

# LA QUÍMICA COMO HERRAMIENTA PARA LA INTERPRETACIÓN DE LOS FENÓMENOS GEOLÓGICOS

La *Química* es la ciencia que estudia la naturaleza de la materia, sus propiedades, composición y cambios. La *Geología* es la ciencia que realiza crónicas históricas de la evolución de la Tierra, por esto, los descubrimientos de los elementos químicos y el desarrollo de métodos sensibles y precisos para el análisis de rocas y minerales, estableció a la química como aliado integral de las Ciencias de la Tierra. De tal modo que en tiempos recientes surge la Geoquímica que se distingue por su objeto de estudio y los métodos empleados de la química.

El desarrollo de análisis químicos durante el siglo XVIII desencadenó el descubrimiento de 46 elementos químicos, entre 1720 y 1850. Posteriormente con el invento del espectrógrafo 30 elementos fueron agregados a los ya conocidos. Los elementos transuránicos y otros elementos radioactivos fueron descubiertos en el siglo XX. En 1869, Dimitri I. Mendeléyev y Julius L. Meyer agruparon los elementos según la similitud de sus propiedades químicas. La tabla periódica relaciona la estructura interna de los átomos con sus propiedades físicas y químicas.

El término *Geoquímica* fue usado por primera vez en 1838 por Christian F. Schönbein, quien fuera profesor de la Universidad de Basel en Suiza. Frank W. Clarke comenzó la tradición del análisis de rocas y minerales que fueron el sustento de las investigaciones geológicas en el mundo. Muchos fueron los científicos en diferentes lugares que continuaron con esta línea.

La Geoquímica se plantea, entre otros propósitos, conocer la distribución de los elementos en la tierra y en el sistema solar, como así también descubrir las causas de la distribución y composición química de los materiales terrestres y extraterrestres. Por tal motivo comenzamos este libro intentando tomar contacto con las teorías actuales que hablan del origen de los materiales y la energía que forman la tierra y permiten su evolución.

De este modo, el estudio de evidencias científicas nos permitirán transformar en entendimiento algunas especulaciones de otros tiempos para nosotros y de tiempos actuales para otros.

## El tiempo en geología

Todos los cambios que ha sufrido el universo en general y nuestro planeta en particular, han ocurrido a lo largo de un período de tiempo que nos cuesta dimensionar. Debemos entonces introducirnos primero en un concepto de tiempo diferente al que manejamos en nuestra escala humana: el concepto de tiempo en Geología, quizás una de las mayores contribuciones intelectuales de las Ciencias Geológicas al pensamiento científico.

El pensamiento filosófico y científico estuvo adormecido por mucho tiempo con la creencia de una Tierra no más antigua de unos pocos miles de años, formada casi instantáneamente por cambios violentos, diferentes a los que se pudieran suceder en nuestros días. Era inimaginable pensar que en ese breve lapso de tiempo, la lluvia, el oleaje del océano y los movimientos imperceptibles de la corteza, pudieran haber desempeñado un papel significativo en la formación de la superficie terrestre. Esta concepción fue sostenida por la escuela del **catastrofismo** que tenía como base dos dogmas principales:

- La creencia general de la intervención de Dios en la historia, por lo que incluyó sucesos naturales y sobrenaturales.
- La proposición de que la historia de la Tierra consistía en una serie de grandes catástrofes consideradas de origen divino de acuerdo con el primer dogma.

La hipótesis del catastrofismo se sostuvo hasta el siglo XVIII. En 1788, el naturalista escocés James Hutton (1726-1797), publicó su libro *Teoría de la Tierra*, donde estableció un concepto nuevo y revolucionario: el uniformismo. El principio del uniformismo no sólo causó un golpe a las viejas concepciones acerca del origen de la tierra, sino también constituyó un aporte trascendental al pensamiento científico en general: un nuevo concepto del tiempo.

El significado original del uniformismo sólo puede ser entendido en el contexto filosófico bajo el cual fue concebido y abarcó dos proposiciones contradictorias al catastrofismo:

- La historia de la tierra puede explicarse en función de fuerzas naturales que se observan aún en la actualidad.
- La historia de la tierra ha estado regida por un desarrollo prolongado y gradual, que actualmente llamaríamos evolución.

A partir de estos nuevos conceptos, se intentaron aplicar diferentes métodos para medir la edad de la tierra. Un método que se ensayó fue el de medir la velocidad a la que se depositaba un sedimento, arrojando edades tan diferentes que oscilaban entre 3 y 1.500 millones de años. Otro método consistió en valorar la velocidad de

acumulación de la sal en los océanos, a partir de lo que se consideró la edad de la Tierra en 1000 millones de años. Sin embargo, no fue sino hasta el descubrimiento de la radioactividad que pudieron medirse con relativa exactitud la edad de las rocas. En 1896, se reveló claramente que el uranio y otras sustancias radiactivas liberan grandes cantidades de energía y que lo habían venido haciendo durante mucho tiempo. Con el perfeccionamiento de métodos de datación radiométrica, que se intentaron por primera vez en 1905, los geólogos y geoquímicos pudieron asignar fechas exactas y específicas a acontecimientos de la historia de la Tierra. Hoy se acepta como probable una edad para el planeta de 4,7 mil millones de años.

A partir de la nueva concepción del tiempo, consideraciones de índole astronómica originaron otras especulaciones: ¿De dónde había venido toda la energía vertida por el Sol? No podía haber provenido de las fuentes usuales en la tierra. Fueron muchos los avances y retrocesos, pero investigaciones astronómicas develaron que el universo está en expansión y que ésta constituye el resultado de una explosión en sus comienzos.

Se sabe hoy que **hace aproximadamente quince mil millones de años**, sucedió la **Gran Explosión, el Big Bang**, el acontecimiento que inició nuestro universo. Por qué sucedió es el mayor misterio que conocemos. Lo que es claro es que sucedió.

## **Origen del universo y los elementos químicos**

La pregunta que vamos a intentar responder es: ¿de dónde proviene la materia y la energía que forman y sostienen todo lo que nos rodea y a nosotros mismos?

El universo comenzó con la explosión cósmica, una expansión que aún continúa. El universo entero, materia, energía y espacio que llenan, ocupaba un volumen muy pequeño. Por definición nada conocido o aun por conocer "estuvo" nunca fuera. La radiación del "huevo cósmico" fue desplazándose del espectro: de los rayos X a la luz ultravioleta, pasó luego por los colores del arco iris, llegó al infrarrojo y a las regiones de ondas de radio. Los restos de esta bola de fuego, la radiación cósmica de fondo que emana de todas las partes del cielo, pueden detectarse hoy en día mediante radiotelescopios. La forma en que el orden actual del mundo surgió del caos original se comprende a grandes rasgos, a partir de algunos descubrimientos en cosmología, astrofísica, geología y biología.

El universo en su comienzo estaba lleno de radiación y materia, hidrógeno y helio, formado a partir de las partículas elementales. Luego empezaron a crecer pequeñas bolsas de gas, colonias de grandes cosas que se movían, girando lentamente, cada vez más brillantes con cien mil millones de puntos brillantes. Hoy las llamamos galaxias.

Esta materia empaquetada densamente, atraía hacia ella cantidades del gas cercano. Estas nubes de gas y polvo entraron en contacto formando nuevas estrellas cuya evolución dependió de su masa y de H/He, relación que depende de la nube de gas a partir de la cual es formada. La evolución de las estrellas se describe específicamente por su luminosidad y la temperatura de superficie. La luminosidad es proporcional a su masa y la temperatura de superficie es un indicador de su volumen. Cuando la nube interestelar se contrae su temperatura se incrementa y comienza la radiación de energía. Cuando la temperatura en el corazón de la nube de gas se acerca a 20 millones de grados K, la producción de energía por fusión de hidrógeno es posible y la estrella nace.

Los átomos de H presentes en el interior de la estrella son el combustible que alimenta la fusión para generar átomos de He: 4 núcleos de H se combinan para formar un núcleo de He, con la emisión simultánea de un fotón de rayos gamma. Por fusiones sucesivas se generan gran parte de los elementos químicos que conocemos. Este proceso no se repite en forma idéntica porque cada etapa sucesiva de fusión se inicia con átomos más pesados y requiere, en consecuencia, de temperaturas cada vez más altas para ponerse en marcha. Cuánto tiempo dura cada fase sucesiva y qué elementos atómicos puede sintetizar la estrella depende de su masa. Para estrellas comparables al sol, que son la mayoría, las reacciones de fusión nuclear comienzan con el hidrógeno que se transforma en helio. Luego el helio se convierte en carbono y éste, después, en oxígeno. En ese momento, el combustible se acaba y la estrella tiene una muerte relajada: pasa por una fase de gigante roja y después se convierte en una enana blanca, con un núcleo de carbono y oxígeno que se apaga lentamente por un proceso de enfriamiento por radiación térmica. Las enanas blancas tienen temperaturas de alrededor de un millón de grados y una masa menor o igual a 1,4 la masa del sol.

Las estrellas muy masivas, por lo menos 8 veces la masa del sol, concluyen su vida en forma más drástica. Tienen suficiente combustible para que las fusiones nucleares puedan generar átomos de neón, magnesio, silicio, azufre, argón, calcio, titanio y hierro. Cuando la estrella llega a un núcleo formado casi exclusivamente por átomos de hierro, están dadas las condiciones para que se produzca una supernova.

“Algo de nosotros reconoce el cosmos como su hogar. Estamos hechos de cenizas de estrellas. Nuestro origen y evolución estuvieron ligados a distantes acontecimientos cósmicos. La exploración del cosmos es un viaje para descubrirnos.

Como ya sabían los antiguos creadores de mitos, somos hijos tanto del cielo como de la tierra. En nuestra existencia sobre este planeta hemos acumulado un peligroso equipaje que plantea algunas dudas sobre nuestra supervivencia. Pero

también hemos adquirido compasión para con los demás, amor hacia nuestros hijos y hacia los hijos de nuestros hijos, el deseo de aprender de la historia, y una inteligencia apasionada y de altos vuelos: herramientas evidentes para que continuemos sobreviviendo y prosperando. No sabemos qué aspectos de nuestra naturaleza predominarán, especialmente cuando nuestra visión y nuestra comprensión de las perspectivas están limitadas exclusivamente a la Tierra o lo que es peor a una pequeña parte de ella". Carl Sagan.

## **La historia de la tierra en clave química**

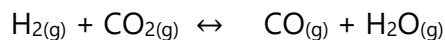
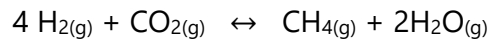
La historia de la Tierra, puede decirse, comenzó hace más de 4600 millones de años. Por razones aún no totalmente explicadas, una nube de partículas moleculares – mayormente hidrógeno – rotando a través de la galaxia, comenzó a contraerse, y a rotar con mayor velocidad. Debido al aumento de la energía gravitacional, la contracción se aceleró y se generaron masivas cantidades de calor. Inicialmente, el calor fue radiado hacia el espacio exterior, pero eventualmente quedó atrapado dentro de los confines del cuerpo central, y su núcleo se tornó extremadamente denso y caliente. El hidrógeno en las zonas más calientes comenzó a ionizarse. Los núcleos de hidrógeno fueron el combustible para reacciones de fusión termonuclear, que mantuvieron la temperatura interior por encima de 1.000.000 de grados Celsius.

