]^2} = 2 \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$ quedaría E como arriba.

Y para la semirreacción $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,34 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad [3]$$

El potencial de la reacción en condiciones diferentes a las estándar, de forma análoga al potencial estándar, será:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Restando la ecuación [2] de la ecuación [3] se obtiene la expresión [1].

Así pues aplicando la ecuación de *Nernst*, a las semirreacciones correspondientes a los procesos catódico y anódico, para concentraciones de reactivos y productos diferentes de las estándar, según la fórmula general:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{forma reducida}]}{[\text{forma oxidada}]}$$

se pueden calcular los potenciales de reducción de éstas y restándolas de la forma establecida se obtiene, también, el potencial de reacción para valores cualesquiera de las concentraciones.

4.4. Constante de equilibrio de procesos redox.

Recordemos de Termodinámica que la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Pues bien, en electroquímica, análogamente a como se ha visto en Termodinámica, la ecuación de *Nernst*

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

una vez alcanzado el equilibrio ($\Delta G = 0$ y $Q = K$) se transforma en:

$$0 = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K$$

Reajustando términos:

$$\log K = \frac{n\Delta E^{\circ}}{0,059}$$

y pasando a antilogaritmos:

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$$

Interesa resaltar tres comentarios:

- K no es K_c ni K_p pues en los procesos redox pueden coexistir gases y solutos, para los que se van a emplear, respectivamente, presiones y concentraciones. De hecho como unas y otras se dan por comparación con los estados estándar, tanto Q como K son números adimensionales. Eso no quita que al hablar de una presión o de una concentración las expresemos en atmósferas o en moles.litro⁻¹.

- Generalmente los valores de K son enormes para reacciones redox espontáneas. Obsérvese que el exponente $\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}$ (con n valiendo 1,2,3...) tiene un denominador

muy pequeño; si ΔE° vale algunas unidades, se obtendrán constantes de equilibrio muy grandes, es decir, las reacciones están totalmente desplazadas a la derecha. Por ejemplo, para la pila Daniell, $n=2$ y $\Delta E^\circ = +1,10$ V,

$$K = 10^{\frac{2 \cdot 1,10}{0,059}} \cong 2 \cdot 10^{37}$$

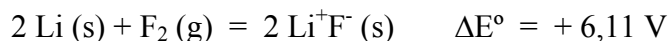
Observando las tablas de potenciales redox, lo máximo que puede valer ΔE° es unos 6 voltios ($\text{Li} + 1/2 \text{F}_2$) y eso daría $K \cong 10^{+100}$.

Si ΔE° se va a valores mínimos, por ejemplo 0,1 ó 0,01 voltios, lo cual en la práctica es muy improbable, pues dada la enorme variedad de electrodos habrían de elegirse dos contiguos y de valores muy parecidos en la tabla de potenciales, tendríamos para $n = 2$ valores de K del orden de $2 \times 10^{+3}$ o de 2,2; el primer valor supone un equilibrio muy desplazado a la derecha y el segundo poco.

- La constante de equilibrio VARÍA espectacularmente si la ecuación del proceso redox se multiplica o divide por un número, a pesar de que como hemos visto E, E° , ΔE y ΔE° no lo hacen; el motivo es la variación de n:



$$K = 10^{\frac{1 \cdot 6,11}{0,059}} = 10^{+103,6}$$



$$K = 10^{\frac{2 \cdot 6,11}{0,059}} = 10^{+207,2}$$

Evolución de la f.e.m. al gastarse una pila y relación con las concentraciones.

Cuando va teniendo lugar a lo largo del tiempo el proceso redox espontáneo, la f.e.m. de la pila que puede construirse con él, apenas varía y solo cae espectacularmente al final; es decir, aun variando bastante las concentraciones, no lo hace apenas la f.e.m.

Vamos a expresarlo y comprobarlo con un problema concreto. Sea la pila *Daniell*:



Nótese que $[\text{Zn}^{2+}]$ es muy baja y $[\text{Cu}^{2+}]$ bastante alta; el Zn^{2+} no puede bajarse mucho más porque no habría iones conductores y el Cu^{2+} tampoco puede subirse mucho dada la limitación que supone la solubilidad.

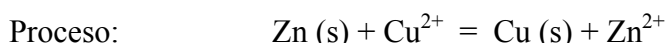
Se considerará en el problema, para simplificar, que los volúmenes de las dos disoluciones son iguales, para que las concentraciones cambien por igual.

Calculemos:

- La f.e.m. inicial.
- La f.e.m. cuando se igualan $[\text{Zn}^{2+}]$ y $[\text{Cu}^{2+}]$.
- Las concentraciones de los iones cuando $\Delta E = 1,00$ voltio.
- La constante de equilibrio y las concentraciones una vez alcanzado.

Datos:

$$\Delta E^\circ = 1,10 \text{ V};$$



Respuestas:

$$\text{a) } \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,01}{2} = 1,167 \text{ V}$$

Como puede verse no es mucho mayor que ΔE° y no podemos aumentarlo apenas.

- b) $[\text{Zn}^{2+}]$ va subiendo desde 0,01 M y $[\text{Cu}^{2+}]$ va bajando desde 2M; como lo hacen en la misma medida (ver ecuación del proceso) se igualarán "a mitad de camino", es decir $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1,005 \text{ M}$, o sea, la pila se habrá gastado en un 50% y tendremos:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{1,005}{1,005} = 1,10 \text{ V}$$

ΔE bajó solo 0,067 V.

$$\text{c) } 1,00 = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log Q \quad Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\log Q = (1,10 - 1,00) \frac{2}{0,059} = 3,39 \quad Q = 2454$$

$$2454 = \frac{0,01 + x}{2 - x} \quad \text{que da:} \quad x = 1,999 \quad , \text{ por lo que:}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,001 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{Zn}^{2+}] = 2,009 \text{ M}$$

Así, la pila está gastada en más del 99,9 % y ΔE solo bajó de 1,167 a 1,00 V.

$$\text{d) } \Delta E = 0 \quad Q = K = 10^{\frac{2 \cdot 1,10}{0,059}} = 10^{37,3} = 1,9 \cdot 10^{37}$$

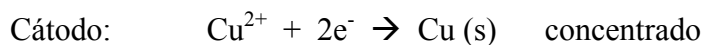
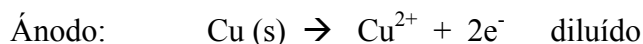
$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1,9 \cdot 10^{37} \quad ; \quad [\text{Zn}^{2+}] \cong 2,01 \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] \cong 1,06 \cdot 10^{-37} \text{ M}$$

Gastada al 100%, sí se anuló la f.e.m. Obsérvese que en c y d son casi iguales $[\text{Zn}^{2+}]$ y % gastado, pero no $[\text{Cu}^{2+}]$ ni ΔE .

4.5. Pilas de concentración.

Cuando mezclamos dos soluciones del mismo soluto con diferente concentración, espontáneamente obtenemos una nueva disolución con una concentración intermedia función de los moles de soluto y del volumen final. Este proceso puede hacerse no por vía física de mezcla sino por vía química redox, y dar lugar a una pila.

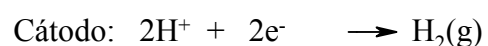
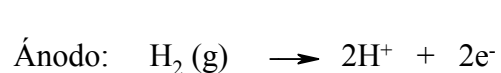


$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{dil.}}{[\text{Cu}^{2+}]_{conc.}} = -\frac{0,059}{2} \log \frac{0,01}{1} = 0,059 \text{ V}$$

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 - 0,34 = 0$ (siempre vale cero en todas las pilas de concentración)

Además de igualarse las concentraciones del electrolito, el ánodo se gasta y el cátodo aumenta de peso.

Las pilas de concentración pueden ser de gases o incluso jugar con distinta composición de electrodo:



La pila tiende a igualar las presiones del H_2 (sin conseguirlo, obviamente, puesto que están burbujeando continuamente)



$$\Delta E = 0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2 \text{ (g) baja}}}{P_{\text{H}_2 \text{ (g) alta}}} = -\frac{0,059}{2} \log \frac{1}{10} = + 0,0295 \text{ V}$$

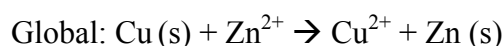
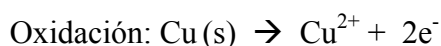
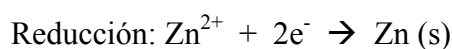
Como la concentración de H^+ es la misma en el ánodo y en el cátodo, no se han considerado en la ecuación.

5. ELECTRÓLISIS

El proceso mediante el cual la corriente eléctrica produce una reacción química se llama electrólisis.

Se han estudiado hasta ahora las pilas o celdas voltaicas en las que se produce una reacción química espontánea que provoca corriente eléctrica por un circuito externo. Otra clase diferente de dispositivo electroquímico es la célula electrolítica, en la cual la energía eléctrica produce una reacción química no espontánea. Los procesos redox en una y otra son opuestos.

Examinemos la relación entre ambas observando la figura 3. Como se ha visto, cuando la célula funciona espontáneamente los electrones fluyen del zinc al cobre y el potencial es 1,10 V; supongamos ahora que se conecta la misma célula a una fuente externa de voltaje superior a 1,10V, como se ve en la figura 5, conectándolas de manera que se fuerza a los electrones a entrar en el electrodo de zinc (cátodo) y salir por el de cobre (ánodo). La reacción neta es, en este caso, inversa de la reacción de la pila y E°_{celda} es negativo.



$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -0,76 - 0,34 = -1,10 \text{ V}$$

El valor negativo de E°_{celda} indica que la electrólisis no es un proceso espontáneo y que para que tenga lugar es necesario suministrar a la célula un voltaje superior a 1,10 V. Es necesario aplicar a la celda una f.e.m. superior y de signo contrario, capaz de proporcionar la energía necesaria para llevar a cabo las dos semirreacciones no espontáneas.

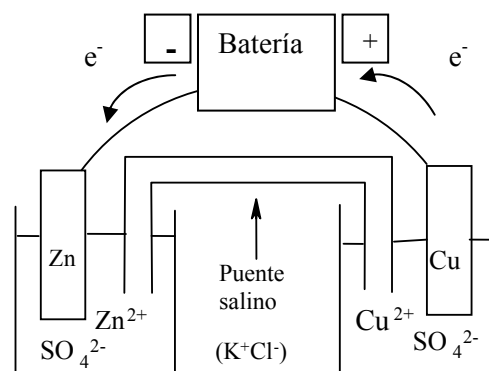


Figura 5

Una célula electrolítica está formada por dos electrodos inmersos en una disolución electrolítica o una sal fundida, conectados a una fuente de corriente continua, cuya función es impulsar electrones desde el electrodo positivo al negativo. La reducción tiene lugar en el electrodo conectado al polo negativo de la batería con los electrones que éste proporciona, mientras que los electrones que entran en la batería por el terminal cargado positivamente son obtenidos de la reacción de oxidación de la célula electrolítica.

Las electrólisis son procesos redox que **nunca** son espontáneos, es decir, **gastan** trabajo eléctrico, a diferencia de las pilas galvánicas que al corresponder a procesos espontáneos **producen** (o liberan) trabajo eléctrico. Una pila funciona “sola”; una electrólisis requiere además una pila u otro dispositivo que suministre la corriente eléctrica necesaria.

Las pilas galvánicas convierten energía química en eléctrica cuando la reacción es espontánea (E positivo, ΔG negativo) dirigiéndose hacia el equilibrio. La célula electrolítica convierte energía eléctrica en química cuando la reacción no es espontánea (E negativo, ΔG positivo), alejándose del equilibrio.

Las relaciones entre los diferentes procesos electroquímicos se resumen en este cuadro:

	ΔG	$w_{\text{elect.}}$	ΔE	Corresponde a:
Proceso espontáneo	< 0	> 0	+	Una pila
Proceso forzado	> 0	< 0	-	Una electrólisis
Proceso en equilibrio	$= 0$	$= 0$	0	Una pila totalmente gastada, en equilibrio

5.1. Leyes de Faraday.

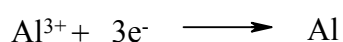
Las reacciones de las electrólisis tienen lugar en los electrodos, es decir, donde cambia la conducción de electrones a iones o viceversa. *Faraday* estudió cuantitativamente las electrólisis y enunció lo que se conocen como leyes con su apellido (dos) que algunos autores juntan en una sola:

1) La cantidad de sustancia (materia; generalmente un metal o un gas) depositada o desprendida en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de corriente que ha circulado.

2) Para una misma cantidad de corriente, el peso de sustancia depositada o desprendida es directamente proporcional a su equivalente-gramo. Esta afirmación se refería, por ejemplo, a varios electrodos de diversas cubas electrolíticas conectadas en serie.

Cuantificada la corriente eléctrica y medida también la cantidad de materia, quedó demostrado que 96486 culombios depositan o desprenden 1 equivalente-gramo. Modernamente se prefiere utilizar el mol; además, llamamos FARADAY a un mol de electrones ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96472 \text{ C/mol}$), que suelen tomarse habitualmente como 96500 culombios. La relación mol/Faradays requiere una observación cuidadosa de la semirreacción correspondiente. Veamos dos ejemplos:

1^{er} ejemplo:

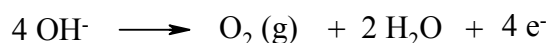


1 Faraday deposita 1 equivalente-gramo de aluminio que son:

$$\frac{26,98 \text{ gramos}}{3} = 8,99 \text{ gramos}$$

1 mol de aluminio (26,98 gramos) requiere 3 Faradays.

2^o ejemplo:



1 mol de oxígeno (32 gramos) requiere 4 Faradays.

1 Faraday desprende 1 equivalente-gramo de oxígeno que pesa:

$$\frac{32}{4} = 8 \text{ gramos}$$

Habitualmente lo que medimos es la intensidad de la corriente que circula (mediante un amperímetro) y el tiempo durante el cual circula (mediante un cronómetro). El producto de amperios por segundos nos da, evidentemente, los culombios.

5.2. Diferencia de potencial necesaria para una electrólisis: sobretensión.

Para los conductores de primera especie (metales y aleaciones) cualquier diferencia de potencial hace circular una cierta intensidad, función también de la resistencia del circuito (ley de *Ohm*). En los primeros estudios cuantitativos de las electrólisis, sorprendió

encontrar que no circulaba corriente a través del electrolito (conductor de segunda especie) si la diferencia de potencial aplicada era menor que cierto valor umbral, a partir del cual sí se cumplía la ley de *Ohm*. La explicación que se dio es la siguiente. Supóngase que se intenta electrolizar ácido clorhídrico según el proceso:



aumentando desde cero la F.E.M. aplicada.

Teóricamente la reacción empieza a cualquier valor, pero como se producen H_2 y Cl_2 , estos compuestos crean inmediatamente una pila que produce corriente de sentido opuesto y no hay electrólisis hasta que no se iguala, o sobrepasa, la f.e.m. de la pila obtenida. Es decir, como $\Delta E^\circ_{\text{pila}} = + 1,36 \text{ V}$, cualquier f.e.m. aplicada menor de 1,36 no produce electrólisis (en la “confrontación” gana la pila). Cualquier valor mayor que 1,36 V **sí produce** electrólisis. Teóricamente $\Delta E^\circ_{\text{electrólisis}} = -1,36 \text{ V}$, empleando el signo menos para indicar que es un proceso no espontáneo que consume trabajo eléctrico. En la práctica, nunca es posible conseguir que

$$\left| E^\circ_{\text{electrólisis}} \right| = \left| E^\circ_{\text{pila}} \right|$$

sino que ha de umentarse la f.e.m. aplicada; a la diferencia entre la aplicada y la teórica (calculable con la ecuación de *Nernst*) se la denomina **sobretensión**. No es predecible ni calculable fácilmente pues depende de muchos factores: tipo de electrodo y de producto depositado o gas desprendido, densidad de corriente (intensidad dividida por la superficie del electrodo), velocidad de difusión de los iones, etc.

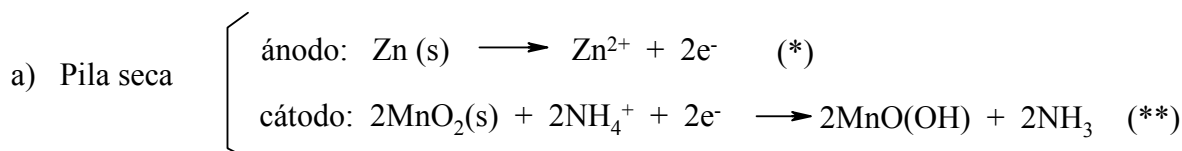
Las electrólisis pueden ser desde muy sencillas hasta enormemente complejas ya que pueden descargarse los iones del electrolito, uno de ellos y el disolvente, solo el disolvente, o disolverse un electrodo, o efectuarse proceso(s) redox sobre otros solutos.

Algunos ejemplos de electrólisis son:

Electrólisis de:	ÁNODO	CÁTODO	ELECTROLITO
Na ⁺ Cl ⁻ fundido	Cl ₂ (g)	Na (l)	Se gasta
Na ⁺ Cl ⁻ (ac)	Cl ₂ (g)	H ₂ (g)	Cambia a Na ⁺ OH ⁻ (ac)
HCl (ac)	Cl ₂ (g)	H ₂ (g)	Se va gastando
2 Na ⁺ SO ₄ ²⁻ (ac)	O ₂ (g)	H ₂ (g)	Va concentrándose
Cu ²⁺ SO ₄ ²⁻ (ac) con electrodos de cobre	Se disuelve el Cu	Cu (s)	No varía teóricamente
Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ (ac)	CH ₃ CH ₃ y 2 CO ₂	H ₂ (g)	Cambia a Na ⁺ OH ⁻ (ac)

6. APLICACIONES DE LAS PILAS

6.1. Pilas comerciales.

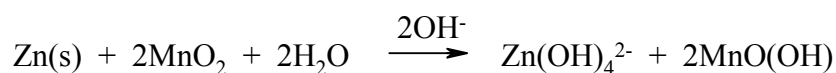


(**) El Mn pasa de número de oxidación +4 a +3 pero es muy discutible la formulación del producto; otros autores ponen Mn₂O₃ o Mn₂O₃ x H₂O, es decir, algo intermedio entre el óxido e hidróxido.

El electrolito es NH₄⁺Cl⁻ (ac) embebido en un relleno inerte, manera hábil de camuflar H⁺ y tener un pH poco ácido que no ataque al cinc directamente, que es a la vez el ánodo y la vasija. Como el MnO₂ no es conductor, el cátodo es una barrita de grafito.

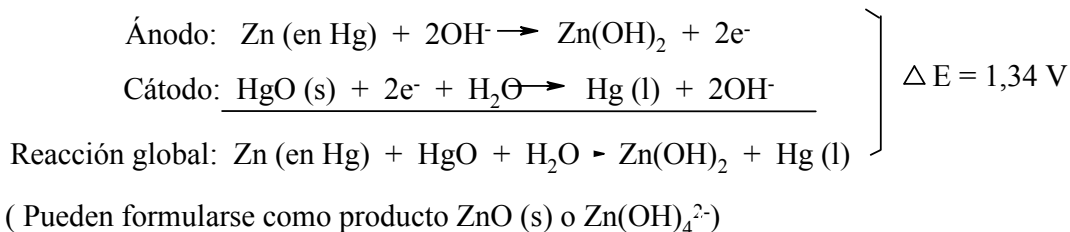
Estas pilas producen ΔE = 1,5 voltios, son aún las más fabricadas, las más vendidas y las más baratas (y las de menor duración).

b) Versión alcalina. La misma ΔE, mejor comportamiento, más caras. Evitan, a la larga, el ataque del electrolito al cinc pues ahora no es una sustancia ácida (NH₄⁺Cl⁻) sino básica (K⁺OH⁻) disperso en un gel. La reacción global puede formularse:



La vasija exterior es de acero.

c) Pilas de mercurio (tipo “botón”). En un cilindro de baja altura, de acero, van separados los reactivos y el electrolito (KOH):



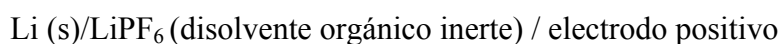
El mercurio y sus compuestos son muy tóxicos y contaminantes. Estas pilas son muy útiles para relojes, cámaras fotográficas, etc.

Conviene advertir que hay, hoy día muchas más variantes de pilas, e incluso las hay **recargables**, que con toda propiedad son **acumuladores** (ver más adelante). Las pilas ordinarias una vez gastadas, no son útiles; no deben tirarse indiscriminadamente sino en contenedores destinados a ellas para evitar la contaminación.

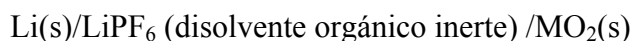
d) Pilas de Litio

El litio es un metal muy ligero (peso atómico = 6,939, densidad = 0,534 g/cm³) y por otra parte es un reductor muy enérgico pues tiene un E° = -3,045 V. Combinado con cátodos adecuados permite obtener pilas con voltajes superiores a 4 V. Todas estas características hacen del litio un material ideal para construir pilas de bajo peso, con elevado potencial y alta densidad de carga.

El esquema general de las pilas es:



En el caso de que se utilice como electrodo positivo un óxido metálico (por ejemplo manganeso) el esquema puede escribirse:



Y las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:

Electrodo negativo: $x\text{Li}(s) \rightarrow x\text{Li}^+(\text{disolvente}) + xe^-$

Electrodo positivo: $x\text{Li}^+(\text{disolvente}) + xe^- + \text{MO}_2(s) \rightarrow \text{Li}_x\text{MO}_2$

Cuando se emplea para construir el electrodo positivo un material que permita almacenar los átomos de litio originados en la reducción de forma estable, se construyen pilas de litio recargables (ver a continuación). De este tipo son las modernas baterías ion-litio y litio-polímero.

6.2. Pilas de combustible.

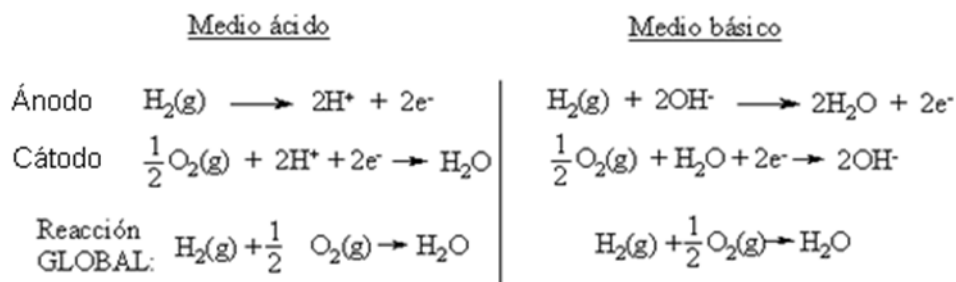
Siendo las reacciones de combustión espontáneas y muy exotérmicas, se pensó en llevarlas a cabo sin llama, sin temperaturas muy altas y por vía electroquímica, lo cual permite mejor rendimiento que la conversión del calor a trabajo mecánico (que tiene la limitación termodinámica de que el rendimiento es $1 - T_{\text{Foco frío}} / T_{\text{Foco caliente}}$), aparte de que la energía eléctrica es la forma más útil y versátil de la energía, en contraposición al calor que es la energía más “degradada”, presta a disiparse.

Las pilas de combustible “queman” hidrógeno, un hidrocarburo u otro combustible en un proceso redox a temperaturas por encima de la ambiente (70-200 °C), haciendo pasar los reactivos a través de tabiques porosos de grafito (que hacen de electrodos) con Pt o Ni como catalizadores.

Los reactivos son suministrados continuamente y los productos de la reacción son retirados son también retirados de forma continua.

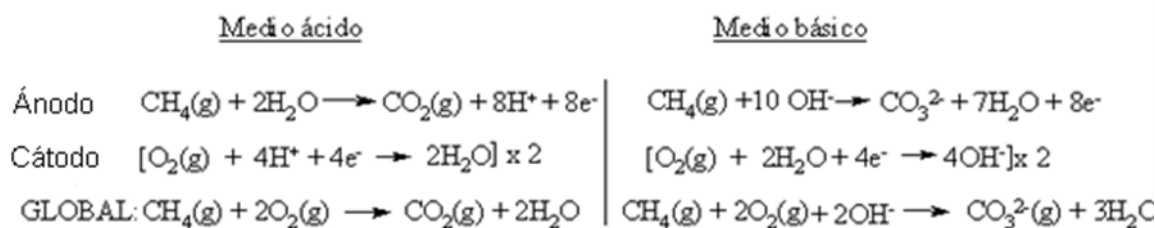
Veamos dos ejemplos:

a) Pila hidrógeno / oxígeno :



El hidrógeno es el mejor combustible en cuanto a calor desprendida por gramo. La f.e.m. de esta pila es 1,23 V.

b) Pila metano / oxígeno (o bien otro hidrocarburo; podría, con el tiempo, ser gasolina).

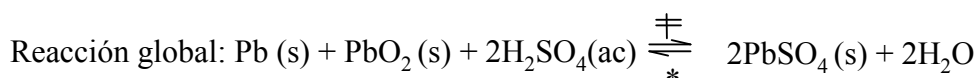
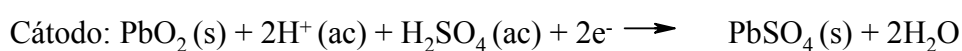
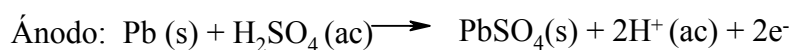


6.3. Acumuladores.

Un acumulador o batería es una pila reversible, en el sentido de que mientras se está utilizando, o incluso una vez gastada, puede recargarse mediante electrólisis y ser, teóricamente, de duración ilimitada.

Las reacciones que hacen funcionar a la mayoría de las pilas, no pueden invertirse, pero sí las que conocemos como acumuladores (“acumulan” o almacenan electricidad). Para un funcionamiento correcto, se comprobó que era muy importante que los productos de las reacciones fuesen sólidos **insolubles** que se depositasen **inmóviles** sobre los electrodos, y no solutos que al electrolizarse provocasen problemas de difusión hacia los electrodos y que entorpecieran el funcionamiento. Uno de los acumuladores más utilizados es el de plomo, que se describe seguidamente.

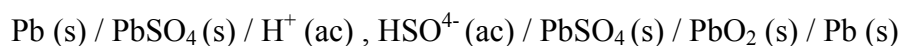
Los electrodos son enrejados de plomo, rellenos de plomo esponjoso los ánodos y de PbO₂ los cátodos. El electrolito es una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 38% en peso, con una densidad aproximada de 1,290 g·cm⁻³. Los procesos son:



‡ DESCARGA: funcionamiento como pila.

* CARGA: funcionamiento como electrólisis.

La formulación $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ es muy discutible; sería mejor $\text{H}^+(\text{ac}) + \text{HSO}_4^-(\text{ac})$ por tratarse de ácido fuerte; también hay autores que prefieren $2\text{H}^+(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$. La notación COMPLETA de la pila (una vez estrenada) sería:



Sin estrenar, no habría aún PbSO_4 . Esta pila suministra una f.e.m. de unos 2 V; si se desean 12 V como en las baterías de los automóviles, se disponen 6 conectadas en serie. Hay que tener en cuenta que aunque

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 = +1,46 \text{ V} \quad \text{y} \quad E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ V}$$

al no trabajar en condiciones estándar ni Pb^{2+} ni el sulfúrico son 1 M; concretamente, la concentración de Pb^{2+} es bajísima por ser $K_{\text{psPbSO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ y resultan adecuados:

$$E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 = +1,69 \text{ V} \quad \text{y} \quad E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = -0,35 \text{ V}$$

El inconveniente principal del acumulador de plomo es su peso (densidad del plomo $11,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y la escasez progresiva de este metal. Las ventajas apuntan a su eficacia, economía relativa, y al hecho de que la medida de la densidad permite saber el estado de carga ($d = 1,29$) o descarga ($d \rightarrow 1$) puesto que al funcionar como pila el sulfúrico va siendo sustituido por agua.