La esfera luminosa de gas formada pudo ser una estrella más, pero... resultó ser nada menos que el sol. El núcleo de materia rotante que se había contraído para formarlo dejó en su periferia materia que tomó la forma de un disco, conocido como nebulosa solar. Cuando las partículas más remotas de la nebulosa se enfriaron, los gases de esa parte del sistema solar comenzaron a interactuar para formar compuestos. Algunos átomos y moléculas condensaron para formar más partículas. Las colisiones entre estas, con el tiempo, las convirtieron en cuerpos sólidos conocidos como planetesimales. Luego, por otras coalescencias, los pequeños planetesimales, ahora planetas, crecieron y pudieron retener una atmósfera. Ocurrieron reacciones dentro y entre la atmósfera y las fases sólida/ líquida de los jóvenes planetas. Los elementos presentes, y las cambiantes afinidades entre ellos a medida que el sistema se enfrió, determinaron las especies moleculares creadas. Uno de estos planetas era la Tierra.

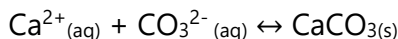
En el primer período de vida de la tierra, los materiales sólidos presentes en el núcleo eran hierro y aleaciones de hierro, y el manto y la corteza estaban formados en gran parte por óxidos y silicatos de metales. Los gases en esta atmósfera primitiva eran hidrógeno, nitrógeno, monóxido y dióxido de carbono. Con el tiempo, gran-

des cantidades de atmósfera se perdieron en el espacio, mientras que el continuo vulcanismo traía otros gases a la superficie, donde las reacciones formaban nuevas especies gaseosas. El oxígeno era abundante, pero no estaba presente en forma libre: estaba enteramente presente en forma combinada, asociado con metales, o en la atmósfera como dióxido de carbono.

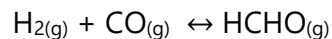
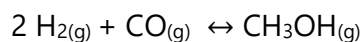
Muy temprano en la historia de la Tierra se formó agua, probablemente por las siguientes reacciones:



Para que pudieran ocurrir estas dos reacciones, requirieron la presencia de catalizadores, que estaban disponibles en forma de óxidos metálicos sobre la superficie. El agua que constituía los primeros mares debió haber sido ácida: en parte por el dióxido de carbono disuelto, como por el ácido clorhídrico y las especies de azufre que se encontraban como trazas en esa atmósfera temprana. Los ácidos, suficientemente concentrados para generar un medio acuoso de pH cercano a 2, y las temperaturas cálidas de los primeros océanos, fueron suficientes para producir una significativa disolución de los componentes asociados a las rocas. La disolución de éstas involucró procesos de neutralización, y el pH de los mares subió a un valor próximo a 8, similar el de los actuales océanos. Al mismo tiempo, la concentración de los metales en el agua aumentó, a veces excediendo el producto de solubilidad de ciertas sales. En algunos casos, la presencia de carbonatos disueltos llevó a la formación de depósitos sedimentarios de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y otros minerales carbonatados:

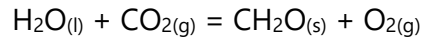


La química de los océanos también fue afectada por el continuo aporte de gases subterráneos y erupciones volcánicas. Debido a la ausencia de oxígeno libre en la atmósfera, no se podía formar ozono. La atmósfera era entonces transparente al flujo de radiación solar, incluso a la luz ultravioleta (UV). Esta radiación altamente energética y la presencia de catalizadores hicieron posible la síntesis de compuestos orgánicos simples, como metanol y formaldehído:



y muchas otras especies, incluyendo HCN,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Algunas moléculas pequeñas continuaban reaccionando para producir compuestos más complejos, incluyendo aminoácidos y péptidos simples. Formas muy primitivas de vida se desarrollaron hace unos 4000 millones de años. Las primeras células utilizaron moléculas inorgánicas simples como material de partida para su síntesis, viviendo en un ambiente

exento de oxígeno libre. Con el incremento de la complejidad de los organismos (hace 3500 millones de años) algunas células desarrollaron la capacidad de producir reacciones de fotosíntesis, que liberaban oxígeno en la atmósfera:



Al principio, el oxígeno libre era transformado apenas se formaba, por reacciones con materiales terrestres. Sin embargo, cuando aumentó la presencia de las plantas acuáticas, el oxígeno libre comenzó a aparecer y, 2000 millones de años atrás, el ambiente de la Tierra era esencialmente oxidante y el dióxido de carbono comenzó a ser un gas minoritario en la atmósfera. El oxígeno libre llevó a la síntesis de ozono, que actuó parcialmente como barrera para que la radiación solar altamente energética alcanzara la superficie de la Tierra. Esto abrió la posibilidad de que emergiera la vida terrestre. Fue el desarrollo de vida y una atmósfera oxidante lo que dominó el cambio entre el ambiente primitivo y el actual, y en los pasados 1000 millones de años muchas características de la composición de la Tierra han permanecido relativamente constantes. No obstante, los procesos geológicos y la vida no han permanecido estáticos durante este período. Al contrario, la Tierra sigue siendo un sistema dinámico, donde procesos tales como vulcanismo, movimiento de placas tectónicas, meteorización, erosión, sedimentación y la continua evolución de la vida interactúan para dar lugar al ambiente en el que ahora vivimos. (*adaptado de Van Loon y Duffy, 2000. Environmental Chemistry: a global perspective. Oxford University Press*).

## El calendario cósmico

Resulta difícil imaginar los inmensos intervalos de tiempo durante los cuales se han producido los fenómenos evolutivos desde el Big Bang, es decir, quince mil millones de años atrás. El astrónomo y astrofísico Carl Sagan (1934-1996) desarrolló un "calendario cósmico", en el que representó los 15 mil millones de años estimados de vida del universo, tal y como se tienen evidencias hasta el momento, dentro del período de un solo año.

"Para expresar la cronología cósmica se comprimen los quince mil millones de años de vida que se asignan al universo (o por lo menos, a su conformación actual desde que acaeciera el Big Bang) al intervalo de un solo año. Si hacemos tal cosa, cada mil millones de años de la historia terrestre equivaldrían a unos veinticuatro días de este hipotético año cósmico, y un segundo del mismo correspondería a 475 revoluciones efectivas de la Tierra alrededor del Sol."

La cronología cósmica de Carl Sagan está dividida en tres partes principales: una lista de grandes eventos sucedidos antes del mes de Diciembre; un calendario para eventos ocurridos durante Diciembre; y una lista detallada para la tarde del 31 de Diciembre.

## **Calendario Cósmico (de Los Dragones del Edén - Carl Sagan)**

### **Fechas anteriores a diciembre**

Big Bang	Enero 1
Origen de la Vía Láctea	Mayo 1
Origen del Sistema Solar	Septiembre 9
Formación de la Tierra	Septiembre 14
Origen de la vida en la Tierra	Septiembre 25
Formación de las rocas más antiguas de la Tierra	Octubre 2
Fecha de los fósiles mas antiguos (bacterias y algas azul-verdosas)	Octubre 9
Diferenciación sexual en los microorganismos	Noviembre 1
Fósiles mas antiguos de plantas fotosintéticas	Noviembre 12
Eucarióticos (Primeras células con núcleos)	Noviembre 15



## Diciembre

Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
	1 La atmósfera oxidante comienza a desarrollarse en la Tierra.	2	3	4	5 Vulcanismo extenso y formación de canales en Marte.	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16 Aparición de los primeros gusanos.	17 Termina el Precámbrico. Comienza la era Paleozoica y el período Cámbrico. Los invertebrados florecen.	18 Primer plancton oceánico. Trilobites florecen	19 Periodo Ordovícico. Primeros peces y vertebrados	20 Periodo Silúrico. Primeras plantas vasculares. Las plantas comienzan la colonización de la Tierra.
21 Periodo Devónico. Primeros insectos. Los animales comienzan la colonización de la Tierra.	22 Aparición de los primeros anfibios e insectos.	23 Periodo Carbonífero. Primeros árboles. Primeros reptiles.	24 Periodo Pérmico. Primeros dinosaurios.	25 Termina la era Paleozoica. Comienza la Era Mesozoica.	26 Periodo Triásico. Primeros mamíferos.	27 Periodo Jurásico. Primeros pájaros.
28 Periodo Cretácico. Primeras flores. Extinción de los dinosaurios.	29 Termina la era Mesozoica. Comienza la era Cenozoica y el periodo Terciario. Primeros cetáceos y primates.	30 Primeras evoluciones del lóbulo frontal en los cerebros primates. Primeros homínido. Los mamíferos gigantes florecen.	31 Fin del Plioceno. Periodo Cuaternario (Pleistoceno y Holoceno). Primeros humanos			

## 31 de diciembre

Origen del <i>Proconsul</i> y <i>Ramapithecus</i> , probables ancestros de los simios y el hombre	1:30 p.m.
Primeros humanos	10:30 p.m.
Uso de herramientas de piedra	11:00 p.m.
Domesticación del fuego por el hombre de Pekín	11:46 p.m.
Comienza el más reciente período glacial	11:56 p.m.
Primeros marineros en Australia	11:58 p.m.
Pintura en cavernas en Europa	11:59 p.m.
Invenición de la agricultura	11:59:20 p.m.
Civilización Neolítica; primeras ciudades	11:59:35 p.m.
Primeras dinastías en Sumeria y Egipto: desarrollo de la Astronomía	11:59:50 p.m.
Invenición del alfabeto; Imperio Akadiano	11:59:51 p.m.
Código de Hamurabi en Babilonia: Reino medio en Egipto	11:59:52 p.m.
Metalurgia en Bronce; Cultura Micénica; Guerra de Troya; Cultura Olmeca; Invenición de la brújula	11:59:53 p.m.
Metalurgia en Hierro; Primer imperio asirio; Reinado de Israel; Fundación de Cartago por los fenicios	11:59:54 p.m.
Dinastía Chin: Pericles: Nacimiento del Buda. La atenas de Pericles	11:59:55 p.m.
Geometría Euclidiana; Física de Arquímedes; astronomía Ptolemaica; Imperio Romano; Nacimiento de Cristo	11:59:56 p.m.
La aritmética india introduce el cero y los decimales; Caída de Roma.	11:59:57 p.m.
Civilización Maya; Dinastía Sung ; Imperio Bizantino; Invasión Mongol; Cruzadas	11:59:58 p.m.
Renacimiento en Europa; Viajes de descubrimiento desde Europa y China; Emergencia del método empírico en la ciencia.	11:59:59 p.m.
Amplio desarrollo de la ciencia y tecnología. Universalización de la cultura. Adquisición de los medios de autodestrucción de la especie humana primeros pasos hacia el espacio exterior y búsqueda de inteligencia extraterrestre.	Primer segundo del nuevo año

“...a pesar del intervalo insignificante que nos corresponde en la tabulación cósmica del tiempo, es obvio que lo que va a ocurrir en la Tierra y en su entorno al iniciarse el segundo año cósmico, dependerá en buena medida del nivel que

alcance la ciencia y de la sensibilidad del género humano en su más prístina manifestación....." Carl Sagan.



# ESTEQUIOMETRÍA

## Consideraciones generales

Antoine Lavoisier (1743-1794) nació en París. Sus primeros pasos se dirigieron al mundo del derecho, pero al escuchar unas conferencias del astrónomo Lacaille, desarrolló un entusiasmo por la ciencia. Su primer interés se centró en la geología y realizó un trabajo loable en ese campo, pero pronto se dedicó a la química, lo que se convirtió en la pasión de su vida. Se lo considera el fundador de la química moderna. Fue quien llevó a cabo los primeros experimentos químicos realmente cuantitativos. Entre otros estudios, investigó la composición del agua y denominó a sus componentes oxígeno e hidrógeno. También demostró que en una reacción química la masa total de todas las sustancias presentes después de la reacción, es igual a la masa total antes de la reacción. Dicho de otra manera, la masa total de los reactivos es igual a la masa total de los productos. Estos experimentos proporcionaron pruebas que dieron origen a la **ley de la conservación de la materia**, que constituye una de las leyes fundamentales de la química.

En 1789 Lavoisier publicó un libro de texto de química en el cual escribió:

"Podemos establecer como un incontestable axioma que, en todas las operaciones del arte y la naturaleza, nada es creado; una cantidad igual de materia existe tanto antes como después del experimento." (Traité élémentaire de chimie. Paris, 1789).

Hoy esta ley se pronuncia de forma más cauta:

*"No hay ningún cambio de masa detectable en una reacción química".*

Si bien más adelante se discutirá las relaciones entre masa y energía, se puede decir que cuando un objeto pierde energía también pierde masa y cuando gana energía gana masa. Una reacción química se produce con transferencia de energía y esto implica que hay cambios de masa, sin embargo, estos cambios de masa son demasiado pequeños para ser *detectados*. En el caso de las reacciones nucleares, por ejemplo las que ocurren en un reactor nuclear o en las explosiones de bombas

atómicas, el cambio de energía es muy grande y son reacciones para las que los cambios de masa son detectables.

Desde la teoría atómica podemos entender que exista esta ley dado que, durante una reacción química, los átomos no se crean ni se destruyen. Aún cuando la materia se conserva, puede cambiar de una forma a otra mediante un reordenamiento de los átomos.

La ley de conservación de masas sirve como base para tratar muchos problemas prácticos en los que se hacen relaciones cuantitativas entre sustancias que sufren cambios químicos. El cálculo de estas relaciones cuantitativas es conocido como estequiometría, una palabra que deriva del griego (stoicheion : "elemento" y metron: "medida").

Los principios de estos cálculos son relativamente sencillos y sólo requieren de un poco de entrenamiento para adquirir el criterio adecuado y la experiencia necesaria para enfrentar diferentes situaciones. Para ello es necesario manejar con facilidad todos los conceptos correspondientes a ecuaciones químicas, pesos atómicos y moleculares, mol, generalidades de tabla periódica, como obtener información cuantitativa a partir de ecuaciones balanceadas y concepto de reactivo limitante.

**Resumiendo:** la ley de conservación de masas establece que no hay cambios detectables de masa en una reacción química. Esto significa que el mismo número de átomos de cada tipo están presentes antes y después de una reacción. Una ecuación balanceada muestra igual número de átomos de cada elemento a cada lado de la ecuación, lo que concuerda con la ley de conservación de la masa. Para balancear una ecuación, se pone delante de cada especie química un número llamado **coeficiente estequiométrico** que indica la proporción de cada especie involucrada (se puede considerar como el número de moléculas/átomos/iones o moles, es decir la cantidad de materia que se consume o se forma).

Cuando los reactivos de una reacción están en cantidades proporcionales a su coeficiente estequiométricos se dice:

- La mezcla es estequiométrica;
- Los reactivos están en proporciones estequiométricas;
- La reacción tiene lugar en condiciones estequiométricas;

En estas condiciones, *solo si la reacción es completa*, se consumirán todos los reactivos dando las cantidades estequiométricas de productos correspondientes,

Mucha información cuantitativa puede obtenerse desde las fórmulas químicas y las ecuaciones mediante el uso de los pesos atómicos. Los pesos atómicos de un elemento (masa atómica promedio) pueden ser calculados desde las abundancias relativas de los isótopos de cada elemento y sus masas. Para expresar masas atómicas y masas moleculares se utiliza la Unidad de masa atómica o **uma**, que es la

más pequeña unidad de masa usada. Equivale a una doceava parte de la masa del núcleo del isótopo más abundante del carbono: el  $^{12}\text{C}$ . La **uma** es aproximadamente equivalente a la masa de un protón (o un átomo de hidrógeno).

El peso fórmula de un compuesto es igual a la suma de los pesos atómicos de los átomos en su fórmula. Si se trata de una molécula, se define el peso molecular como la suma de los pesos atómicos de los átomos de la molécula. Como se trata de la masa de una molécula, al determinarse su valor a partir de la MASA ATÓMICA RELATIVA de los elementos, se está comparando la masa de una molécula con la u.m.a. No podemos pesar la masa de una molécula individualmente.

El concepto de **mol** es muy importante en química y puede ser usado para calcular cantidades relativas de reactivos y productos involucrados en las reacciones químicas. Un mol de cualquier sustancia es el número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ ) de unidades fórmula de tal sustancia. La masa de un mol de átomos, moléculas, o iones, es el peso fórmula de tal material expresado en gramos. Por ejemplo, **una sola** molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  pesa **18 uma**; **un mol** de  $\text{H}_2\text{O}$  pesa **18 g**.

Los coeficientes en una ecuación balanceada dan los números relativos de moles de estas sustancias.

La fórmula empírica de una sustancia puede determinarse desde su composición porcentual calculando el número relativo de moles de cada átomo en 100 g de la sustancia. Si la sustancia es de naturaleza molecular, su fórmula molecular puede ser determinada desde la fórmula empírica, si se conoce el peso molecular.

Cuando una reacción se detiene porque se acaba uno de los reactivos, ese reactivo se considera el limitante de la reacción. Esta se detiene, limitando la cantidad de producto formado y quedando exceso de otro/s reactivo/s.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. Explique que indican las siguientes afirmaciones:

- a) El peso atómico relativo del sodio es 23.
- b) Un átomo gramo de hierro pesa 55,8 g.
- c) El peso molecular relativo del  $\text{CO}_2$  es 44.

2. Un recipiente contiene 2,5 moles de amoníaco en CNPT ( $0^\circ\text{C}$ , 1 atm). Calcule:

- a) Masa de amoníaco.
- b) Número de moléculas.
- c) Volumen del recipiente.
- d) Número de átomos gramo de nitrógeno y de hidrógeno presente.
- e) Número de átomos de nitrógeno y de hidrógeno.
- f) Masa de nitrógeno y de hidrógeno contenidos en el recipiente.

3. Calcule cuántos átomos de hidrógeno hay en:

- a) Un moles de sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )
- b) Dos moles de ácido sulfúrico.
- c) 120 L de amoníaco medidos en CNPT.
- d) 3 moles de hidrógeno.

4. Indique si las siguientes afirmaciones son o no correctas. JSR

- a) 10 g de hidrógeno y 10 g de oxígeno contienen igual número de átomos.
- b) El número de átomos que hay en 10 g de nitrógeno es igual al número de átomos que hay en 5 g de nitrógeno.
- c) Una molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  pesa 34 g.
- d) El número de moléculas que hay en 71 g de cloro es igual al número de moléculas que hay en 22,4L de este gas medidos en CNPT.
- e) En un mol de  $\text{CO}_2$  hay  $2 \times 6,02 \cdot 10^{23}$  átomos de oxígeno.
- f) 1 mol de oxígeno pesa igual que 1 mol de hidrógeno
- g) 1 átomo-gramo de azufre, contiene el mismo número de átomos que un átomo gramo de hierro.

5. Calcule los pesos fórmula (o moleculares) de los siguientes compuestos:

- |  |                                      |   |
|--|--------------------------------------|---|
| <b>a)</b> $\text{SO}_2$ .                | <b>b)</b> $\text{C}_3\text{H}_8$ .   | <b>c)</b> $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .   |
| <b>d)</b> $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . | <b>e)</b> $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . | <b>f)</b> $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ . <b>g)</b> Vitamina C (ácido ascórbico), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . |



**6.** Balancee las siguientes ecuaciones y clasifique cada una según sean de combustión, neutralización o precipitación:

- a)  $\text{Ba(OH)}_2(\text{s}) + \text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{BaCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- b)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- c)  $\text{CaCl}_2(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{ac}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{NaCl}(\text{ac})$
- d)  $\text{CH}_3\text{SH}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$

**7.** A partir de la siguiente lista de sustancias utilizadas como reactivos:

$\text{BaCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{K}$ ; escriba al menos una ecuación balanceada para cada uno de los siguientes tipos:

- a) una reacción de combustión.
- b) la formación de  $\text{PbCrO}_4$  insoluble (sólido) desde solución.
- c) la formación de hidrógeno gas.
- d) la neutralización de ácido sulfúrico.
- e) disolución de  $\text{Ca(OH)}_2$  sólido frente a otro reactivo.
- f) la formación de  $\text{BaSO}_4$  insoluble desde solución.

**8.** El elemento magnesio presenta tres isótopos naturales:  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  y  $^{26}\text{Mg}$ . Estos isótopos tienen masas de 23,9924, 24,9938, y 25,9898 uma, respectivamente; y abundancias naturales de 78,6; 10,1 y 11,3%, respectivamente. Desde estos datos calcule el peso atómico promedio del magnesio.

**9.** El elemento plata presenta naturalmente dos isótopos,  $\text{Ag}$ , con masa atómica de 106,905 uma y  $\text{Ag}$ , con masa atómica de 108,905 uma. El peso atómico que se informa en la Tabla Periódica es de 107,870 uma. Con esta información determine la abundancia natural porcentual de cada isótopo.

**10.**

- a) ¿Cuál es la masa de un mol de nitrato de calcio?
- b) ¿Cuántos moles de nitrato de calcio hay en 2,50 g de esta sustancia?
- c) ¿Cuál es la masa en gramos de 0,325 moles de nitrato de calcio?
- d) ¿Cuántos iones  $\text{Ca}^{+2}$  hay en 8,73 g de nitrato de calcio?

**11.** Calcule la masa en gramos de:

- a) 0,0085 moles de etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .
- b)  $3,58 \times 10^{22}$  átomos de argón,  $\text{Ar}$ .
- c)  $1,50 \times 10^{22}$  moléculas de cafeína,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ .
- d) 0,0590 moles de aspirina,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ .

**12.** Calcule el número de moléculas presentes en:

- a) 0,500 moles de  $\text{CO}_2$ .
- b) Una tableta de 500 mg de vitamina C,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

- c) Una pastilla que contiene 500 mg de aspirina,  $C_9H_8O_4$ .  
d) Un copo de nieve promedio que contiene  $5 \times 10^{-5}$  g de agua.