Discúrrase cuántos procesos gastan electricidad en un automóvil; con el motor en marcha el alternador carga la batería. Si por olvido al no apagar las luces, u otra causa, se descarga, puede electrolizarse (y recargarse) conectándolo a un rectificador de corriente alterna a

continua y un transformador de 220 a 12 V; gracias a las elevadas sobretensiones del hidrógeno y del oxígeno sobre electrodos de plomo, se logra hacer esta electrólisis sin que la experimente el agua (que requeriría teóricamente solo 1,23 V).

7. ELECTROLISIS TÍPICAS DE CIERTOS PROCESOS INDUSTRIALES

Se va hacer una somera exposición de ciertos procesos electrolíticos, para dejar constancia de las mayores aplicaciones industriales de la electroquímica. Se citarán, sin ser exhaustivos, las obtenciones del sodio, cloro e hidróxido sódico.

7.1. Obtención de sodio.

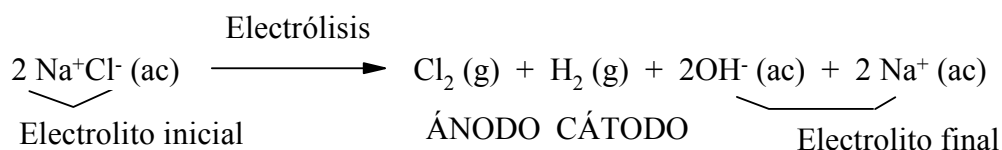
Los cationes sodio no pueden ser reducidos eficazmente por vía química. Se impone la vía electroquímica electrolizando Na^+Cl^- fundido, materia prima muy abundante y económica. Su alto punto de fusión (801 °C) se baja crioscópicamente añadiendo CaCl_2 pero luego ha de destilarse la mezcla de Na/Ca obtenida, para purificar el sodio.



Ha de evitarse el contacto sodio-cloro para que no reaccionen (¡explosivamente!) volviendo al producto de partida. Aunque se obtienen también cloro, éste no es un método para obtenerlo industrialmente ya que su demanda es muy superior a la del sodio; el método es caro (gasto de electricidad y de calor), pero es el único para la obtención del metal alcalino; el cloro producido como es lógico resulta útil.

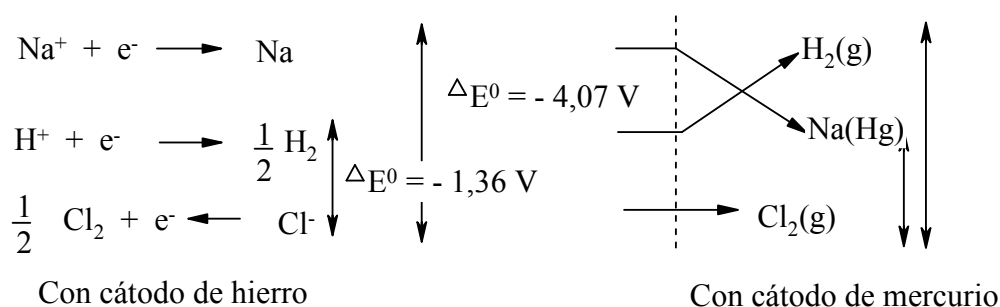
7.2. Obtención de cloro e hidróxido sódico

Se electroliza cloruro sódico disuelto en agua (salmuera = disolución muy concentrada o incluso saturada) a temperatura ambiente, lo cual es más barato que el proceso anterior:



Se obtienen simultáneamente tres productos útiles; el hidróxido sódico resulta, a la larga, impurificado por Na^+Cl^- al cristalizarlo por evaporación. No suele afectar a casi todas sus aplicaciones. No puede apurarse la electrólisis hasta el final porque al quedar poco Na^+Cl^- y haber mucho Na^+OH^- , empieza a desprenderse en el ánodo oxígeno procedente de la descarga de los aniones OH^- , junto con el cloro.

Está en vías de abandono la variante con cátodo de mercurio que permitía obtener una amalgama de sodio, que con agua liberaba H_2 , Na^+OH^- purísimo y mercurio. Era una hábil estrategia:

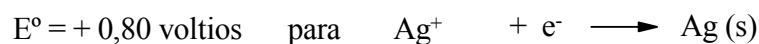


Con cátodo de mercurio hay una altísima sobretensión del hidrógeno y al disolverse el sodio en el mercurio baja espectacularmente su potencial de descarga. Los problemas de contaminación ambiental por escapes de mercurio han “herido” irremisiblemente a este procedimiento.

8. APLICACIONES A OTROS CAMPOS

8.1. Determinación de productos de solubilidad.

Dada la baja magnitud numérica de las K_{ps} y de las solubilidades de los compuestos habitualmente denominados “insolubles”, no es factible su determinación directa. Pero la electroquímica permite medir potenciales de distintos electrodos y a partir de ahí calcular K_{ps} . Veamos un ejemplo:



(Es lógico pues el AgCl libera poquísimos Ag⁺)

Para determinar K_{ps} del AgCl, que es la constante de este equilibrio: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-}$ basta restar la 1ª de las semirreacciones de la 2ª, lo que nos deja:

$$\Delta E^{\circ} = +0,22 - 0,80 = -0,58 \text{ V}$$

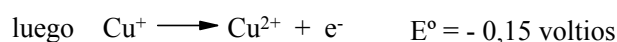
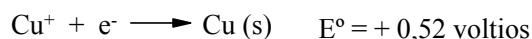
El signo menos indica que NO ES un proceso espontáneo (no se liberan Ag⁺ y Cl⁻ 1M a partir de AgCl)

$$K_{ps} = 10^{\frac{n\Delta E^{\circ}}{0,059}} = 10^{\frac{-0,58}{0,059}} = 1,5 \cdot 10^{-10}$$

8.2. Posibles dismutaciones o desproporciones.

Hay muchas especies químicas inestables porque pueden experimentar **autooxidación-reducción**, actuando parte del reactivo como oxidante y parte como reductor.

Veamos un ejemplo clásico: los cationes Cu (I).

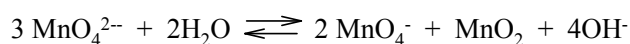
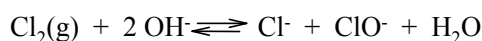
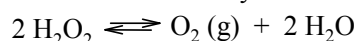


Sumando la 1ª y la 3ª semirreacciones (o restando la 2ª de la



El signo más indica la espontaneidad del proceso.

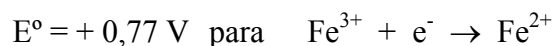
Hay muchas dismutaciones muy conocidas:



e incluso: $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l}) + \text{Hg}^{2+}$ si podemos eliminar los cationes mercurio (II)

8.3. Potenciales de electrodo no tabulados e imposibilidad de construir esos electrodos.

En las tablas tenemos, por ejemplo:

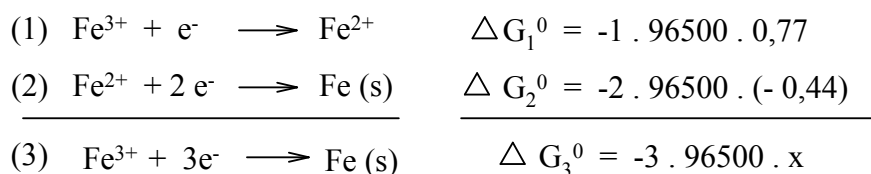


A partir de estos datos es posible encontrar E° para $\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe (s)}$

Se puede caer en el error de sumar las dos primeras semireacciones para obtener la 3ª y pensar erróneamente que:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ = + 0,33 \text{ V}$$

La equivocación es doble: no se pueden sumar dos reducciones (porque no sería un proceso redox), y además, por culpa del distinto número de electrones implicados, los valores E° no son funciones de estado. Ha de hacerse un proceso más laborioso, a base de los ΔG° que sí son funciones de estado:



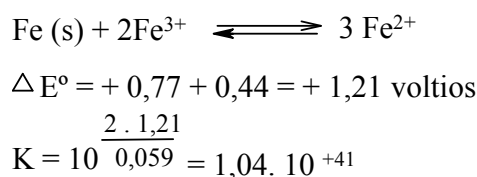
Como $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$, nos quedará:

$$-3 \cdot 96500 \cdot x = -1 \cdot 96500 \cdot 0,77 - 2 \cdot 96500 \cdot (-0,44)$$

$$\text{o lo que es lo mismo } x = \frac{0,77 - 0,88}{3} = -0,036 \text{ V}$$

¿Por qué no puede construirse un electrodo Fe/Fe^{3+} , ni viene tabulado?

El metal hierro es incompatible con los iones férricos porque su inmediata reacción, muy espontánea, los consume hasta la desaparición del más escaso.



Esto mismo puede explicarse a la inversa diciendo que los iones ferrosos no se dismutan a hierro e iones férricos.

PROBLEMA

¿Se dismutan los iones Au^+ a Au (s) y Au^{3+} ?

DATOS: $E^\circ = +1,42$ para $\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au (s)}$

$E^\circ = +1,70$ para $\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au (s)}$

$E^\circ = +1,28$ para $\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Au}^+$

Respuesta:



Sí se dismuta (dado el signo positivo obtenido), obviamente en condiciones estándar.

8.4. Introducción al electrodo de vidrio

Tanto el electrodo de hidrógeno, como otros que sean función de la concentración de H^+ (ac), pueden servir para determinar experimentalmente el pH. Efectivamente, para $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 \text{ (g)}$ tenemos que:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2(\text{g})}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E = -\frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = -0,059 \text{ pH}$$

Si $P_{\text{H}_2(\text{g})} = 1 \text{ atm}$, como $E^\circ = 0$, queda

Así, por ejemplo, para pH con valores 0, 7 o 14, tenemos para E valores de 0, - 0,413 y - 0,826 V, (menor E a menor $[\text{H}^+]$).

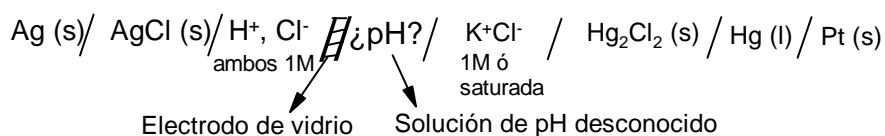
Sin embargo, un electrodo a base de un gas que burbujea siempre es complicado de utilizar.

A principios del siglo XX se descubrió que una pared muy delgada de vidrio era permeable a los iones H^+ (ac), y esto condujo a construir lo que conocemos como *electrodo de vidrio*, pieza clave en un pH-metro, dispositivo para medir rápida y facilísimamente un pH desconocido. Prescindiendo de toda la aparamenta electrónica, un pH-metro es un

voltímetro con una gran resistencia (para que no circule corriente y no varíen las concentraciones) y dos electrodos peculiares (electrodos patrón):

- El de calomelanos (cloruro mercurioso), con mercurio y un cloruro soluble, 1 M o saturado.
- Uno de plata/cloruro de plata/ácido clorhídrico 1 M encerrado en el vidrio permeable.

Es como construir una pila:



$$E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = + 0,22 \qquad E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = + 0,27 \qquad \Delta E^0 = 0,27 - 0,22 = 0,05$$

Como los electrodos son invariables (no circula corriente y la medida es breve en el tiempo), el conjunto es como si fuese una pila de concentración de H^+ (ac):

$$\Delta E = \Delta E^0 - 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{desconocida}}}{1 ([\text{H}^+]_{\text{HCl 1M}})} = \Delta E^0 + 0,059 \text{ pH}_{\text{desconocido}}$$

Lo mide el pH-metro como diferencia de potencial
0,05 voltios
Lo marca la aguja del aparato sobre una escala

Como es imposible fabricar membranas de vidrio iguales y de igual comportamiento, antes de realizar medidas, se calibra, midiendo el pH de una solución reguladora conocida y ajustando el valor con un mando. Como han de hacerse medidas a distintas temperaturas y el valor 0,059 solo es válido a 298 K = 25 °C, otro mando del aparato se sitúa en el valor de T al que estamos operando y así se compensa internamente.

Un pH-metro lleva normalmente dos escalas de medida, una en unidades y decimales de pH y otra en milivoltios. No es útil a pH fortísimamente alcalinos porque se atacaría la membrana de vidrio. Los hay desde simples, portátiles y menos exactos a altamente sofisticados.

APÉNDICE I

Demostración termodinámica (ampliación fuera de programa)

Utilicemos las definiciones de G y de H así como el primer principio de Termodinámica para escribir:

$$G = H - TS = E + PV - TS = q - W_{\text{TOTAL}} + PV - TS$$

En estos temas de electroquímica ha de considerarse el trabajo total como suma del trabajo eléctrico (inexistente en los demás temas de esta asignatura) y del de tipo PV:

$$W_{\text{eléctrico}} + W_{\text{PV}} = W_{\text{TOTAL}}, \text{ o sea}$$

$$G = q - W_{\text{eléctrico}} - W_{\text{PV}} + PV - TS$$

Diferenciando:

$$dG = dq - dW_{\text{elec.}} - dW_{\text{PV}} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Expresión abrumadora para condiciones generales donde todo varía o puede variar.

Limitándonos a lo más frecuente e interesante en Química a este nivel:

$$P = \text{cte} \quad (dP = 0)$$

$$T = \text{cte} \quad (dT = 0)$$

En condiciones de transformación reversible ($dq_{\text{REV.}} = TdS$) y además $-dw_{\text{PV}} + PdV = 0$, nos queda solo $dG = -dw_{\text{elect.}}$, que integrada es $\Delta G = -w_{\text{elect.}}$. Como $w_{\text{elect.}} = nFE$, será $\Delta G = -nFE$ (y en condiciones estándar $\Delta G^0 = -nFE^0$).

9. PROBLEMAS RESUELTOS

1. Se construye una pila con un electrodo de $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ y otro de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ puestos en contacto a través de un puente salino. Escribir las semirreacciones y la reacción global de la pila, indicando cuál es el ánodo y cuál el cátodo, así como la dirección de los electrones en el circuito externo. Calcular el potencial de la pila:

a) Si todas las concentraciones son 1M

b) Si la concentración de H^+ es 0,1 M y todas las de las demás especies 0,01 M.

Datos: $E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51$ voltios; $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771$ voltios; Ambos electrodos son de platino.