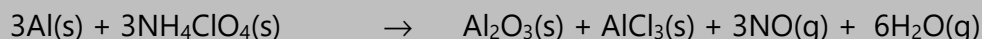
**13.** Se requiere absorber alrededor de 25  $\mu\text{g}$  de tetrahidrocanabinol, THC, el ingrediente activo en la marihuana, para producir intoxicación al fumarla. La fórmula molecular del THC es  $C_{21}H_{30}O_2$ .

- a) ¿Cuántas moléculas representan 25  $\mu\text{g}$ ?      b) ¿Cuántos moles?

**14.** Calcule el porcentaje en peso de cada uno de los elementos en los siguientes compuestos:

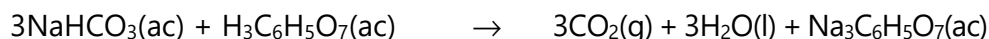
- a)  $\text{NO}_2$ .    b)  $\text{SiF}_4$ .    c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .    d)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .    e)  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$     f)  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ .

**15.** Los cohetes reutilizables que emplea el trasbordador espacial norteamericano ("Space Shuttle") para su despegue usa una mezcla sólida de aluminio y perclorato de amonio como combustible. La reacción entre estas sustancias es:



Calcule cuánta masa de perclorato de amonio deben llevar los cohetes por cada kilogramo de aluminio.

**16.** La efervescencia que se observa cuando se disuelve un antiácido común en agua se debe a la reacción entre el bicarbonato de sodio y el ácido cítrico:

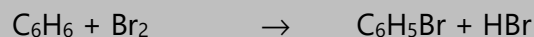


- a) ¿Cuántos gramos de ácido cítrico se debe emplear por cada gramo de bicarbonato de sodio?  
b) ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se producen en esa reacción?

**17.** ¿Qué masa de  $\text{AgBr}(\text{s})$  se forma cuando una solución que contiene 3,45 g de  $\text{KBr}$  se mezcla con otra solución que contiene 7,28 g de  $\text{AgNO}_3$ ?

**18.** El etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , se quema en aire produciendo dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se formarán cuando arde una mezcla de 2,93 g de  $\text{C}_2\text{H}_4$  y 4,99 g de  $\text{O}_2$ ?

**19.** En el laboratorio se hacen reaccionar benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , con bromo,  $\text{Br}_2$ , en un intento de preparar el compuesto bromobenceno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , según:



- a) ¿Cuánto bromobenceno será posible de obtener teóricamente a partir de 30,0 g de benceno y 65,0 g de bromo?  
b) Debido a que en la síntesis se forman otros subproductos no deseados, tales como el dibromobenceno,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ; calcule cuál es el rendimiento porcentual en bromobenceno si se obtienen prácticamente 56,7 g de

este producto, a partir de las cantidades dadas en el ítem a).

**20.** Calcule cuántos moles de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se forman al mezclar 5,60g de monóxido de carbono (CO) con 4,30g de oxígeno (O<sub>2</sub>).

**21.** El agotamiento de ozono (O<sub>3</sub>) en la estratosfera ha sido materia de gran preocupación entre los científicos en los últimos años. Se cree que el O<sub>3</sub> puede reaccionar con el óxido nítrico (NO) proveniente de las emisiones de los aviones de propulsión a elevadas alturas. La reacción es la siguiente:



Si 0,740 g de O<sub>3</sub> reaccionan con 0,670 g de NO

- ¿Cuántos gramos de NO<sub>2</sub> se pueden producir y cual es el reactivo limitante?
- ¿Calcule el número de moles del reactivo excedente que permanece al final de la reacción.

## Resultados

**2.**

- 42,5 g
- $1,505 \cdot 10^{24}$  moléculas,
- 56L, d) 2,5 átomo-gramo de N y 7,5 átomo-gramo de H,
- $1,505 \cdot 10^{24}$  átomos de N y  $4,5 \cdot 10^{24}$  átomos de H,
- 35 g de N y 7,5 g de H.

**3.**

- $1,32 \cdot 10^{25}$  átomos de H,
- $2,41 \cdot 10^{24}$  átomos de H,
- $9,68 \cdot 10^{24}$  átomos de H
- $3,61 \cdot 10^{24}$  átomos de H

**6.**

- neutralización
- combustión
- precipitación
- combustión

**8.** <sup>24</sup>Mg: 78,6%; <sup>25</sup>Mg 10,1%;  
<sup>26</sup>Mg 11,3%;  
Peso atómico promedio: 24,319 uma

**9.** 107-Ag 52%; 109-Ag 48%; Peso atómico promedio; 107,870 uma

**10.**

- 164,04g
- 0,015 mol
- 53,31g
- $3,20 \times 10^{22} \text{ Ca}^{2+}$

**11.**

- 0,238 g
- 2,37 g
- 4,83 g
- 10,68 g

**12.**

- $3,011 \times 10^{23}$
- $1,71 \times 10^{21}$
- $1,67 \times 10^{24}$
- $1,672 \times 10^{18}$

**13.**

- $7,3 \times 10^{16}$  moléc.THC
- $1,21 \times 10^{-7}$  moles

**14.** a) N: 30,445% O: 69,554%

**15.** 4,3547 kg

**16.**

a) 0,76 g

b) 0,47 g

**17.** 5,40g

**18.** 4,57 g

**19.**

a) 60,38g

b) 93,90%

**20.** 0,200moles de CO<sub>2</sub>

**21.**

a) 0,709g

b)  $6,9 \times 10^{-3}$  moles

# SOLUCIONES

## Consideraciones generales

Muy pocos de los materiales que encontramos en nuestra vida diaria son sustancias puras, la mayoría son mezclas. Muchas de estas mezclas son homogéneas; esto significa que sus componentes están uniformemente distribuidos a nivel molecular. Estas mezclas homogéneas se denominan soluciones. Ejemplos de soluciones abundan en el mundo a nuestro alrededor. El aire que respiramos es una mezcla homogénea de varias sustancias gaseosas: nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono y vapor de agua, para nombrar unas pocas de ellas. El bronce es una solución de metal cinc en cobre (aleación). Los océanos son una solución de muchas sustancias disueltas en agua. Los fluidos que circulan por nuestros cuerpos son soluciones, llevando una gran cantidad de nutrientes esenciales, sales y demás sustancias necesarias para nuestra vida.

Las soluciones pueden ser gaseosas, líquidas o sólidas. Llamamos solvente al componente cuya fase no cambia cuando se forma la solución. Si todos los componentes permanecen en la misma fase, aquel en mayor cantidad es el denominado solvente. Los demás componentes se denominan solutos. Las soluciones líquidas son las más comunes y es sobre este tipo de soluciones en que pondremos principal atención.

La posibilidad de que ocurra alguna reacción química entre dos sustancias depende, entre otras cosas, de cuán libremente se encuentren estas sustancias para entrar en contacto a un nivel molecular o atómico y así poder formar los productos correspondientes. Debido a la naturaleza homogénea de las soluciones es posible que las sustancias disueltas en ellas se mezclen íntimamente y puedan producir las reacciones químicas esperadas, en forma rápida. Un ejemplo muy común de esto es la reacción entre el bicarbonato de sodio y el ácido cítrico, que forman parte de antiácidos comunes. Mientras están en forma de sustancias sólidas (mezcla homogénea de cristales blancos) dentro del envase, no reaccionan, pero en el instante en que se vierten en agua y cada componente se disuelve, reaccionan rápidamente produciendo entre otras cosas dióxido de carbono gaseoso que es el responsable de la intensa efervescencia que observamos.

Es una práctica muy común, en el laboratorio de química, preparar y emplear soluciones para producir reacciones químicas con fines experimentales, analíticos, comerciales, etc.

Por otra parte, el agua, que es una de las sustancias más abundantes en la naturaleza, es un buen disolvente de muchas sustancias lo que da el medio propicio para que ocurran infinidad de procesos químicos a nuestro alrededor, desde las reacciones bioquímicas a nivel intracelular en los organismos vivos hasta la formación de minerales por sedimentación en una escala geológica.

De aquí que, resulta muy útil y necesario conocer diversos aspectos de esta clase de sistemas.

## Fundamentos

Muchas reacciones químicas se llevan a cabo en solución (o disolución) acuosa. Por ejemplo, todas las reacciones biológicas así como gran número de las efectuadas en la industria y en el laboratorio de investigación. De importancia geológica podemos mencionar los procesos de precipitación de sales (por ejemplo, carbonato de calcio y/o magnesio) que ocurren en los mares para luego depositarse en el lecho marino y finalmente ingresar en la corteza terrestre a través de las zonas de subducción; originando así, dentro de una escala de tiempos geológicos, nuevos minerales y rocas. Otro proceso muy conocido es el de precipitación de sales por evaporación de aguas conteniendo bajas cantidades de sales de carbonatos alcalinos y alcalinos térreos en cavernas, generando las formaciones rocosas denominadas estalactitas y estalagmitas.

Por todo esto podemos decir que el estudio de las soluciones es de gran importancia en Química y en muchas áreas de Geología.

### Algunos conceptos básicos:

- **Solución** : es una mezcla homogénea formado por dos o más sustancias puras, en iguales o distintos estados de agregación, que no reaccionan entre sí y cuyas proporciones pueden variar". La solución se presenta en el mismo estado físico que el solvente.
- **Soluto**: sustancia o sustancias que se disuelven y que se encuentran siempre en menor proporción en la solución.
- **Solvente**: es el componente de la solución que se encuentra en mayor proporción.

## Clases de Soluciones

- 1) Según el número de componentes: binarias, ternarias, etc.
- 2) Según el estado físico:
  - a) gaseosas: gas, líquido o sólido disuelto en gas.
  - b) líquidas: gas, líquido o sólido disuelto en líquido.
  - c) sólidas: gas, líquido o sólido disuelto en sólido.
- 3) Según la cantidad de soluto disuelto:
  - a) Diluida: contiene una proporción muy pequeña de soluto con relación al solvente.
  - b) Concentrada: cuando contiene una proporción relativamente grande de soluto en relación al solvente.
  - c) Saturada: cuando el disolvente no puede disolver más soluto del que está disuelto.
  - d) Sobresaturada: cuando contiene más soluto que el que corresponde a la solución saturada a la misma temperatura y presión.

Es sencillo distinguir si una solución es no saturada (diluida o concentrada), saturada o sobresaturada. Para ello basta agregar a la solución un pequeño cristal del soluto. Si el cristal se disuelve, la solución es no saturada; si no se disuelve y no produce otro cambio es saturada; si al agregar el cristal se produce la aparición de más cristales de soluto esto significa que la solución estaba sobresaturada.

### Influencia de la temperatura sobre la disolución:

La disolución de un soluto es muy afectada por los cambios de temperatura. En general los líquidos y sólidos son más solubles en determinado solvente a medida que se aumenta la temperatura, como por ejemplo la sal  $\text{KNO}_3$  es mucho más soluble en agua caliente que en agua fría. Sin embargo existen algunas sustancias que se comportan a la inversa, como es el caso de algunos compuestos de calcio:  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCrO}_4$ , etc.

Los gases disminuyen su solubilidad a medida que aumenta la temperatura.

### Influencia de la presión sobre la disolución:

Las variaciones de presión influyen poco sobre la disolución de sólidos y líquidos en solventes líquidos, mientras que la solubilidad de los gases en líquidos aumenta marcadamente a mayor presión.