Solución:

Ánodo : $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-) \times 5$

Cátodo : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Reacción global: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Los e^- van del ánodo al cátodo.

a) $\Delta E^0 = 1,51 - 0,771 = +0,739$ voltios

b)
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{2+}]^5} = 0,739 - \frac{0,059}{5} \log \frac{0,01 \cdot 0,01^5}{0,01 \cdot 0,1^8 \cdot 0,01^5} = +0,644 \text{ voltios}$$

2. Justificar razonadamente por qué el agua pura no disuelve al cadmio pero sí al calcio.

¿Cuál sería el pH máximo de una solución de HCl que disuelva al cadmio?

Datos: $E^0 \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40$ voltios; $E^0 \text{Ca}^{2+}/\text{Ca} = -2,76$ voltios; $P_{\text{H}_2}(\text{g}) = 1$ atmósfera

Solución:

En agua pura (pH = 7) el potencial del electrodo de hidrógeno para:

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ vale:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{(10^{-7})^2} = -0,42 \text{ voltios}$$

Como $-0,42 < -0,40$ no hay reacción con el Cd

Como $-0,42 > -2,76$ si hay reacción con el Ca

$$\left(\begin{array}{l} \text{O bien} \quad \Delta E^0_{\text{Cd}} = -0,42 + 0,40 = -0,02 \\ \quad \quad \quad \Delta E^0_{\text{Ca}} = -0,42 + 2,76 = +2,36 \end{array} \right)$$

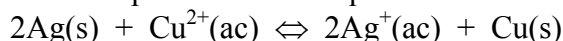
Para reaccionar con el cadmio $\Delta E \geq 0$ o sea

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \geq -0,40 \text{ voltios}$$

$$-0,40 = -\frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = -0,059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{0,40}{0,059} = 6,78$$

3. Al sumergir un trozo de plata en una disolución acuosa 1 M en CuSO₄ no se observa ninguna reacción aparente; sin embargo, métodos analítico-espectroscópicos detectan una minúscula concentración de cationes plata debida al equilibrio:



Calcularla, a partir de estos datos: $E^0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ V}$ $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag} = +0,80 \text{ V}$

Solución:

$$\Delta E^0 = +0,34 - 0,80 = -0,46 \text{ voltios}$$

↑ No es una pila ni una reacción espontánea en condiciones estándar

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,059}} = 10^{\frac{2(-0,46)}{0,059}} = 2,6 \cdot 10^{-16}$$

Equilibrio muy desplazado a la izquierda

$$K = 2,6 \cdot 10^{-16} = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{x^2}{1 - \frac{x}{2}} \approx x^2$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-16}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ M} \text{ aproximación ADECUADA}$$

4. Se electroliza 1,0 L de una disolución 1,5 M de cloruro sódico con una corriente de 5A durante 2 horas. Los únicos gases formados en cantidades importantes son cloro e hidrógeno. Calcular:

- Volúmenes de cloro e hidrógeno (en condiciones normales) formados.
- pH final de la disolución.
- ¿Qué otros gases minoritarios podrían formarse?

Dato: $1F = 96500 \text{ culombios}$

Solución:

$$\text{a) } V_{\text{H}_2} = V_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{2} \text{ moles electrolizados} = 0,373 \cdot \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 4,2 \text{ litros}$$

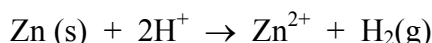
$$\text{b) } [\text{OH}^-] = 0,373 \text{ M} \quad \text{pOH} = 0,428 \quad \text{pH} = 13,57$$

c) al final podría desprenderse algo de O₂ en el ánodo.

5. Explique por qué cuando se disuelve Zn en H₂SO₄ se desprende hidrógeno pero al disolver Cu se desprende SO₂. Ajuste las reacciones que tienen lugar en cada caso.

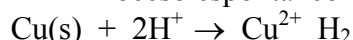
Datos (en voltios): $E^0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,35$; $E^0\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2 = +1,15$; $E^0\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76$; $E^0\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}) = 0$

Solución:



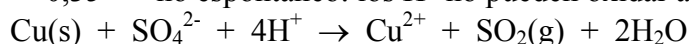
$$\Delta E^0 = 0 - (-0,76) = +0,76$$

Proceso espontáneo



$$\Delta E^0 = 0 - (+0,35) = -0,35$$

no espontáneo: los H⁺ no pueden oxidar al Cu.



$\Delta E^0 = +1,15 - 0,35 = +0,80$ espontáneo: el SO₄²⁻ sí puede oxidar al Cu, reduciéndose a SO₂; aquí los H⁺ no intervienen como oxidantes.

6. Calcular el voltaje mínimo que se requiere para reducir los iones magnesio a magnesio metálico si se lleva a cabo la reacción $\text{MgCl}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Mg}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ a 750°C . Los valores de $\Delta H^0_{\text{reacción}}$ y $\Delta S^0_{\text{reacción}}$ son $607,4 \text{ KJ/mol}$ y $132,9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ respectivamente. Si se hace pasar una corriente de $2 \cdot 10^5 \text{ A}$ a través de la celda electrolítica durante 18 horas, calcular la cantidad de metal producido, en gramos, si la eficiencia del proceso es 85%.
¿Cuántos gramos de cloro se generan en el ánodo?

Pesos atómicos (g/mol): Mg 24,3; Cl 35,5.

Solución:

$$\Delta G^0_{\text{reac}} = \Delta H^0_{\text{reac}} - T\Delta S^0_{\text{reac}}$$

$$750^\circ\text{C} = 1023\text{K} \quad \text{Para} \quad \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}:$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 607,4 - 1023 \frac{132,9}{1000} = + 471,4 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G = -nFE \quad E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{471400}{2 \cdot 96500} = - 2,44 \text{ voltios}$$

$$Q = A \cdot t = 2 \cdot 10^5 \cdot 18 \cdot 60 \cdot 60 = 1,296 \cdot 10^{10}$$

$$\text{Faradays circulados} = \frac{1,296 \cdot 10^{10}}{96500} = 134300$$

$$\text{Eficiencia: } 134300 \frac{85}{100} = 114155 \text{ Faradays}$$

$$\text{Moles Mg} = \frac{114155}{2} = 57077$$

$$\text{gramos Mg} = 57077 \text{ moles} \cdot 24 \frac{\text{gramos}}{\text{mol}} = 1369860 \quad (\cong 1,4 \text{ Tm})$$

$$\text{gramos Cl}_2 = 57077 \text{ moles} \cdot 71 \frac{\text{gramos}}{\text{mol}} = 4052467 \quad (\cong 4 \text{ Tm})$$

7. Se construye una pila con dos electrodos de platino sumergidos a $298,2 \text{ K}$, en dos disoluciones, la primera está formada por los iones Sn^{4+} y Sn^{2+} ; la segunda por los iones Cr^{3+} y Cr^{2+} .

a) Escribir la notación de la pila y la reacción química que tiene lugar en ella.

b) El valor de la constante de equilibrio y de la energía libre estándar.

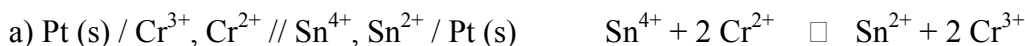
c) El potencial de la pila en el momento inicial, si las concentraciones de los iones en lugar de ser la unidad son

$$[\text{Sn}^{4+}] = 10^{-2} \text{ M}; [\text{Sn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{Cr}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ y } [\text{Cr}^{2+}] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

d) El potencial de la pila una vez haya pasado una carga de $482,44 \text{ C}$ por el conductor externo.

Datos: $E^\circ \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ V}$ y $E^\circ \text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+} = -0,41 \text{ V}$. $F = 96487 \text{ C/mol e}$.

Solución:



b) $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = 0,15 - (-0,43) = 0,56 \text{ V}$

$$K = 10^{nE^\circ/0,059} = 10^{2 \cdot 0,56/0,059} = 9,54 \cdot 10^{18} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,31 \cdot 298 \ln(10^{18,98}) = -108,2 \text{ kJ/mol}$$

c) ecuación de Nernst ($E_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{pila}} - (0,059/2) \cdot \log Q$).

Cuando empieza a funcionar la pila, Q tiene un valor de

$$Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]} = \frac{(2,5 \cdot 10^{-3})^2 (5 \cdot 10^{-3})}{(5,5 \cdot 10^{-3})^2 (1 \cdot 10^{-2})} = 0,103$$

$$E_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{pila}} - (0,059/2) \cdot \log 0,103 = 0,589 \text{ V}$$

d) Al circular 482,44 C habrán pasado $483 / 96487 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol e}^{-}$.

Según la estequiometría de la reacción (ver apartado a) por cada 2 mol e^{-} se forma un mol del Sn^{4+} y desaparecen dos moles de Cr^{2+} :

habrán desaparecido en el cátodo $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sn}^{4+}$ resultan $7,5 \cdot 10^{-3}$

se habrán formado en el cátodo $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sn}^{2+}$ resultan $7,5 \cdot 10^{-3}$

habrán desaparecido en el ánodo $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cr}^{2+}$ resultan $0,5 \cdot 10^{-3}$

y se habrán formado en el ánodo $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cr}^{3+}$ resultan $7,5 \cdot 10^{-3}$

$$Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]} = \frac{(7,5 \cdot 10^{-3})^2 (7,5 \cdot 10^{-3})}{(0,5 \cdot 10^{-3})^2 (7,5 \cdot 10^{-3})}$$

el nuevo valor de Q es 225, (suponiendo volúmenes 1 L), por lo que:

$$E_{\text{pila}} = 0,56 - (0,059/2) \log 225 = 0,49 \text{ V}$$

7. Se construye una pila electroquímica con un electrodo de Cu^0 sumergido en 100,0 ml de una disolución 0,50 M de iones Cu^{2+} y un electrodo de Cr^0 sumergido en 100,0 ml de una disolución 0,30 M de iones Cr^{2+} . Ambas soluciones están unidas por un puente salino.

- escribir las semirreacciones redox indicando cuál corresponde al cátodo y cuál al ánodo. Escribir la notación de la pila y la reacción global que tiene lugar en ella
- calcular la constante de equilibrio de la reacción y la energía libre de la pila
- la pila construida se utiliza para llevar a cabo la electrólisis de 500 ml de una disolución 0,10 M de NiI_2 , haciendo circular por ésta una corriente de 6,44 A durante 20 minutos. Calcular el potencial de la pila, y la cantidad de níquel depositado y de I_2 formado, así como la concentración final de la disolución de NiI_2 , después de efectuar dicha electrólisis.

Datos: $F = 96487 \text{ C/mol e}^{-}$; P.at. (Ni) = 58,64 g/mol, P.at. (I) = 126,9 g/mol ; $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34 \text{ V}$, $E^{\circ}(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^0) = -0,90 \text{ V}$, $E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0,257 \text{ V}$, $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0,535 \text{ V}$.

Solución:

a) Ánodo: $\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2e^{-}$; Cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}^0$

$\text{Cr}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{Cu}^0$ Notación: $\text{Cr}^0 / \text{Cr}^{2+} (0,3\text{M}) // \text{Cu}^{2+} (0,5\text{M}) / \text{Cu}^0$

b) $E^{\circ}_{\text{pila}} = 0,34 - (-0,90) = 1,24 \text{ V}$, $K = 10^{nE^{\circ}/0,059} = 10^{2 \cdot 1,24/0,059} = 1,08 \cdot 10^{42}$

$E_{\text{pila}} = [0,34 - (-0,90)] - (0,059/2) \log ([\text{Cr}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]) = 1,24 - (0,059/2) \log ([0,3]/[0,5]) = 1,246 \text{ V}$

$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96487 \cdot 1,246 = -240,45 \text{ kJ/mol}$.

c) $6,44 \text{ A} \cdot 1200 \text{ s} = 7728 \text{ C}$ $7728 / 96487 = 0,080 \text{ mol e}^{-}$

$(1 \text{ mol Cu}^{2+} / 2 \text{ mol e}^{-}) \cdot 0,080 \text{ mol e}^{-} = 0,040 \text{ mol Cu}^{2+}$

Moles de Cu^{2+} consumidos = 0,040 ; moles de Cr^{2+} producidos = 0,040

Iniciales: $0,50 \text{ M} \cdot 0,10 \text{ L} = 0,050 \text{ moles Cu}^{2+}$; $0,30 \text{ M} \cdot 0,10 \text{ L} = 0,030 \text{ moles Cr}^{2+}$

Finales: $0,05 - 0,04 = 0,010 \text{ moles Cu}^{2+}$; $0,030 + 0,040 = 0,070 \text{ moles Cr}^{2+}$

$[\text{Cu}^{2+}] = 0,010 \text{ moles} / 0,10 \text{ L} = 0,10 \text{ M}$, $[\text{Cr}^{2+}] = 0,070 \text{ moles} / 0,10 \text{ L} = 0,70 \text{ M}$

$E_{\text{pila}} = 1,24 - (0,059/2) \log ([0,70] / [0,10]) = 1,215 \text{ V}$

Ni depositado: $(1 \text{ mol Ni}^{2+} / 2 \text{ moles e}^{-}) \cdot 0,080 \text{ mol e}^{-} \cdot 58,6 \text{ g/mol} = 2,347 \text{ g}$

I_2 formado: $(1 \text{ mol I}_2 / 2 \text{ moles e}^{-}) \cdot 0,080 \text{ mol e}^{-} \cdot 2 \cdot 126,9 \text{ g/mol} = 10,152 \text{ g}$.

Concentración Final = (moles iniciales Ni^{2+} - moles Ni^0 depositado) / V = $(0,50 \text{ L} \cdot 0,10 \text{ M} - 0,080 / 2) / 0,50 \text{ L} = 0,020 \text{ M}$

10. PROBLEMAS PROPUESTOS A LOS ALUMNOS

1. Una pila de combustible consume hidrógeno y oxígeno y produce agua con un rendimiento del 40% en el aprovechamiento de los reactivos. El hidrógeno se almacena como líquido a $-255\text{ }^{\circ}\text{C}$. El oxígeno se toma como aire comprimido. ¿Qué capacidad ha de tener el depósito de hidrógeno para garantizar que la pila genere una corriente continua media de 100 Amperios durante 30 días? ¿Qué volumen de aire ha de comprimirse en ese tiempo si se toma a 1 atm y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Datos: Aire contiene 21 % de O_2 ; $1\text{F} = 96500\text{ C}$; Densidad H_2 (liq) = 67 g / L a $-255\text{ }^{\circ}\text{C}$

Solución: V depósito $\text{H}_2 \cong 100\text{ L}$; $V_{\text{aire}} = 2 \cdot 10^5\text{ L}$

2. Se dispone de dos disoluciones acuosas: una de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y otra de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; siendo la concentración de todos los cationes equimolecular y mezclando volúmenes iguales de ambas disoluciones, se pide:

a) Prediga qué reacción tiene lugar y calcule su constante de equilibrio.

b) Si suponemos que ambas soluciones son 1M en todos los cationes ¿cuál será la concentración del Fe^{2+} en el equilibrio?