## Formas de expresar concentraciones:

Para caracterizar una solución es necesario indicar no sólo sus componentes sino también las cantidades relativas de los mismos en forma precisa.

Es posible expresar la cantidad de soluto tanto en unidades físicas (de masa o volumen) o químicas (en moles o equivalentes) disueltos en una dada cantidad tanto de solvente como de solución final. De todo ello los modos más usuales de expresar la concentración son:

- a) Gramos de soluto en 100 gramos de solución: % P/P.
- b) Gramos de soluto en 100 gramos de solvente.
- c) Gramos de soluto en 100 mililitros de solución: % P/V.
- d) Gramos de soluto en 100 mililitros de solvente.
- e) Mililitros de soluto en 100 mililitros de solución: % V/V.
- f) Molaridad (M): número de moles de soluto por 1000 mL de solución.
- g) Normalidad (N): número de equivalentes de soluto por 1000 mL de solución.
- h) Molalidad (m): número de moles de soluto por 1000 gramos de solvente.
- i) Partes por millón (ppm): partes de soluto por millón de partes de solución.
- j) Partes por billón (ppb): partes de soluto por mil millones de partes de solución.
- k) Fracción molar ( $X_i$ ): número de moles del componente  $i$  dividido por el número de moles totales de todos los componentes.

## Concepto de Peso Equivalente y Número de Equivalentes:

Si bien la expresión de concentraciones en términos de la cantidad de equivalentes de soluto disueltos paulatinamente se está dejando de lado, será útil mencionar en qué consiste.

Existen diferentes modos de definir el "peso equivalente" de un compuesto ya que este dependerá del tipo de reacción en la que participará. Una definición general consiste en decir que el peso equivalente de un compuesto (por ejemplo un óxido) es la cantidad de ese compuesto que se combina con, o reemplaza a, 8,00 gramos de oxígeno o 1,00 gramo de hidrógeno.

El peso equivalente de un ácido (o de una base) es igual al peso molecular dividido el número de iones Hidrógeno,  $H^+$  (o de iones oxhidrilos,  $OH^-$ ) que sustituye en una reacción de neutralización dada.



El peso equivalente de una sal es igual al peso molecular o formular de la sal dividido por el estado de oxidación (o valencia) total del grupo catión o anión.

El número de equivalentes existentes en una dada cantidad de un compuesto será esa cantidad dividida por el peso equivalente del compuesto. (Notemos que es semejante al concepto de número de moles).

## Resumiendo:

Según lo que hemos dicho, las soluciones son mezclas homogéneas de átomos, iones o moléculas. Las cantidades relativas de soluto y solvente en una solución pueden ser descritas cualitativamente (soluciones diluidas o concentradas) o cuantitativamente (en términos de porcentaje en peso, molaridad, molalidad, normalidad y fracción molar

Se pueden preparar soluciones de concentración conocida pesando el soluto, disolviendo y diluyendo hasta un volumen conocido. Para modificar la concentración de una solución deberá cambiarse la cantidad de uno de sus componentes. Por ejemplo, tomando un volumen exacto de una solución mas concentrada de concentración conocida y llevando a un volumen final conocido, con el solvente.

Por medio de una *titulación* se lleva a cabo una reacción química entre una solución de concentración conocida, denominada solución estándar y una solución de concentración desconocida. Cuando la reacción ha sido completa, se obtiene el volumen de solución estándar consumida que permite determinar la concentración desconocida o la cantidad de soluto en la solución desconocida.

La extensión en la cual un soluto se disolverá en un solvente particular depende de las magnitudes relativas de las fuerzas de interacción atractivas de soluto- soluto, soluto - solvente y solvente - solvente, como también de los cambios en el grado de desorden que acompaña al proceso de mezcla. La regla de "igual disuelve a igual" es muy útil para racionalizar las solubilidades. De este modo podemos considerar que un compuesto iónico se disolverá en un solvente polar (por ejemplo, cloruro de sodio en agua) y un compuesto orgánico, no polar, en un solvente del mismo tipo (por ejemplo, naftalina en kerosene).

Es posible modificar la solubilidad de un soluto cambiando su temperatura. Para muchos solutos iónicos en agua, la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura. Para gases en cambio, la solubilidad en agua generalmente disminuye al aumentar la temperatura pero aumenta al aumentar la presión.

Las sustancias que existen en solución en forma de iones se denominan *electrolitos*. Aquellas sustancias que están completamente dissociadas (o ionizadas) en solución son llamadas *electrolitos fuertes*.

Los *electrolitos débiles* son aquellas sustancias (usualmente compuestos moleculares) que al disolverse en agua una cantidad de sus moléculas se disocian en anión y catión pero la mayor cantidad permanece como moléculas neutras disueltas.

Las soluciones verdaderas pueden diferenciarse de los *coloides* sobre la base del "tamaño de sus partículas". Cuando partículas de un tamaño comprendido entre una décima y una milésima de micra se dispersan en un medio homogéneo (gaseoso, líquido o sólido), parece que se hubiesen disuelto, sin embargo sigue siendo un sistema heterogéneo. Los coloides juegan un rol muy importante en muchos procesos químicos, ya sean de tipo biológico, industrial o geológico.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. Defina los términos: solución, soluto y solvente.
2. ¿En qué aspectos una solución se parece a un compuesto? ¿Y a una mezcla corriente?
3. Cuántas clases de soluciones conoce? Mencione ejemplos de ellas.
4. Indique las diferencias entre las siguientes formas de expresar la concentración de una solución: molaridad, normalidad y molalidad.
5. La densidad de una solución podría ser un modo de expresar la concentración de una solución? Explique.
6. ¿Qué diferencia existe entre una solución saturada y una no saturada (o insaturada)?.
7. Si la solubilidad de un soluto en un solvente dado crece con el aumento de la temperatura, ¿cuándo se obtendrá una solución saturada? ¿Enfriando o calentando la solución?
8. Qué peso de soluto se necesita para producir:
  - a) 2,50 litros de solución 1,20 M de NaOH.
  - b) 50 mL de solución 0,01 M de AgNO<sub>3</sub>.
9. Exprese la concentración del ácido clorhídrico comercial ( $d = 1,18$  g/mL y 35,4 % P/P) en las siguientes formas: a) gramos de HCl por litro de solución, b) molaridad, c) normalidad.
10. Calcule la normalidad de cada una de las siguientes soluciones:
  - a) 33,0 g de sulfato de amonio en 200 mL de solución.
  - b) 83 g de yoduro de potasio en 1 litro de solución.
  - c) 5 g de nitrato de plata en 25 mL de solución.
- 11.Cuál es la molaridad de cada una de las siguientes soluciones:
  - a) 1,5 moles de NaCl en 2 L de solución,
  - b) 0,248 moles de KCN en 250 mL de solución,
  - c) 0,75 moles de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 1,35 litros de solución,
  - d) 85,5 g de HNO<sub>3</sub> en 1,00 L de solución,
  - e) 44,5 g de Hidróxido de calcio en 600 mL de solución.
12. Cuántos moles de soluto están en:

- a) 250 mL de KCl 0,1 M
- b) 1,65 L de HClO<sub>4</sub> 1,4 M
- c) 0,025 L de CH<sub>3</sub>COOH 0,01 M.

**13.** ¿Cuántos g de Ba(OH)<sub>2</sub> son requeridos para preparar 250 mL de una solución que tiene una concentración de ión oxhidrilo de 0,3 M.

**14.** En 200 mL de una solución acuosa están disueltos 2 g de hidróxido de calcio. Exprese su concentración en: a) molaridad, b) normalidad, c) meq de Solute en 100 mL de solución.

**15.** Describa cómo prepararía 50 g de una solución de BaSO<sub>4</sub> al 12 % P/P partiendo de agua pura y la droga sólida BaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O.

**16.** Se mezclan 200 mL de una solución 0,3 M con 300 mL de una solución 0,1M, ambas de HCl. Calcular la M de la solución resultante respecto a iones H<sup>+</sup> e iones Cl<sup>-</sup>.

**17.** Se tiene una solución acuosa al 20 % P/P de sulfato de sodio, calcule:

- a) fracción molar de soluto,
- b) fracción molar de solvente.

**18.** Determine qué volumen de una solución 0,03 M de nitrato férrico puede prepararse con 10 g de la sal.

**19.** Calcule la molaridad y molalidad de una solución de yoduro de potasio preparada con 209 g de esta droga y 100 g de agua sabiendo que su densidad es de 1,63 g/cm<sup>3</sup>.

**20.** Se desean preparar 2 litros de una solución de ácido sulfúrico 0,02 M. Para ello se dispone de una solución 0,1 M. Calcule qué volumen de esta solución concentrada habrá que utilizar.

**21.** El decapado consiste en la eliminación de los óxidos de la superficie del metal base mediante su disolución química o electroquímica, previo a procesos como galvanizado, [extrusión](#), u otras técnicas. El decapado químico, el más usado por su bajo costo, se realiza por medio de ácidos. En metalurgia a veces se utiliza ácido clorhídrico para disolver la capa de óxido que recubre un metal. Se dispone de ácido clorhídrico comercial 38% p/p y densidad 1,189 kg/L para preparar 50 L de una solución de HCl 2,87 M para la limpieza de placas de hierro, ¿qué volumen de ácido clorhídrico comercial se necesita?

**22.** Se tiene una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cuya concentración es de 8,48 g de soluto por cada 200 mL de solución. Se toman de esta solución 10 mL y se llevan a un matraz de 100 mL enrasándose con agua destilada.

- a) Calcule la concentración de la solución resultante en mol/L, g/L y % P/V.
- b) Calcule la M de la solución original.

**23.**

- a) Cuántos mL de ácido ortofosfórico de concentración 40 % P/P y densidad 1,25 g/ml son necesarios para preparar 300 mL de una solución 0,2 M?
- b) Qué volumen de agua se debe agregar a 10 mL de la solución recién preparada para obtener otra de concentración 0,001M?

**24.** 600 mL de una solución acuosa de nitrato cúprico al 20 % P/P ( $\delta = 1,19$  g/mL) se mezclan con 150 mL de agua, exprese la concentración de la solución resultante en:

- a) g de soluto por kg de solución
- b) molalidad
- c) molaridad.

**25.** Una muestra de agua presenta una concentración 0,02 M de  $\text{Ca}^{2+}$ . Expresar dicha concentración en ppm.

**26.** En el tratamiento de las aguas para su potabilización, una de sus últimas etapas es la fluoruración. Consiste en el agregado de ión fluoruro hasta alcanzar una concentración de 1 ppm. Este ión puede reducir la incidencia de caries dental, así como el número de casos de osteoporosis y de endurecimiento de las arterias.

Si en la planta de potabilización se dispone de piletones  $1250 \text{ m}^3$ , ¿qué masa de iones  $\text{F}^-$  es necesario agregar para cumplir con los requerimientos establecidos? ¿Cuál es su concentración en molaridad?

**27.** Una muestra de aire considerada no contaminada tiene una concentración de CO de 0.01 mg/L. En un área urbana de tránsito vehicular regular se toma una muestra de aire y se encuentra que la concentración de CO es de  $7.3 \times 10^{-5}$  %p/v. Indicar cuántas veces mayor es la concentración de CO en esa área urbana con respecto a la no contaminada.

**28.**

- a) Calcule la concentración de  $\text{CO}_2$  en una bebida gaseosa que se embotella bajo una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 4,0 atm sobre el líquido, a  $25^\circ\text{C}$ . (Constante de ley de Henry =  $3,1 \times 10^{-2}$  mol/L atm)
- b) ¿Cuál será la concentración de  $\text{CO}_2$  una vez abierta la botella a la misma temperatura bajo una presión parcial de  $3 \times 10^{-4}$  atm?
- c) ¿por qué, una vez abierto el recipiente, la bebida mantiene cierta carbonatación cuando se refrigera?

**29.** La constante de la ley de Henry para el He gaseoso en agua a  $30^\circ\text{C}$  es  $3,7 \times 10^{-4}$  M/atm, la de  $\text{N}_2$  a la misma temperatura es  $6,0 \times 10^{-4}$  M/atm. Si cada uno de estos

gases está presente a una  $P=1,5\text{atm}$ , calcule la solubilidad de cada gas.

## Resultados

**8.**

- a) 120 g
- b) 0,085 g

**9.**

- a) 417,72 g
- b) 11,44 M
- c) 11,44 N

**10.**

- a) 2,5 N
- b) 0,5 N
- c) 1,18 N

**11.**

- a) 0,75 M
- b) 0,99 M
- c) 0,55 M
- d) 1,3 M
- e) 1 M

**12.**

- a) 0,025 moles
- b) 2,31 moles
- c)  $2,5 \cdot 10^{-4}$  moles

**13.** 6,41 g

**14.**

- a) 0,14 M,
- b) 0.28 N,
- c) 28 meq/100 mL Solución

**15.** Se pesan 7,04 g de  $\text{BaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se agregan 42,96 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ .

**16.** 0,18 M en Cl , 0,18 M en H .

**17.**

- a) 0,031
- b) 0,969

**18.** 1,376 L

**19.** 6,640 M; 12,6 m

**20.** 400 mL

**21.** 11,6 L

**22.**

- a) 0,04 M, 4,24 g/l, 0,424 %P/V
- b) 0,4 M

**23.**

- a) 11,765 mL
- b) 1,990 L

**24.**

- a) 165,27 g de soluto / kg de solución
- b) 1,056 m
- c) 1,015 M

**25.** 800 ppm.

**26.** 1,25kg;  $5,26 \times 10^{-5}\text{M}$

**27.** 73 veces mayor.

**28.**

- a) 0,12M
- b)  $9,3 \times 10^{-6}$  M

**29.**  $C_{\text{He}} = 5,6 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $C_{\text{N}_2} = 9,0 \times 10^{-4}\text{M}$

# RELACIONES ENERGÉTICAS EN LA QUÍMICA: TERMOQUÍMICA Y TERMODINÁMICA

## Consideraciones generales

Cuando comemos una naranja, el azúcar que ésta contiene reacciona en nuestro cuerpo con el oxígeno para formar finalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Pero en realidad ocurren muchas cosas más que simplemente esta conversión de sustancias químicas: hay una liberación de energía. El alimento que comemos es el combustible que nuestro cuerpo utiliza para operar nuestros músculos y mantener apropiadamente nuestra temperatura corporal. Este ejemplo ilustra un punto general: las reacciones químicas involucran cambios en energía. Algunas reacciones, como la oxidación del azúcar, producen energía. Otras, como la electrólisis del agua, utilizan energía. En la actualidad, más del 90 por ciento de la energía producida en nuestra sociedad proviene de reacciones químicas, principalmente desde la combustión de carbón, productos derivados del petróleo y gas natural.

El estudio de la energía y sus transformaciones es conocido como termodinámica (del griego *thermes*, "calor"; *dynamis*, "potencia"). Esta área de estudio comenzó durante la Revolución Industrial (principalmente en Inglaterra, durante el siglo pasado) donde se estudiaron las relaciones entre calor, trabajo y el contenido de energía de combustibles, en un esfuerzo para maximizar el rendimiento de las máquinas de vapor.

La Termodinámica es importante no sólo para la química sino también para otras áreas de la ciencia y la ingeniería. Ella toca nuestra vida diaria cuando utilizamos energía para fabricar, viajar y comunicarnos. La termodinámica relaciona temas tan diversos como el metabolismo de alimentos, la operación de baterías, y el diseño de motores. La energía juega un papel importante en todos los procesos geológicos, desde el crecimiento de un cristal mineral hasta la elevación de cadenas montañosas.

En esta unidad daremos un vistazo a las relaciones entre reacciones químicas y cambios de energía. Este aspecto de la termodinámica se denomina **termoquímica**.

Por otra parte, dos de las principales preguntas respecto a alguna reacción química son: ¿Cuán completamente se desarrolla la reacción? ¿Cuán rápidamente la reacción alcanza el equilibrio? Podemos obtener una respuesta para la primera pregun-

ta desde el conocimiento de la Constante de Equilibrio; y podremos conocer sobre la segunda desde el estudio de las velocidades de reacción (Cinética Química).

Si deseáramos llevar a cabo una reacción que tiene una constante de equilibrio favorable, esto es, una reacción que alcanza la conversión de una significativa cantidad de reactivos en productos, sólo nos quedaría preocuparnos por producir la reacción a una velocidad conveniente. Esto puede no ser muy fácil, pero trabajo duro e investigación ingeniosa podrían eventualmente conducir a encontrar un catalizador que pudiera acelerar una reacción de otro modo lenta, o bien poder controlar una reacción excesivamente rápida. El descubrimiento de Haber, de un catalizador adecuado para la síntesis de amoníaco, es un excelente ejemplo de una investigación fructífera de este tipo. Sin embargo, si Haber hubiera intentado fijar el nitrógeno haciendo reaccionar  $N_2$  y  $O_2$  entre  $400^\circ C$  y  $500^\circ C$ , en vez de hacer reaccionar  $N_2$  con  $H_2$ , nunca hubiera podido llegar a desarrollar un procedimiento exitoso. La constante de equilibrio para la reacción entre  $N_2$  y  $O_2$  para formar  $NO$  es tan pequeña en este rango de temperaturas que la cantidad de  $NO$  presente al alcanzar el equilibrio habría sido demasiado pequeña para todo propósito práctico. Aún si hubiera tenido un catalizador que le hubiera permitido una rápida reacción entre  $N_2$  y  $O_2$  para formar  $NO$ , la reacción no hubiera tenido consecuencias prácticas de todos modos.

De aquí vemos que existe una necesidad de disponer de algún modo para predecir de antemano cuándo una reacción se desarrollará para dar productos con algún grado significativo antes de alcanzar el equilibrio.

Cuando estudiamos los conceptos de equilibrio químico lo definimos desde un punto de vista cinético: "El equilibrio se alcanza cuando las reacciones opuestas ocurren con iguales velocidades". Sin embargo el equilibrio tiene también una base en la termodinámica. En esta unidad también veremos que es posible predecir la posición de un equilibrio utilizando ciertos principios y conceptos de la termodinámica.

Las rocas de la tierra están expuestas a diversas condiciones físicas y químicas, que a través del tiempo pueden cambiarlas de un tipo de roca a otro. Esto sucede por que un mineral particular es estable sólo bajo un cierto conjunto de condiciones. Por tanto, un cambio en la presión, temperatura, o condiciones químicas, puede bastar para que un mineral se convierta en diferente, y así se cambie de un tipo de roca a otro. La interacción de los procesos que transforman las rocas de la tierra de un tipo a otro son procesos dinámicos en los que la energía se gana y se pierde según el tipo de transformación.



## Fundamentos

La Termodinámica es el estudio de calor, trabajo y energía, y las relaciones que gobiernan sus interconversiones. Para estudiar las propiedades termodinámicas de la materia, definimos alguna cantidad específica de materia como nuestro sistema y estudiamos las interacciones entre este sistema y sus alrededores. El sistema puede intercambiar calor con sus alrededores, realizar trabajo sobre los alrededores o bien los alrededores pueden realizar trabajo sobre él. El trabajo se presenta en muchas formas. El trabajo mecánico ( $w$ ) está medido por el producto de una fuerza ( $F$ ) actuando a través de una distancia ( $d$ ):  $w = F \times d$ . El término calor se refiere al flujo de energía entre dos cuerpos a diferentes temperaturas cuando ellos son colocados en contacto térmico.

El joule ( $J$ ) es la unidad SI para la energía,  $1J = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ . Otra unidad para la energía comunmente usada es la caloría ( $cal$ ). Una caloría es la cantidad de energía necesaria para incrementar la temperatura de 1 gramo de agua en  $1^\circ\text{C}$ ;  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ .

**La Energía Interna,  $E$ ,** de un sistema es la energía que poseen las unidades atómicas, moleculares o iónicas que componen el sistema. En general no conocemos la magnitud de esta energía interna; no obstante, estamos interesados principalmente con los *cambios* en la energía interna,  $\Delta E$ , que acompañan a los cambios en el sistema. La primera ley de la termodinámica nos dice que el cambio en energía interna está dado por el calor adicionado al sistema durante el cambio,  $q$ , mas el trabajo hecho sobre el sistema por los alrededores:  $\Delta E = q + w$ . La energía interna es una función de estado; esto es, el valor de la energía interna para el sistema depende sólo de la condición del sistema, descrita por variables tales como temperatura, presión, volumen, cantidad de materia, etc. No depende de los detalles de cómo el sistema llegó a alcanzar tal estado (es decir del camino recorrido).

**La entalpía,  $H$ ,** de un sistema es una función de estado definida como  $E + pV$ , donde  $p$  es la presión actuando sobre el sistema y  $V$  es su volumen. La entalpía es una función muy útil para tratar con los cambios que ocurren a presión constante; entonces  $\Delta H = \Delta E + p\Delta V$ . El cambio de entalpía para algún proceso es el flujo de calor hacia dentro o fuera de un sistema mantenido a presión constante, así  $q_p = \Delta H$ . Para un proceso endotérmico (aquellos que absorben calor)  $\Delta H$  es positivo. Para un proceso exotérmico (aquellos que transfieren calor desde el sistema hacia los alrededores)  $\Delta H$  es negativo.

La entalpía es una propiedad extensiva; la magnitud del cambio de entalpía para algún proceso es proporcional a la cantidad de reactivos. La magnitud de  $\Delta H$  también depende del estado físico de los reactivos y productos. Si una reacción es invertida, el signo de  $\Delta H$  también se invierte.