Datos: $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,75\text{ voltios}$; $E^0 \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1,45\text{ voltios}$

Solución:

a) $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ $\Delta E^0 = 1,45 - 0,75 = +0,70\text{ voltios}$

$$K_{eq} = 10^{\frac{1 \cdot 0,70}{0,059}} = 7,32 \cdot 10^{11}$$

b) $K_{eq} = 7,32 \cdot 10^{11} = \frac{(0,5+x)(0,5+x)}{(0,5-x)(0,5-x)}$; $0,5-x = [\text{Fe}^{2+}] = 1,16 \cdot 10^{-6}\text{ M}$

3. Calcular el tiempo necesario para depositar 2,00 g de cadmio de una disolución de CdSO_4 cuando se utiliza una corriente de 0,25 amperios. Calcular también el volumen de oxígeno medido en c.n. que se liberará en el ánodo. Los pesos atómicos del O y del Cd son 16,0 y 112,4 respectivamente.

Solución: $T = 13737\text{ s} = 3,82\text{ horas}$; $V_{\text{O}_2} = 0,20\text{ litros}$.

4. El potencial de reducción, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, del electrodo de calomelanos $\text{Cl}^- 1,0\text{ M} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Hg}(\text{l}) / \text{Pt}(\text{s})$ tiene un valor de 0,278 V. Este potencial pasa a tener un valor de 0,244 voltios si el cloruro es el correspondiente a una disolución saturada de cloruro potásico. Se prepara una pila galvánica conectando un electrodo de calomelanos saturado a un electrodo de hidrógeno a la presión de 2,5 atmósferas inmerso en una disolución 0,3 M de metanoato sódico (HCOO^-Na^+). Se pide:

a) Solubilidad del KCl en agua a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ expresada en gramos de sal por litro de disolución.

b) Calcular el pH de la disolución en el que está sumergido el electrodo de hidrógeno.

c) Determinar qué electrodo actuará de ánodo y cuál de cátodo. Ajustar las semirreacciones correspondientes y la reacción global.

d) Indicar el diagrama de la pila y determinar la diferencia de potencial que genera.

Datos: El pK_a del ácido metanoico (HCOOH) es 3,75 y los pesos atómicos del Cl y del K son 35,5 y 39,1 respectivamente.

Solución:

a) $S_{KCl} = 3,80 \text{ M} = 283,5 \text{ gramos/litro}$

b) El pH = 8,61

c) Ánodo: $H_2(g) \rightarrow 2H^+(ac) + 2e^-$

Cátodo: $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(ac)$

Reacción global: $H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \rightarrow 2H^+(ac) + 2Hg(l) + 2Cl^-(ac)$

d) $Pt(s) / H_2(g) \text{ 2,5 atm} / H^+ (\text{pH} = 8,61) // K^+Cl^- \text{ satur.} / HgCl_2(s) / Hg(l) / Pt(s)$
 $\Delta E \text{ pila} = + 0,764 \text{ V.}$

5. Demostrar que es posible la reacción de dismutación del ion clorato a cloruro y a perclorato y ajustar la reacción que tiene lugar.

Datos: $E^\circ_{\text{clorato} / \text{cloruro}} = 1,45 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{perclorato} / \text{clorato}} = 0,17 \text{ V.}$

Solución: $4ClO_3^- = Cl^- + 3ClO_4^- \quad \Delta E^0 = 1,45 - 0,17 = +1,28 \text{ V.}$

6. Calcular el producto de solubilidad del hidróxido cálcico con estos datos:

$E^\circ_{Ca^{2+}/Ca} = - 2,87 \text{ V}$; $E^\circ_{Ca(OH)_2/Ca + 2OH^-} = - 3,03 \text{ V.}$

Solución: $K_{ps} = 3,8 \cdot 10^{-6}$



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
Y DEL MEDIO AMBIENTE
Química Aplicada



QUÍMICA I

Tema 10

**INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS
DE SEPARACIÓN**

ÍNDICE

1. *INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS*
2. *CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN*
3. *PROCESOS CON MEMBRANAS*
4. *PROCESOS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO*
5. *PROCESOS SUPERFICIALES SÓLIDO-LÍQUIDO*
6. *GLOSARIO DE TÉRMINOS*
7. *EJERCICIOS PROPUESTOS*

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Como se ha visto en el tema 3 de esta asignatura, una muestra de materia puede ser una sustancia pura o una mezcla. A su vez, las mezclas pueden ser de dos tipos: homogéneas si constan de una única fase, o heterogéneas si constan de dos o más fases.

Históricamente, el aislamiento de las sustancias puras y el conocimiento de las propiedades de las sustancias elementales puras han sido aspectos de gran importancia, por ejemplo para la importante tarea de organización de la Tabla Periódica.

En la naturaleza, la mayoría de las veces las sustancias no se encuentran en estado puro. Lo mismo ocurre en el caso de los productos industriales obtenidos, por ejemplo, tras un proceso de síntesis química o después de un proceso natural de fermentación.

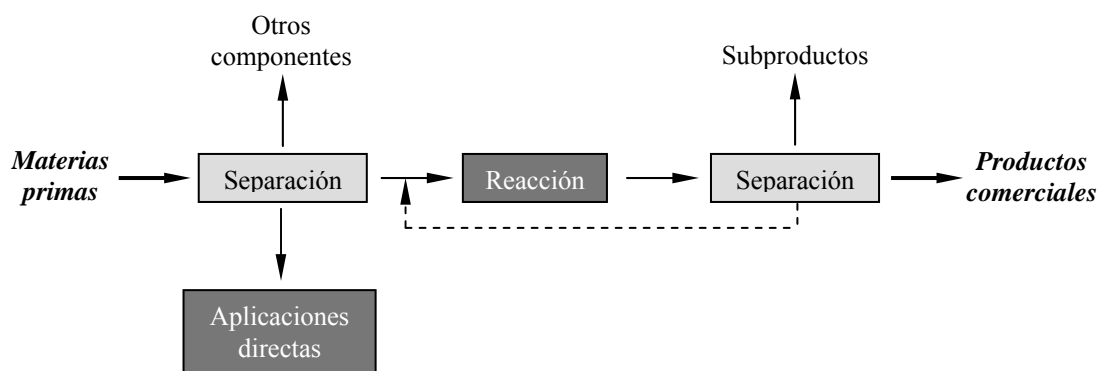
Los *procesos de transformación* se refieren a todos los métodos o procedimientos naturales, de laboratorio o industriales que modifican la naturaleza de la materia transformándola en otras sustancias completamente diferentes. Estas operaciones se realizan a través de las reacciones químicas, teniendo en cuenta la termodinámica asociada y mediante el control de la cinética de reacción. Los equipos utilizados son los reactores químicos a nivel industrial, pero muchos procesos tienen lugar también en sistemas naturales, como por ejemplo en las células.

Sin embargo, hay muchos aspectos en los que la pureza de la materia o el control de los componentes de una mezcla es esencial: en la fabricación de medicinas o alimentos, en la obtención de agua de calidad para distintos usos, en el fraccionamiento del petróleo para obtener gasolinas, en la recirculación de las materias primas que no han reaccionado para un mejor aprovechamiento de los recursos, etc.

Así, los *procesos de separación* se refieren a todos aquellos métodos o procedimientos de laboratorio o industriales que pretenden separar y clasificar las diferentes sustancias que constituyen una materia prima o producto mezcla obtenido en un proceso de transformación, para obtener productos diferentes. Estas operaciones se realizan en equipos integrados específicos. En principio, cualquier mezcla se puede separar en sus componentes puros mediante métodos físicos o químicos. Se dice que los procesos de

separación pueden definirse como procesos de **transferencia de materia** entre dos o más *fases* aprovechando el hecho de que los diversos componentes de una mezcla tienen diferentes propiedades físicas y químicas.

Los procesos de separación son muy importantes en Química y en Ingeniería Química; en el siguiente esquema integrado puede verse en qué etapas de un proceso de laboratorio o industrial es necesario utilizar algún método de separación.



Se usan, básicamente en: 1) la caracterización cualitativa y cuantitativa de la materia y los materiales, 2) los tratamientos de purificación de los reactivos o de las materias primas en base a sus usos; además, al estar los procesos sometidos a rendimientos menores del 100% se hace necesario 3) la separación y recirculación de los reactivos que no han reaccionado, 4) la separación y concentración de los productos de reacción, ya que la mayoría de las veces vienen acompañados de subproductos o se obtienen diluidos, y por último, 5) la depuración de las corrientes gaseosas y líquidas que se contaminan durante los procesos químicos.

En definitiva, desde la perspectiva de la Ingeniería Química, la materia puede ser sometida fundamentalmente a dos tipos de procesos industriales básicos: **transformación**, cuyos fundamentos más importantes ya han sido expuestos en temas anteriores, y **separación**, que es de lo que trata este tema y para su estudio se plantean los siguientes OBJETIVOS:

- Comprender la necesidad y la importancia de los procesos de separación.
- Clasificar los procesos de separación en función de sus fundamentos.
- Reconocer los fundamentos de la ósmosis inversa realizando cálculos asociados a la presión osmótica.

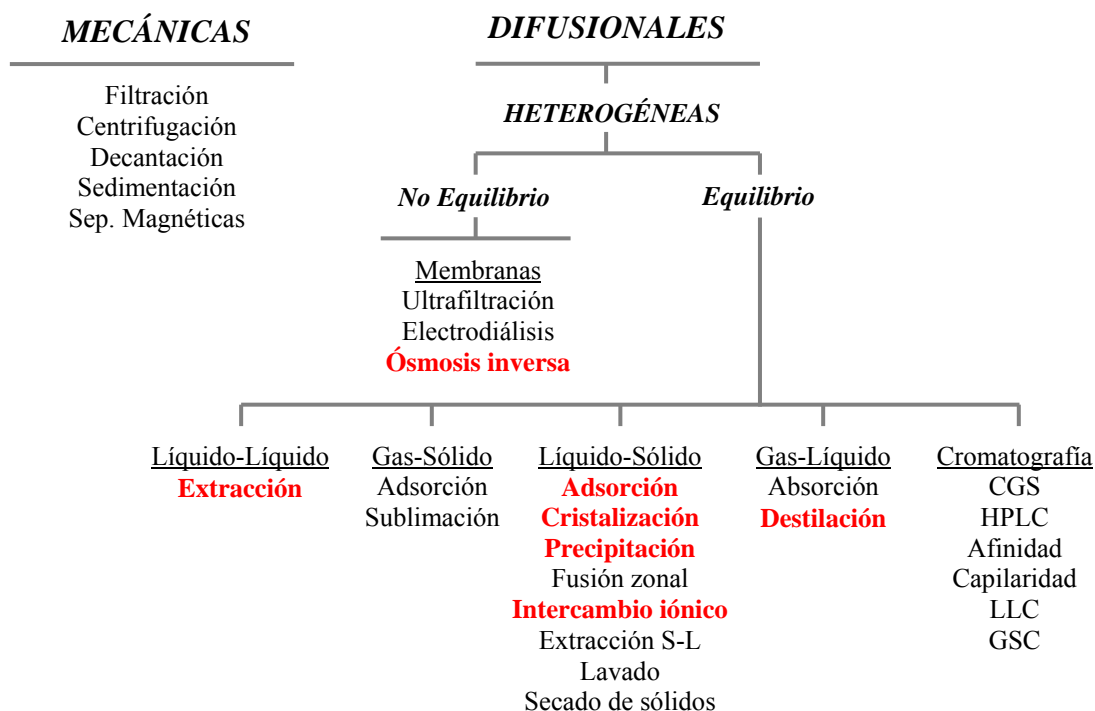
- Reconocer los fundamentos de las separaciones mediante extracción y realizar cálculos asociados a diversos equilibrios.
- Reconocer los fundamentos de los procesos de separación que utilizan sólidos adsorbentes y cambiadores.

2. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN

Existen distintos enfoques para clasificar los procesos de separación. La clasificación más intuitiva se basa en la diferencia en las propiedades de los componentes de las mezclas que se utilizan como fundamento de la separación. Así tenemos:

- Separaciones basadas en la diferencia en el tamaño de partícula como en la *Filtración*. Las partículas pueden estar presentes desde el principio en la mezcla o bien ser generadas in situ, por ejemplo, mediante *Precipitación* (ya estudiado).
- Separaciones basadas en la diferencia de solubilidad de los componentes. Si es en una disolución de distinta temperatura, se tiene la *Cristalización* de disoluciones sobresaturadas (ya estudiado). Si la diferencia de solubilidad se da entre dos líquidos diferentes, tenemos la *Extracción*. Si la diferencia se da entre un fluido (líquido o gas) y una fase estacionaria (por ejemplo, un soporte sólido), tenemos las técnicas de *Adsorción*.
- Separaciones basadas en diferencias en volatilidad o sublimación, o lo que es similar, diferencias en los puntos de ebullición, como en la *Destilación* (ya estudiada) o en los puntos de sublimación en la *Sublimación*.
- Separaciones basadas en la diferencias en reactividad, como en el *Intercambio Iónico*.

Por otro lado, la clasificación más generalista engloba a los procesos en dos grandes bloques: a) Separaciones mecánicas: separan fases existentes en la mezcla inicial y b) Separaciones difusionales: separan a nivel molecular. En la siguiente tabla se recogen los distintos procesos en base a esta clasificación:



De todos estos procesos ya se han estudiado en profundidad la precipitación (formación de compuestos poco solubles) y la destilación (separaciones de dos o más líquidos volátiles), así como ligeramente la cristalización, y se van a estudiar con más detenimiento los procesos con membranas, la extracción y los procesos basados en el uso de sólidos, que son los que se han destacado en rojo.