Debido a que entalpía es una función de estado, el cambio de entalpía para un proceso químico dado es el mismo ya sea que el proceso sea realizado en una sola etapa o en una serie de etapas. La Ley de Hess establece este hecho en un modo muy útil: Si una reacción se realiza en una serie de etapas,  $\Delta H$  para la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía para cada etapa individual. Esto significa que podemos calcular los cambios de entalpía para cualquier reacción en la medida en que podamos encontrar una ruta para la cual conozcamos el  $\Delta H$  de cada etapa. Los valores tabulados para el calor estándar de formación,  $\Delta H^{\circ}_f$ , son particularmente útiles para tales cálculos. El calor estándar de formación de una sustancia está definido como el cambio de entalpía para la formación de un mol de tal sustancia desde sus elementos, con todos los reactivos y productos en sus estados estándar. El estado estándar se refiere a las condiciones de una atmósfera de presión, con cada reactivo y producto en su forma estable (gas, líquido o sólido) a la temperatura en cuestión, usualmente 298 K. Por convención se toma a las entalpías de formación de los elementos en sus estados estándar como cero. Los cambios de entalpía de cualquier reacción se pueden calcular desde los calores de formación de los reactivos y de los productos en la reacción:

$$\Delta H^{\circ} \text{ reacción} = \sum n \Delta H^{\circ}_f(\text{productos}) - \sum m \Delta H^{\circ}_f(\text{reactivos})$$

La cantidad de calor absorbido o desprendido en procesos físicos o químicos se puede medir experimentalmente por la **calorimetría**. Un calorímetro mide los cambios de temperatura que acompañan al proceso investigado. La magnitud del cambio de temperatura que sufre un objeto cuando absorbe una cierta cantidad de calor depende de su capacidad calorífica,  $C$ . La magnitud del flujo de calor está dada por el producto de la capacidad calorífica y el cambio de temperatura:  $q = C \cdot \Delta T$ . **El calor específico,  $s$** , de una sustancia es el calor requerido para elevar la temperatura de 1 gramo de sustancia en  $1^{\circ} \text{C}$ . Así la cantidad de calor transferido a una sustancia está dada por el producto de su masa, su calor específico y el cambio de temperatura:  $q = m \cdot s \cdot \Delta T$ . Si el sistema está a presión constante, el flujo de calor es igual al  $\Delta H$  para el proceso; si el sistema está a volumen constante, el flujo de calor es igual al  $\Delta E$ . Una bomba calorimétrica es un instrumento de volumen constante que se utiliza para medir el calor desprendido cuando una sustancia es quemada en atmósfera de oxígeno. El valor combustible de alguna sustancia o mezcla está definido como la energía calorífica liberada en la combustión de un gramo de material.

Los procesos exotérmicos ( $\Delta H < 0$ ) tienden a ocurrir espontáneamente. El carácter de espontaneidad de una reacción se determina también por el cambio en su distribución aleatoria o desorden del sistema, medido por la **entropía,  $S$** . Los procesos que producen un incremento en el desorden del sistema ( $\Delta S > 0$ ) tienden a ocurrir espontáneamente.

El cambio de entropía estándar en un sistema  $\Delta S^0$  se puede calcular a partir de los valores tabulados para entropías estándares,  $S^0$ . Las entropías se determinan con ayuda de la tercera ley de la termodinámica, la cual establece que la energía de un sólido cristalino puro, a 0K, es cero.

**La energía libre de Gibbs, G**, es una función termodinámica de estado, que combina las dos funciones de estado: entalpía y entropía:  $G = H - T S$ . Para los procesos que ocurren a temperatura constante  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ . El cambio de energía libre para un proceso que ocurre a temperatura y presión constante se relaciona directamente con la espontaneidad de la reacción.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. Qué entiende por los términos siguientes: sistema, medio, proceso isotérmico, proceso adiabático, función de estado, capacidad calorífica, calor específico.

2. El calor específico de una sustancia es la cantidad de ..... requerida para elevar la temperatura de .....g de la misma en .....°C.

3. Una cal. equivale a ..... Joules, mientras que 1 Joule equivale a ..... cal y .....Kcal.

4. La capacidad calorífica y el calor específico están relacionados por la ecuación .....

5. Enuncie la 1° Ley de la termodinámica. Escriba la relación matemática entre Energía interna, calor y trabajo. Diga qué signos convencionales tienen estas cantidades y qué significan físicamente. Unidades de medición de dichas magnitudes.

6. Defina entalpía y dé una expresión matemática de la misma. Dé ejemplos de ecuaciones termoquímicas para transformaciones físicas o reacciones químicas que sean endotérmicas o exotérmicas.

7. A partir de la definición de entalpía y del 1° principio muestre que a P – cte el aumento de entalpía del sistema es igual al calor absorbido por el mismo.

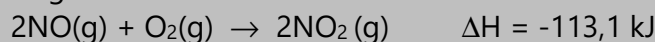
8. La entalpía de las sustancias dependen de la T y de la P, por dicha razón, las tablas de entalpía están dadas a ..... °C y... ... atm de presión. A estas condiciones se las denomina .....

9.Cuál es la capacidad calorífica de 300 g de agua y cuál la de una masa igual de plomo.

$$(C_s \text{ agua} = 4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C}; C_s \text{ Pb} = 0,129 \text{ J/g}^\circ\text{C}).$$

10. El calor específico del Ni es  $0,444 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ . Si se agregan 50 J de calor a una muestra de 1 g de Ni que está a  $25^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la temperatura final del metal?

**11.** La oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno es una etapa clave en la formación del smog:



Si reaccionan 6 moles de NO con 3 moles de O<sub>2</sub> a 1 atm y 25°C para formar NO<sub>2</sub>, calcule:

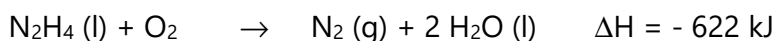
- a) el trabajo realizado (en kJ) en contra de una presión de 1 atm
- b) el ΔE para esta reacción suponiendo que se realiza hasta completarse.

**12.** A 0°C el hielo tiene una densidad de 0,917 g/cm<sup>3</sup> y el agua de 0,9998 g/cm<sup>3</sup>. Para el proceso de fusión de 1 mol de agua el ΔH = 6010 J/mol. Calcular ΔE y comparar dicho valor con ΔH y diga si el proceso es endotérmico o exotérmico.

**13.** Indique cuales de las siguientes reacciones son endotérmicas y cuales exotérmicas:

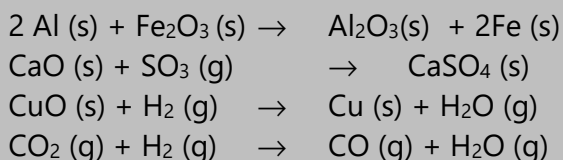
- a) a)  $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{BrCl}(\text{g}) \quad \Delta H = + 29,4 \text{ kJ}$
- b) b)  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + 176 \text{ kJ} \quad \Delta H =$
- c) c)  $\text{N}_2\text{O}_4 + 58 \text{ KJ} \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H =$
- d) d)  $\text{CS}_2(\text{l}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4(\text{l}) + \text{S}_2\text{Cl}_2(\text{l}) \quad \Delta H = + 112 \text{ kJ}$

**14.** La hidracina N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (l) se utiliza como combustible. La ecuación termoquímica para la combustión de la misma es:



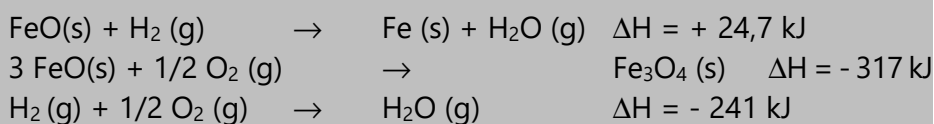
¿Qué cantidad de calor se libera por combustión de 1 kg de hidracina?

**15.** Calcular el valor de ΔH° para las siguientes reacciones obteniendo los datos necesarios de tablas:

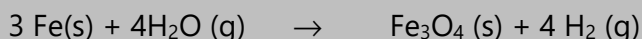


**16.** Enuncie la Ley de Hess.

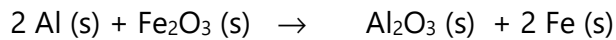
**17.** Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas a 25 °C y 1 atm de presión



Calcular el valor de ΔH para la reacción:



**18.** La reacción de la termita usada para soldar metales involucra la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por el Aluminio según:

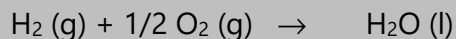


Utilizando los datos siguientes:

$$\Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -400 \text{ Kcal} \quad \Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -197 \text{ kcal}$$

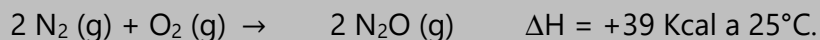
Calcule el  $\Delta H^\circ$  de la reacción dada, en kJ.

**19.** Si reaccionan 0,504 g de  $\text{H}_2$  con  $\text{O}_2$  a presión constante se generan 17,08 kcal a  $25^\circ\text{C}$ . Calcular el  $\Delta H$  para la reacción:



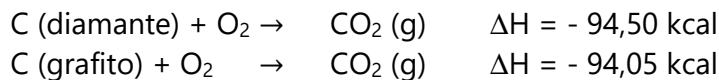
**20.** Una muestra de coque contiene el 90 % de C en peso. Asumiendo que todo el calor producido es debido a la combustión del carbono para dar  $\text{CO}_2$ , calcular la cantidad de calor que se puede obtener de la combustión de 1 kg de coque. El  $\Delta H_f^\circ$  del  $\text{CO}_2$  es - 94,05 Kcal/mol.

**21.** Para la reacción



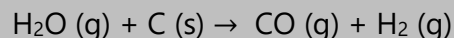
Calcule el calor absorbido cuando se forman 6,5 g de  $\text{N}_2\text{O}$  y también el calor generado cuando se descomponen 3 g de  $\text{N}_2\text{O}$ .

**22.** A partir de los datos a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión:

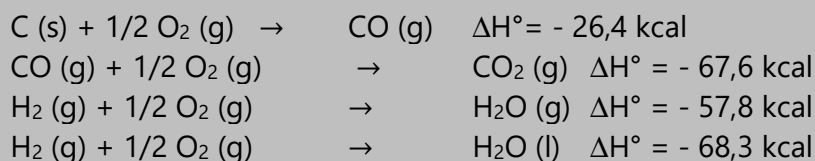


Hallar el  $\Delta H$  para la obtención de 1 mol de diamante a partir de grafito a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión.

**23.** El "gas de agua" es un buen combustible que se fabrica a partir de la reacción:



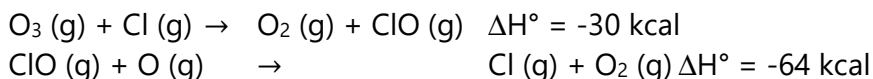
a) Calcule el  $\Delta H^\circ$  de la reacción anterior a partir de los datos que detallan a continuación:



b) La obtención de gas de agua ¿es una reacción endotérmica o exotérmica?

c) En base a los datos anteriores diga porqué la reacción de formación de  $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$  desprende más calor que la de  $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ .

**24.** Los gases utilizados comúnmente como propelentes de aerosoles son el freón 11 (CFCl<sub>3</sub>) y el freón 12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Un uso continuo de estos materiales destruirá la capa de ozono de la estratosfera. En la misma estos compuestos absorben energía y producen átomos de cloro libre, Cl, que tienen un efecto catalítico en la eliminación de ozono según las siguientes reacciones:



Sobre la base de esto, y conociendo la reacción:



Calcule el cambio de entalpía para la reacción de descomposición directa del ozono en moléculas de oxígeno según:



**25.** ¿Qué factores determinan la espontaneidad de un proceso químico?

**26.** ¿Qué es la entropía? ¿Qué implica decir que el aumento de entropía del sistema *favorece* la espontaneidad de un proceso?