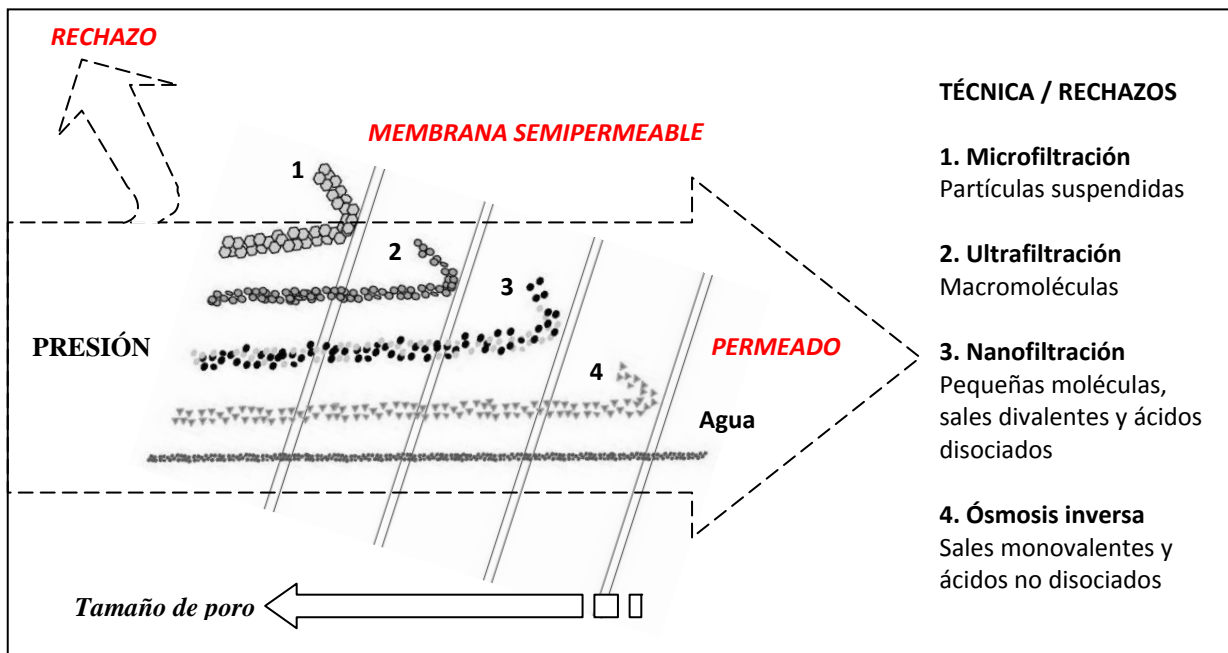
3. PROCESOS CON MEMBRANAS

Estos procesos se utilizan para separar mezclas formadas por un disolvente como el agua y solutos no volátiles como la glucosa, la urea, las sales minerales, etc. El principio de funcionamiento es bastante simple: la membrana actúa como un filtro muy específico que dejará pasar el agua, mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias.

3.1. Definición de membrana y clasificación de los procesos con membrana

Una membrana es una barrera semipermeable a través de la cual pueden pasar especies de manera selectiva. Las membranas semipermeables pueden ser de origen animal o vegetal, como las paredes de las células, o de origen artificial, normalmente fabricadas con polímeros. El tipo de especie que puede atravesar una membrana (permeado) dependerá,

principalmente, del tamaño de poro de la membrana, como se ve en la siguiente figura y que determina, además, el tipo de proceso de separación:

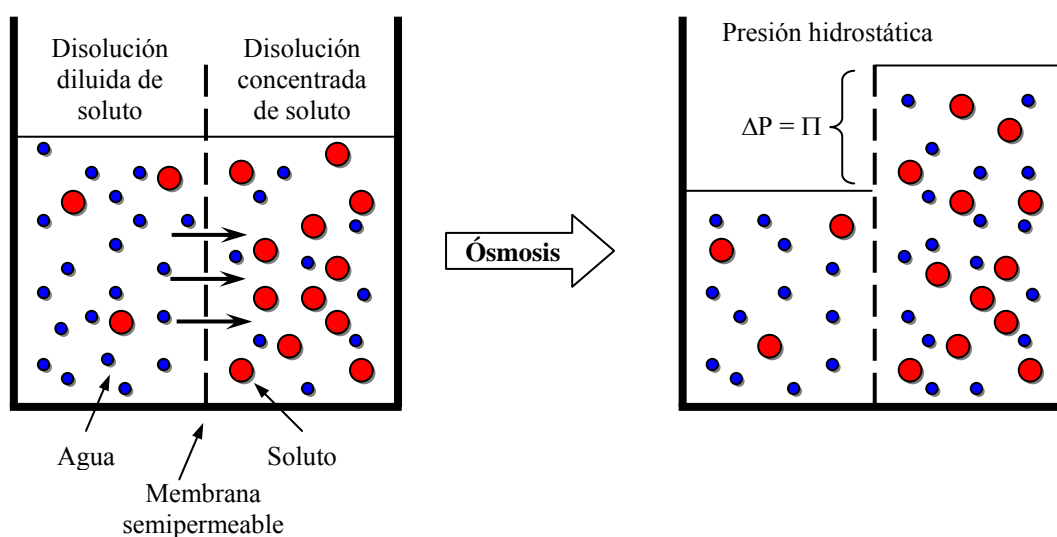


En este tema se va a estudiar la **ósmosis inversa** (OI o RO) y para ello primero es necesario estudiar el fenómeno osmótico.

3.2. Definición de ósmosis, presión osmótica y ósmosis inversa

¿Qué es y por qué se produce el fenómeno osmótico? Ya se sabe del tema 3 que la presión de vapor de un disolvente, por ejemplo el agua, es menor cuando se mezcla con otro disolvente o con un soluto no volátil; el descenso de la presión de vapor es una propiedad coligativa de las disoluciones y por lo tanto este descenso es mayor cuanto más concentrada es la disolución.

Como se ve en la siguiente figura, se tienen dos recipientes separados por una membrana semipermeable que permite el paso de moléculas de agua pero no de soluto, debido a su mayor tamaño. Inicialmente el nivel de líquido de los dos recipientes es el mismo. Como la disolución de la derecha está más concentrada en soluto, de forma espontánea se produce un flujo neto de agua desde la izquierda hacia la derecha. Este flujo se puede explicar, como siempre, como una búsqueda del equilibrio, que se alcanzaría, si fuera posible, cuando las concentraciones fueran iguales en los dos recipientes.



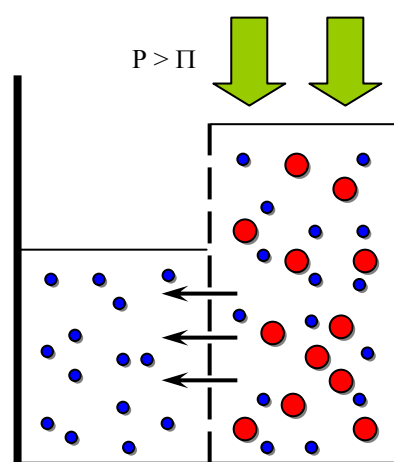
La *ósmosis* se define como el proceso espontáneo de movimiento de disolvente a través de una membrana semipermeable, desde una disolución hacia otra con mayor contenido en soluto, es decir, desde la disolución más diluida hacia la disolución más concentrada.

La ósmosis es un proceso espontáneo que no involucra un trabajo neto

Al cabo de un tiempo, el nivel del recipiente de la derecha empieza a elevarse y continúa hasta que la presión hidrostática generada compensa la tendencia termodinámica al paso de disolvente. La *presión osmótica* Π de una disolución es la presión que se debe ejercer sobre una disolución para detener la ósmosis (en contacto con el disolvente puro) y puede medirse directamente a través de la diferencia de altura del nivel inicial y final.

Desde el punto de vista de estos procesos de separación lo que interesa es lograr el proceso contrario a la ósmosis, es decir, interesa separar el disolvente del soluto. Como se ve en la figura, si se aplica una presión sobre la disolución de la derecha que sea superior a la presión osmótica de esa disolución es posible invertir el flujo natural del disolvente, haciendo que pase agua desde la disolución más concentrada hacia la más diluida que puede ser agua pura.

Esta situación se conoce como **ósmosis inversa**.



Ósmosis inversa

La ósmosis inversa sí que requiere trabajo y es el procedimiento utilizado mayoritariamente en la actualidad para obtener agua potable a partir de agua de mar, proceso que se conoce como *desalinización*. También se usa para separar las sustancias disueltas en las aguas residuales industriales o urbanas antes de verterlas al medio ambiente.

La magnitud de la presión osmótica depende únicamente del número de partículas de soluto por unidad de volumen, pero no depende de su naturaleza: es por lo tanto una propiedad coligativa. Así, cuanto más concentrada es una disolución, mayor es su presión osmótica. Algunos ejemplos se muestran en la siguiente tabla:

Compuesto	Concentración (mg L ⁻¹)	Concentración (moles L ⁻¹)	Presión osmótica (atm)
<i>NaCl</i>	35.000	0,60	27,08
<i>Agua de mar</i>	32.000	-	23,14
<i>NaCl</i>	2.000	0,0342	1,55
<i>Agua salobre</i>	2-5.000	-	1,02-2,72
<i>NaHCO₃</i>	1.000	0,0119	0,87
<i>Na₂SO₄</i>	1.000	0,00705	0,41
<i>MgSO₄</i>	1.000	0,00831	0,25
<i>MgCl₂</i>	1.000	0,0105	0,66
<i>CaCl₂</i>	1.000	0,009	0,56
<i>Sacarosa</i>	1.000	0,00292	0,07
<i>Dextrosa</i>	1.000	0,0055	0,14

Presiones osmóticas típicas a 25 °C

Suponiendo el equilibrio osmótico y para disoluciones diluidas de no electrolitos, como la urea o la glucosa, se puede calcular la presión osmótica a través de la siguiente ecuación, establecida por Van't Hoff en 1885:

$$\Pi V = n_B RT$$

Despejando y reagrupando se tiene:

$$\Pi = MRT$$

en la que Π es la presión osmótica (atm), M es la molaridad (mol L⁻¹), R es la constante de los gases (0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹) y T la temperatura absoluta (K).

Esta ecuación no se cumple para disoluciones de electrolitos, ya que las moléculas de estas sustancias, como demostró Arrhenius, se disocian en iones cargados, apareciendo más

especies químicas que contribuyen a esta propiedad coligativa que, como ya se ha comentado, depende del número total de partículas aunque no de su naturaleza; así, para la sal común se tiene la siguiente reacción de disociación que genera dos partículas y no una:



Para este caso en la ecuación vista anteriormente se introduce el factor de Van't Hoff que es empírico y toma el valor de 1 para no electrolitos y para electrolitos fuertes totalmente disociados, en disoluciones diluidas, es igual al n° de especies químicas en las que se disocia la molécula.

$$\Pi = iMRT$$

Si la presión osmótica se produce entre dos disoluciones, en lugar de entre una disolución y el disolvente puro, en la ecuación aparece la diferencia de concentraciones de las disoluciones Δc en lugar de la M:

$$\Pi = i\Delta cRT$$

Ejemplo 1

Cálculo de la presión osmótica de una disolución de un electrolito a partir de su concentración.

Aunque el agua de mar tiene una gran cantidad de componentes, de forma general puede ser considerada una disolución de cloruro sódico de 35.000 mg L⁻¹ o, lo que es lo mismo, una disolución 0,6 M de NaCl. Se pide calcular la presión osmótica del agua de mar a 15°C.

Solución: Teniendo en cuenta que el NaCl es un electrolito fuerte que se encuentra totalmente disociado, la concentración total de partículas, en este caso iones, en la disolución es dos veces 0,6 M y sustituyendo en la ecuación tenemos:

$$\Pi = iMRT = (2 \times 0,6 \text{ mol L}^{-1}) \times (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273 + 15) \text{ K} = \mathbf{28,3 \text{ atm}}$$

Ejemplo 2

Cálculo de la concentración de una disolución de un no electrolito a partir de la presión osmótica.

Calcular la concentración molar de una disolución acuosa de urea $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ que es isotónica del agua de mar.

Solución: Dos disoluciones isotónicas son aquellas que tienen la misma presión osmótica. Una disolución de urea que es isotónica del agua de mar tiene la misma presión de 23,14 atm a 25 °C, valor que se ha obtenido de la tabla de la página 9. Utilizando la ecuación y teniendo en cuenta que la molécula de urea no se disocia tenemos:

$$\Pi = iMRT \Rightarrow M = \frac{\Pi}{iRT} = \frac{23,14 \text{ atm}}{1(0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(273 + 25\text{K})} = 0,96 \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1} = 0,96 \text{ M}$$

Además, esta propiedad coligativa es la más usada para calcular pesos moleculares porque se produce el mayor cambio de propiedad coligativa por cada mol del soluto y, por lo tanto, es el procedimiento en el que se comete un error menor.

Ejemplo 3

Empleo de la presión osmótica para la determinación de pesos moleculares.

Se prepara una disolución disolviendo 30,0 g de hemoglobina (Hg) en un litro de agua. La presión osmótica de la disolución es de 8,7 mmHg a 25°C. Se pide calcular el peso molecular de la hemoglobina.

Solución: Primero hay que calcular la concentración molar de la disolución de hemoglobina. Hay que prestar especial atención a los cambios de unidades

$$\Pi = MRT \Rightarrow$$

$$M = \frac{\Pi}{RT} = \frac{8,70 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}}{(0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(273 + 25\text{K})} = 4,68 \times 10^{-4} \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1}$$

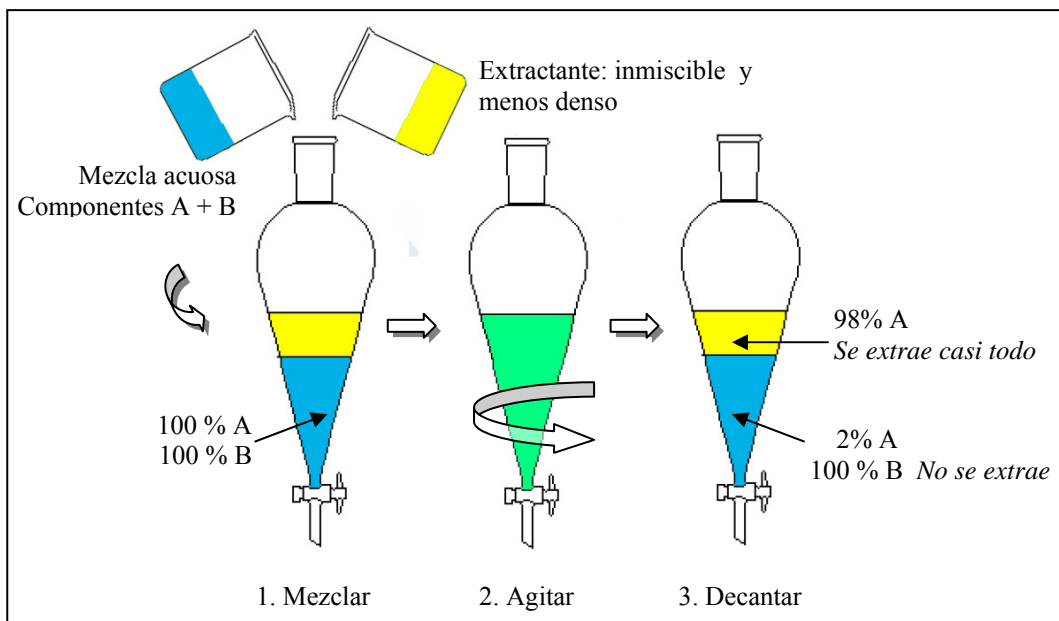
$$\Rightarrow 4,68 \times 10^{-4} \text{ moles de Hg en 1 L}$$

$$\text{moles} = \frac{\text{masa}}{\text{Peso molecular}} \Rightarrow \text{PM} = \frac{\text{masa}}{\text{moles}} = \frac{30 \text{ g}}{4,68 \times 10^{-4} \text{ moles}} = 6,4 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. PROCESOS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

4.1. Definición

La extracción es un proceso por el cual se transfieren o reparten uno o más solutos entre dos fases líquidas de acuerdo con sus solubilidades relativas. Normalmente se suele emplear una fase acuosa y una fase orgánica no miscible denominada extractante, como se ve en la figura adjunta.



Las razones por las que se utiliza una extracción son las siguientes:

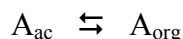
1. Los componentes presentan baja volatilidad y no pueden ser separados por destilación.
2. Los componentes de la mezcla poseen la misma volatilidad.
3. Los componentes son sensibles al aumento de temperatura y se descomponen cuando se calientan.
4. La cantidad de componente que se desea separar es pequeña, sirviendo estos procesos además para concentrar componentes.

No existe ningún extractante universal, los disolventes más utilizados se muestran en la tabla siguiente junto con algunas de sus propiedades:

	Disolvente	Densidad (g mL ⁻¹)	Solubilidad en agua (g / 100 mL)
<i>Disolventes inmiscibles en agua</i>	Acetato de etilo	0,900	8,0
	Ciclohexano	0,779	0,001
	Cloroformo	1,492	0,5
	Diclorometano	1,325	2,0
	Éter dietílico	0,715	6,0
	Hexano	0,659	0,001
	Pentano	0,626	0,036
	Tetracloruro de carbono	1,594	0,025
<i>Disolventes miscibles en agua</i>	Acetona, Acetonitrilo, Ácido acético, Ácido fórmico, t-butanol, Dimetilformamida (DMF), Dimetilsulfóxido (DMSO), Etanol, Metanol, Piridina, i-Propanol, n-Propanol, Tetrahidrofurano (THF)		

4.2. Equilibrio: coeficiente de reparto o constante de distribución

El fundamento termodinámico del proceso, denominado **extracción sencilla o simple**, es el siguiente: Sea un soluto A presente en una disolución acuosa y que se desea extraer mediante un disolvente orgánico no miscible. Este compuesto se repartirá entre los dos disolventes hasta llegar a una situación de equilibrio; el proceso puede representarse a través de la siguiente reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio, para una determinada temperatura, el cociente de actividades es una constante K_D denominada **coeficiente de reparto (K_D)** que depende de la naturaleza del soluto, de la naturaleza de los disolventes y de la temperatura de trabajo.

$$K_D = \frac{(aA)_{org}}{(aA)_{ac}} \approx \frac{[A]_{org}}{[A]_{ac}} \approx \frac{(\text{Solubilidad } A)_{org}}{(\text{Solubilidad } A)_{ac}}$$

Para conocer la fracción α de soluto de concentración inicial c_o que permanece en la fase acuosa y la concentración final c_f tenemos:

$$K_D = \frac{\left(\frac{n_o(1-\alpha)}{V_{\text{org}}}\right)}{\left(\frac{n_o\alpha}{V_{\text{ac}}}\right)} \Rightarrow \alpha = \left(\frac{1}{1+K_D r}\right) \Rightarrow c_f = c_o \frac{1}{1+K_D r}$$

Siendo: n_o el número de moles iniciales de A, V_{ac} el volumen de disolución acuosa que contiene n_o , V_{org} el volumen del disolvente orgánico y r la relación de fases o volúmenes relativos ($V_{\text{org}}/V_{\text{ac}}$).

Ejemplo 4

Se pesan 0,560 g de yodo y se disuelven en 100 mL de agua. Esta disolución se agita con 20 ml de tetracloruro de carbono. El análisis de la fase acuosa muestra que contiene 280 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de yodo. ¿Cuál es el valor de K_D para la distribución de yodo entre el agua y el tetracloruro de carbono?

Solución: Sustituimos en la ecuación las concentraciones en equilibrio

$$K_D = \frac{[I_2]_{\text{org}}}{[I_2]_{\text{ac}}}$$

La cantidad de I_2 que ha pasado a la disolución orgánica será la inicial menos la que queda en disolución acuosa, pero en este caso hay que tener en cuenta que ha cambiado el volumen:

$$[I_2]_{\text{org}} = 0,560 \text{ g} - 0,028 \text{ g} = 0,532 \text{ g}$$

$$K_D = \frac{[I_2]_{\text{org}}}{[I_2]_{\text{ac}}} = \frac{\left[\frac{(0,532/\text{PM})}{20 \times 10^{-3}}\right]}{\left[\frac{(0,028/\text{PM})}{100 \times 10^{-3}}\right]} = \mathbf{95}$$

Como puede observarse, el cálculo se puede hacer en gramos y no en moles ya que los pesos moleculares se anulan; además, no es necesario introducir el volumen de las fases en L ya que, también, el cambio de unidades afecta a los dos cocientes.

Este resultado indica que en la fase orgánica hay 95 veces más yodo que en la acuosa.

Otra magnitud ampliamente utilizada en los cálculos asociados a procesos de extracción es el **factor de recuperación (R)** (expresado en tanto por 1) que se define como:

$$R = \frac{[A]_{\text{eq}}}{[A]_0} = \frac{c_o - c_f}{c_o} = 1 - \frac{c_f}{c_o}$$

Sustituyendo en las expresiones anteriores y reorganizando tenemos:

$$R = 1 - \frac{1}{1 + K_D r}$$

Ejemplo 5

El coeficiente de reparto del sistema agua-cloroformo para el bromo vale 21,5. Calcular la cantidad de bromo que permanece en la fase acuosa, así como el rendimiento de la extracción, expresado en porcentaje, para el siguiente caso: 100 mL de agua que contiene bromo se ponen en contacto con 100 mL de cloroformo.

Solución: En este ejemplo se realiza una única extracción con un volumen V_o igual a V_a . Sustituyendo directamente en la ecuación de la fracción α se tiene:

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + K_D r} \right) \Rightarrow \alpha = \left(\frac{1}{1 + 21,5 \left(\frac{100}{100} \right)} \right) = \mathbf{0,044}$$

$$R = (1 - 0,044) \times 100 = \mathbf{95,6 \%}$$

La mayoría de las veces no es eficaz realizar una única extracción y suele quedar una cantidad considerable de A en la fase acuosa, por eso, una vez alcanzado el equilibrio se separan las fases y se agrega una nueva cantidad de extractante, cuando se ha alcanzado el nuevo equilibrio se separan nuevamente las fases y se agrega nueva cantidad de disolvente orgánico y así sucesivamente. Si este proceso se repita n veces, la fracción o concentración remanente en la disolución o fase acuosa y el factor de recuperación serán respectivamente:

$$\alpha_n = \left(\frac{1}{1 + K_D r} \right)^n \quad c_n = c_o \left(\frac{1}{1 + K_D r} \right)^n \quad R = 1 - \left(\frac{1}{1 + K_D r} \right)^n$$

Así se ve que es más eficaz realizar varias extracciones con volúmenes pequeños de extractante que una sola extracción con un volumen grande. Este proceso se conoce como **extracción múltiple**.

Ejemplo 6

Repetir el cálculo del ejemplo 2 pero efectuando la extracción con 4 porciones del volumen total de cloroformo.

Solución: Ahora se realizan cuatro extracciones con 25 mL cada una. Sustituyendo directamente en la ecuación de la fracción α se tiene:

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + K_D r} \right) \Rightarrow \alpha = \left(\frac{1}{1 + 21,5 \left(\frac{25}{100} \right)} \right)^4 = 6,05 \times 10^{-4}$$

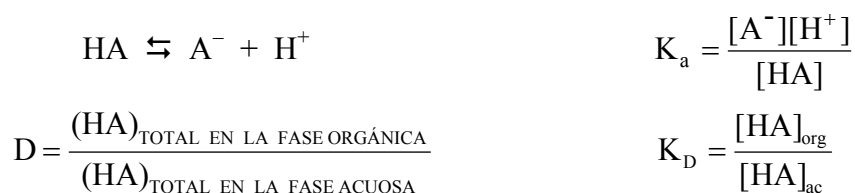
$$R = (1 - 6,05 \times 10^{-4}) \times 100 = \mathbf{99,94\%}$$

Como se ve el rendimiento del proceso ha mejorado al realizar 4 extracciones, aunque el volumen total de disolvente es el mismo en los dos ejemplos.

Como en cualquier equilibrio, la observación de la constante da una idea de lo desplazado que estará el equilibrio. La mayor parte de los compuestos orgánicos presentan coeficientes de reparto con valores mayores de 4, de tal forma que extracciones dobles o triples producen una alta eficacia en la separación de dichos componentes de las fases acuosas. Por otro lado, si el compuesto a extraer es bastante soluble en agua, aunque se realice una extracción múltiple no se va a extraer completamente.

4.3. Influencia del pH: coeficiente de distribución

Si los solutos que se desean extraer poseen propiedades ácido-base, es importante estudiar el efecto del pH en el proceso; en este caso la forma iónica (A^-) y la molecular (HA) se reparten de modo diferente entre las dos fases y el parámetro de extracción que se utiliza es el **coeficiente de distribución (D)**, que depende del medio y de sus condiciones y que considera todas las especies en disolución. Este coeficiente de distribución D se calcula para cada sistema concreto y se usa en lugar del coeficiente de reparto K_D en las ecuaciones de la sección 4.2.



En general, los compuestos iónicos son más solubles en agua que los compuestos covalentes, que son más solubles en disolventes orgánicos. Si se supone que la forma iónica solo está presente en la fase acuosa y que la forma molecular se reparte entre las dos fases, se tiene:

$$D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{([\text{HA}]_{\text{ac}} + [\text{A}^-]_{\text{ac}})}$$

Si $K_D[\text{HA}]_{\text{ac}} = [\text{HA}]_{\text{org}}$ y $[\text{A}^-]_{\text{ac}} = \frac{K_a[\text{HA}]_{\text{ac}}}{[\text{H}^+]}$ sustituyendo y reagrupando:

$$D = \frac{K_D[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

Ejemplo 7

El ácido butanoico tiene un coeficiente de reparto de 3,0 cuando se distribuye entre benceno y agua. Se pide calcular la concentración de equilibrio del ácido en cada fase, cuando se extraen 50 mL de disolución acuosa de ácido butanoico 0,15 M con 25 mL de benceno: a) a pH 5,0 y b) a pH 10,0. Dato $K_a = 1,52 \cdot 10^{-5}$

Solución: En este caso dependiendo del pH, el ácido butanoico estará parcialmente ionizado.



Para hacer los cálculos hay que tener en cuenta el equilibrio de disociación y utilizar el coeficiente de distribución

Para pH = 5,0

$$D = \frac{K_D[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{3(10^{-5})}{1,52 \cdot 10^{-5} + 10^{-5}} = 1,19$$

$$(c_f)_{\text{ac}} = c_o \frac{1}{1 + D_r} = 0,15 \frac{1}{1 + 1,19 \frac{25}{50}} = \mathbf{0,094 \text{ M}}$$

$$(c_f)_{\text{org}} = (c_o - c_f) \frac{V_{\text{ac}}}{V_{\text{org}}} = (0,15 - 0,094) \frac{50}{25} = \mathbf{0,112 \text{ M}}$$

Para pH = 10,00 $D = 1,97 \cdot 10^{-5}$, $(c_f)_{\text{ac}} = \mathbf{0,149 \text{ M}}$ y $(c_f)_{\text{org}} = \mathbf{2,96 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$, es decir, prácticamente todo el ácido permanece en la disolución acuosa debido a que está ionizado en gran medida.

Este proceso se conoce como **extracción en disolventes activos o extracción selectiva** y se utiliza para separar compuestos orgánicos en función de su acidez, de su basicidad o de su neutralidad.

En el procedimiento se transforman secuencialmente los compuestos orgánicos con propiedades ácidas o básicas en sus sales correspondientes haciéndolos reaccionar selectivamente con disoluciones básicas o ácidas, y así estas sales que son solubles en agua e insolubles en disolventes orgánicos se separan secuencialmente del resto de los compuestos orgánicos de partida.

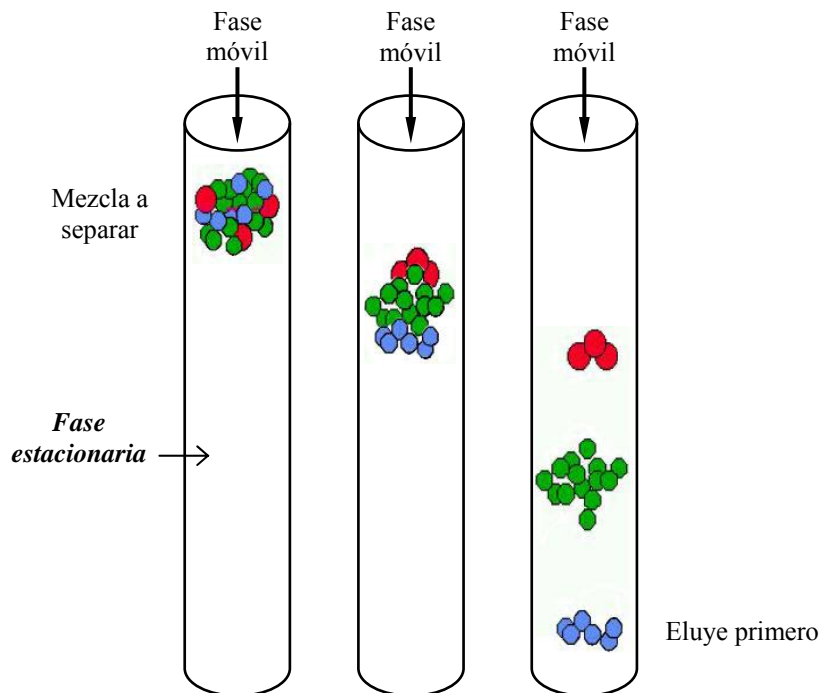
Los compuestos neutros no se ven afectados por los distintos disolventes activos y no se extraen, permaneciendo en la fase de partida. Una vez realizada la separación y extracción de los distintos componentes ácidos o básicos de la mezcla, estos están aislados en las distintas fases acuosas en forma de su sal y se pueden recuperar mediante una reacción ácido – base inversa que transforma la sal en el compuesto orgánico de partida, insoluble en agua.

Una aplicación típica de la extracción líquido-líquido es la separación de parafinas (alcanos) de una mezcla de las mismas con aromáticos, utilizando propano como extractante.

5. PROCESOS SUPERFICIALES SÓLIDO-LÍQUIDO: ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO

5.1. Definición

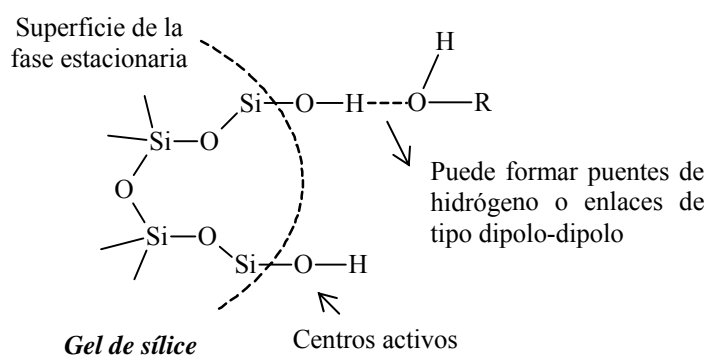
Los procesos superficiales, también, se basan en la separación de los componentes de una mezcla por distribución entre dos fases: una fase móvil, que en este caso es un líquido, y una fase estacionaria que es un sólido finamente dividido con una gran superficie específica. Como se muestra en la figura, la mezcla se deposita sobre la fase estacionaria y la fase móvil atraviesa el sistema desplazando a los componentes de la muestra a distinta velocidad; este fenómeno de migración de los componentes de una mezcla a lo largo de la fase estacionaria recibe el nombre de *elución*.



Si una especie tiene gran afinidad por el adsorbente, pasará muy lentamente mientras que otro componente con menos afinidad lo hará más rápidamente, eluyendo el primero.

Es importante resaltar que son procesos que tienen lugar en la superficie de las partículas de los sólidos.

En la superficie de las partículas de los sólidos existen puntos o lugares donde se produce la interacción con los componentes de la mezcla a separar. En la siguiente figura pueden verse estos *centros activos*:

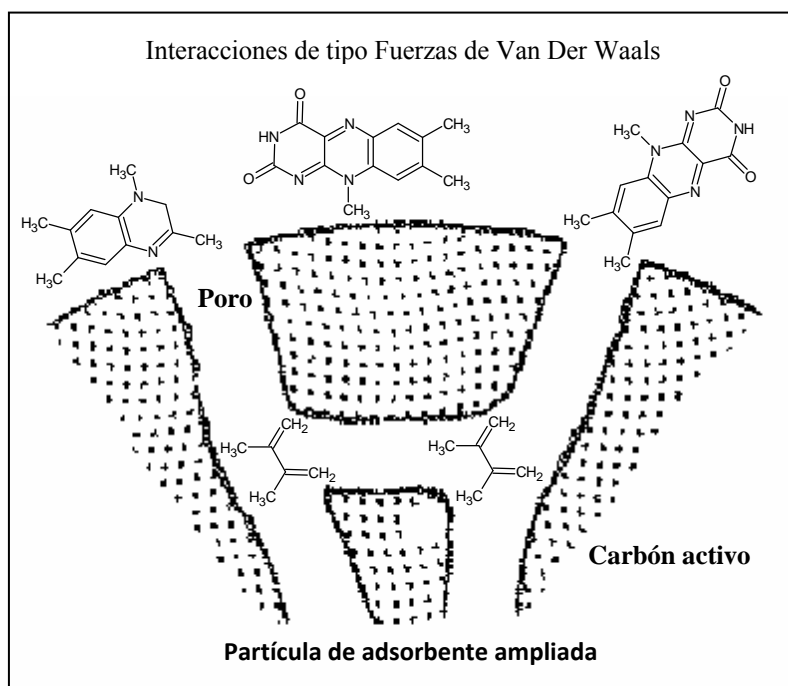


El número de puntos de interacción constituye la *capacidad* de los sólidos y una vez todos los centros activos están ocupados es necesario *regenerar* la fase estacionaria para que vuelva a ser eficaz en el proceso de separación de mezclas.

5.2. Adsorción e intercambio iónico (I.I)

Existen distintos tipos de procesos superficiales sólido-líquido; según el tipo de interacción destacan los dos siguientes:

Adsorción – Las fases estacionarias son sustancias sólidas, químicamente inertes, que tienen la propiedad de adsorber o fijar débilmente en su superficie a una gran cantidad de compuestos. Si los adsorbentes son sólidos polares, los componentes de la mezcla son adsorbidos mediante interacciones secundarias tipo dipolo-dipolo y puente de hidrógeno, y si son apolares las fuerzas implicadas en el proceso son de tipo fuerzas de Van der Waals. Los adsorbentes más utilizados son: carbón activo, gel de sílice (óxido de silicio), alúmina (óxido de aluminio), celulosa, fluorosil (silicato de magnesio) y sulfato de calcio.

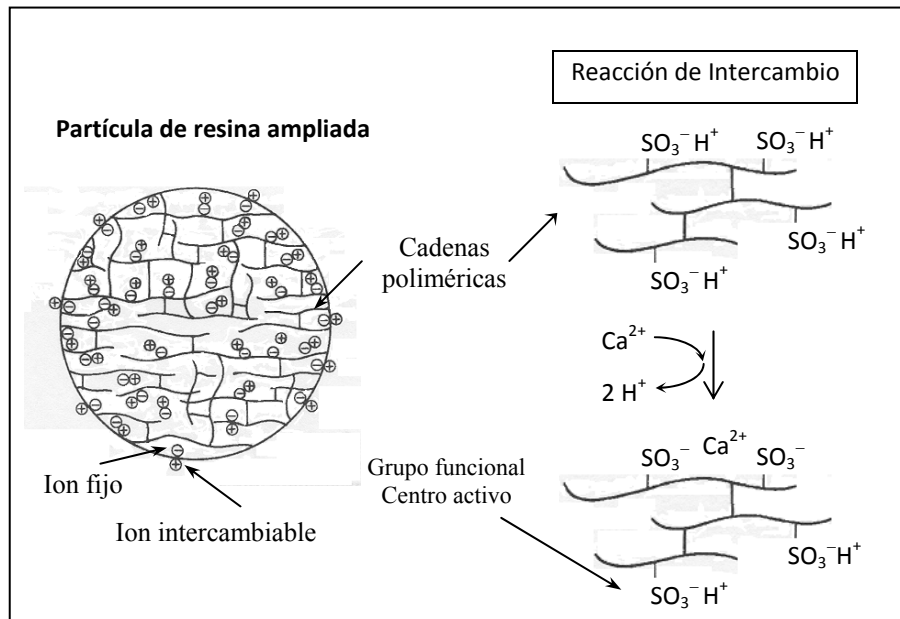


Aplicaciones típicas de la adsorción son la purificación de p-xileno y el tratamiento de aire y aguas potables y residuales para la eliminación de olores, colores y contaminantes.

Intercambio iónico – La fase estacionaria, denominada **cambiator**, es un sólido poroso cuyos puntos activos poseen grupos reactivos cargados. Para equilibrar cargas, estos grupos funcionales están neutralizados por iones lábiles que son fácilmente intercambiables de forma reversible por los iones presentes en la fase móvil. Solo se dan

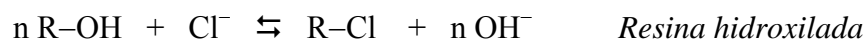
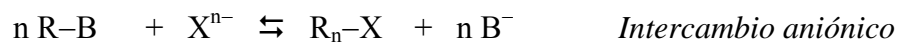
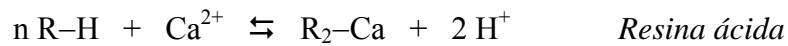
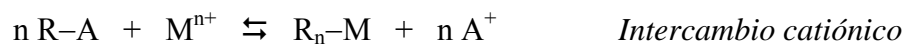
enlaces por cargas y, por lo tanto, solo sirve para separar compuestos cargados, como cationes metálicos o aniones.

Los cambiadores son estructuras tridimensionales. Las más usadas son las zeolitas (aluminosilicatos naturales o sintéticos) y las resinas poliméricas sintéticas, que se comercializan en esferas, como se ve en la figura.



Según el grupo activo, y por lo tanto del tipo de ion que intercambian, las resinas se dividen en catiónicas y aniónicas.

Las reacciones de intercambio pueden escribirse:



Aplicaciones típicas del intercambio iónico son la desmineralización de aguas, entre las que destaca el ablandamiento o eliminación de la dureza del agua, que se define como el contenido en iones Ca^{2+} y Mg^{2+} .

7. EJERCICIOS PROPUESTOS

Presión osmótica

1.- Explique los siguientes hechos:

- a) Un pepinillo colocado en salmuera (agua salada) concentrada se arruga, convirtiéndose en encurtido.
- b) Una pasa (uva seca) se hincha al ponerla en agua.

2.- Calcular la cantidad de glucosa $C_6H_{12}O_6$ que es necesario disolver en un litro de agua para preparar una disolución intravenosa isotónica, sabiendo que la presión osmótica de la sangre es 6,78 atm.

Solución: Considerando una temperatura de 36 °C se necesitan 48,2 g

3.- ¿Qué presión osmótica (en atm) tiene una disolución 0,1 M de $CaCl_2$ que se ha separado de agua pura por medio de una membrana semipermeable a 300 K? Suponga una disociación del 100% para el $CaCl_2$.

Solución: 7,38 atm

4.- Una disolución de tolueno que contiene 2,50 g de un polímero orgánico desconocido en 200 mL de disolución presenta una presión osmótica de 8,76 mmHg a 25 °C. Calcular el peso molecular del polímero.

Solución: 26500 g/mol

5.- Una mezcla de NaCl y sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) con una masa total de 10 g se disuelve en agua suficiente para obtener 200 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución es de 11,21 atm a 25 °C. Calcule el porcentaje en masa de NaCl en la mezcla.

Solución: 20%

6.- ¿Cuál es la presión que es necesario ejercer para impedir el flujo de agua a través de una membrana semipermeable que separa dos disoluciones acuosas de urea de concentraciones 0,075 M y 1,125 M a 15 °C?

Solución: 24,80 atm

Extracción

7.- Se ponen en contacto 50 mL de una disolución de formaldehído en éter con 50 mL de agua. Calcular la fracción de formaldehído que permanece en la fase orgánica, sabiendo que el coeficiente de reparto del formaldehído entre el agua y el éter vale 0,11.

Solución: 90%

8.- Se quiere extraer un contaminante de una muestra de 25 mL de agua con 50 mL de un disolvente orgánico. Se pide calcular el valor mínimo del coeficiente de reparto necesario para obtener un rendimiento superior al 99%.

Solución: 49,5

9.- Un analito A se distribuye entre agua y cloroformo con un coeficiente de reparto de 15. Calcular la cantidad de analito recuperado cuando se extraen 50 mg en 100 mL de agua con las siguientes cantidades de cloroformo: a) Una porción de 50 mL, b) Dos porciones de 25 mL, c) Cinco porciones de 10 mL; d) Justifique los resultados obtenidos.

Solución: a) 46,88 mg; b) 49,31 mg; c) 49,95 mg; d) Consultar teoría.

10.- Calcular el número mínimo de extracciones múltiples necesarias para extraer el 99,9% de ortonitroanilina disuelta en 100 mL de agua con porciones de 10 mL de benceno. El coeficiente de reparto vale 62,5.

Solución: 3,48 \Rightarrow 4 extracciones

11.- Calcular el valor de D de la base p-nitrosodimetilanilina en benceno-agua para: a) pH 5,0 b) pH 13,0 c) Interpretar los resultados.

Datos: $K_D = 51$ y $K_a = 2 \cdot 10^{-10}$

Solución: a) $D = 1,02 \cdot 10^{-3}$ a pH = 5,0 y b) $D = 51$ a pH = 13,0

12.- El coeficiente de reparto del ácido HA entre agua y un disolvente orgánico es $K_D = 31$. La constante de acidez de HA en agua vale $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$. ¿Qué porcentaje de HA se extraerá si se agitan 50 mL de solución acuosa con tres porciones de 5,0 mL del disolvente orgánico a pH = 1,0 y pH = 5,0? Justificar los resultados obtenidos.

Solución: 98,5% a pH = 1,0 y 88,0% a pH = 5