**27.** Indique cuales de los siguientes procesos, se verán acompañados de un aumento de entropía en el sistema:

- a) Se retiran 25 monedas de un centavo de una bolsa y se colocan sobre una mesa con la cara hacia arriba.
- b) Las mismas monedas se retiran de la mesa y se colocan de nuevo en la bolsa.
- c)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- d)  $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
- e)  $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
- f)  $\text{CO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- g)  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$
- h) Construcción de un edificio a partir de ladrillos, mezcla, madera y clavos.

**28.** Calcule el  $\Delta S^\circ$  para las siguientes reacciones:

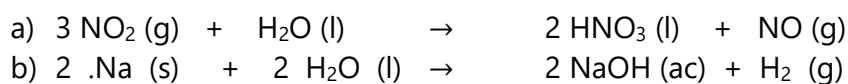
- a)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$
- b)  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

utilizando los  $S^\circ$  de la tabla. ¿Concuera el valor obtenido con el que usted esperaba?

**29.**

- a) Defina energía libre e indique como se relaciona con el  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ .
- b) ¿Se puede emplear el cambio de energía libre como criterio de espontaneidad?

**30.** Empleando los valores de energía libre estándar de formación  $\Delta G_f^0$ , calcule el cambio de energía libre estándar para las siguientes reacciones:



**31.**

a) Calcule el  $\Delta G^0$  a  $25^\circ\text{C}$  para la siguiente reacción empleando los valores de  $\Delta H_f^0$  y  $S^0$



b) ¿Cuánto vale el  $\Delta G$  a  $1000^\circ\text{C}$ ? ¿Es espontánea la reacción a esta temperatura?

**32.** La siguiente reacción:



no es espontánea a temperatura ambiente, pero sí lo es a temperaturas muy elevadas. Prediga los signos de  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$ , asumiendo que los cambios de entalpía y entropía no son afectados por la temperatura.

**33.** Dados los siguientes datos:

	$S^0 (\text{J/mol})$	$\Delta H^0 (\text{kJ/mol})$
$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g})$	269,9	-104,0
$\text{O}_2 (\text{g})$	205,0	0
$\text{CO}_2 (\text{g})$	213,6	-394,0
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	188,7	-242,0

a) Calcule la máxima cantidad de trabajo útil que podría obtenerse por la oxidación del propano a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. de presión, de acuerdo a la siguiente ecuación:



b) A  $300^\circ\text{C}$ , la reacción de combustión del propano será más favorable que a  $25^\circ\text{C}$ ?

## Resultados

**9.**  $1254 \text{ J/}^\circ\text{C}$  y  $38,7 \text{ J/}^\circ\text{C}$

**10.**  $137,61^\circ\text{C}$

**11.**

a)  $7,39 \text{ kJ}$

b)  $-331,9 \text{ kJ}$

**12.**  $6009,8 \text{ J}$

**14.**  $-19437,5 \text{ kJ}$

**17.**  $\Delta H = -150,1 \text{ kJ}$

**18.**  $\Delta H = -203 \text{ kcal} = -849,35 \text{ kJ}$

**19.**  $67,77 \text{ kcal}$

**20.** -7053,75 kcal

**21.**

a) + 2,88 kcal;

b) -1,33 kcal

**22.**  $\Delta H = + 0,45$  kcal

**23.** a) + 31,4 kcal.

**24.** -69,7 kcal.

**28.**

a) 24,9 J

b) -242,6 J

**30.**

a) 8,29 kJ

b) - 364,0 kJ

**31.**

a) 130,9 kJ

b) -26,57 kJ

**33.**

a) -2076 kJ

b) -2103,7 KJ



# ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS

## Consideraciones generales

Hasta el momento durante el estudio de los capítulos anteriores no nos hemos preguntado porqué los átomos forman moléculas o iones, o por qué, por ejemplo, los átomos de hidrógeno y de oxígeno se "pegan" para formar la tan familiar molécula de agua  $H_2O$ . Antes de que podamos responder a estas y otras preguntas semejantes deberemos conocer más sobre los átomos mismos.

Es especialmente importante conocer cómo se ubican los electrones en un átomo y nos referiremos a esta distribución de electrones dentro del átomo como "estructura electrónica". Comenzaremos intentando comprender la estructura electrónica del átomo más simple, el átomo de hidrógeno, para luego aplicar estas ideas a otros átomos más complejos y posteriormente, en unidades siguientes, al enlace entre átomos.

El estudio de las propiedades de la luz o energía radiante ha sido un aporte fundamental para la comprensión de la estructura electrónica, por lo tanto deberemos considerar sus características principales. Luego de que comprendamos, al menos en forma cualitativa, cómo está constituido un átomo multielectrónico, relacionaremos su distribución electrónica con la ubicación en la Tabla Periódica y algunas propiedades químicas de dicho elemento. Es decir, veremos porqué existe una muy cercana conexión entre la Tabla Periódica de los Elementos, los modos en los cuales los electrones se ubican dentro del átomo y el comportamiento químico de los elementos.

## Fundamentos

Algunos de los experimentos históricos más significativos que condujeron a desarrollar el modelo del átomo fueron:

- Los experimentos de Thomson sobre el comportamiento de los rayos catódicos (un haz de electrones) en campos eléctricos y magnéticos.
- El experimento de la gota de aceite de Millikan.
- Los estudios de Becquerel y Rutherford sobre la radioactividad

- Los estudios de Rutherford sobre la dispersión de las partículas alfa ( $\alpha$ ) por láminas delgadas de metal.

**La energía radiante** se mueve a través del vacío a la "velocidad de la luz",  $c=3.00 \times 10^8$  m/s. Tiene características de onda que permiten describirla en términos de **longitud de onda** ( $\lambda$ ) y **frecuencia** ( $\nu$ ), las cuales están interrelacionadas,  $c=\lambda\nu$ . La dispersión de la radiación en sus longitudes de onda componentes produce un **espectro**. Si todas las longitudes de onda están presentes se dice que el espectro es continuo; pero si sólo ciertas longitudes de onda están presentes se lo denomina **espectro de líneas**.

La teoría cuántica describe la mínima cantidad de energía radiante que un objeto puede ganar o perder,  $E = nh\nu$ ; esta menor cantidad posible es llamada un **cuanto**. Un cuanto de energía radiante es llamado un **fotón**. La teoría cuántica fue utilizada para explicar el **efecto fotoeléctrico** y el espectro de líneas del átomo de hidrógeno. Las absorciones o emisiones de luz por un átomo, que producen su espectro de líneas, corresponden a cambios de energía de electrones dentro del átomo; la energía del electrón dentro del átomo está cuantizada.

Los electrones exhiben propiedades de onda y pueden ser descritos por una longitud de onda,  $\lambda = h/mv$ . El descubrimiento de las propiedades ondulatorias del electrón condujo al **principio de incertidumbre**, el cual indica que la posición y momento de un electrón puede ser determinada simultáneamente solo con una exactitud limitada.

Las ideas descritas anteriormente culminaron en nuestro actual modelo de la estructura electrónica del átomo, en el cual hablamos de la probabilidad de encontrar un electrón en un punto particular del espacio.

Aunque las posiciones de los electrones son definidas en este sentido promedio, sus energías son conocidas exactamente. Cada estado permitido de un electrón en un átomo corresponde a una serie particular de valores para tres **números cuánticos**. Cada uno de tales estados de energía es llamado un **orbital**. Un orbital es descrito por una combinación de un número entero y una letra, correspondiendo a los tres valores para los números cuánticos. El **número cuántico principal** ( $n$ ) se indica por los números enteros 1, 2, 3,...Este número cuántico se relaciona directamente con el tamaño y energía de un orbital. El **número cuántico azimutal** (o de momento angular,  $l$ ) se indica por las letras  $s, p, d, f, \dots$ , correspondiendo a valores de  $l$  de 0, 1, 2, 3,...El número cuántico  $l$  define la forma del orbital. El **número cuántico magnético** ( $m$ ) describe la orientación de un orbital en el espacio. Por ejemplo, los tres orbitales 3p son designados  $3p_x, 3p_y$  y  $3p_z$ ; donde la letra del subíndice indica el eje sobre el cual está orientado el orbital.

Restricciones en los valores de los tres números cuánticos originan los siguientes **subniveles** (o subcapas) permitidos:

1s  
2s, 2p  
3s, 3p, 3d  
4s, 4p, 4d, 4f

Hay un orbital en el subnivel *s*, tres orbitales en el subnivel *p*, cinco orbitales en un subnivel *d* y siete orbitales en un subnivel *f*. Las **representaciones de contorno** son generalmente el modo más útil de visualizar las características espaciales de los orbitales.

Uno de los principales aspectos de interés está en las relaciones entre configuraciones electrónicas y las propiedades de los átomos, especialmente cómo son organizadas en la Tabla Periódica. Las configuraciones electrónicas de átomos multi-electrónicos pueden escribirse colocando electrones dentro de orbitales en el siguiente orden: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p,....

Subniveles con un dado número cuántico principal, tal como los subniveles 3s, 3p, y 3d no tienen las mismas energías. Este hecho puede ser entendido en términos de la **carga nuclear efectiva** y la distancia promedio de un electrón desde el núcleo en cada uno de los subniveles.

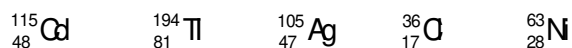
El **principio de exclusión de Pauli** coloca un límite de dos al número de electrones que pueden ocupar un orbital atómico. Estos dos electrones difieren en el **número cuántico de espín electrónico** ( $m_s$  o  $s$ ). Cuando los electrones van ocupando los orbitales de igual energía, ellos no se aparean hasta que cada orbital tiene un electrón; esta observación es llamada **regla de Hund**. Usando las energías relativas de los orbitales, el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund es posible escribir la configuración electrónica de cualquier átomo. Cuando hacemos esto, vemos que los elementos en alguna dada familia en la Tabla Periódica tienen el mismo tipo de estructura de electrones en sus niveles más exteriores. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de flúor y cloro, los cuales son miembros ambos de la familia de los halógenos, son  $[\text{He}]2s^2 2p^5$  y  $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$ , respectivamente. Esta periodicidad en las configuraciones electrónicas nos permite entonces escribir la configuración electrónica de un elemento desde su posición en la Tabla Periódica.

Muchas propiedades de átomos que tienen importancia química exhiben un carácter periódico. Entre las más importantes de estas propiedades están el **radio atómico, la energía de ionización y la afinidad electrónica**. Las configuraciones electrónicas y la Tabla Periódica nos ayudan a comprender las tendencias en estas propiedades. De un modo similar, las configuraciones electrónicas nos ayudan a organizar y entender algunos aspectos de la química de algunos de los grupos de elementos más importantes de la Tabla Periódica como son, entre otros, los metales alcalinos y alcalinos térreos.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. Indique las propiedades de las partículas subatómicas: protón, electrón y neutrón.

2. Dé el número de protones, neutrones y electrones de c/u de los siguientes elementos:



3. Dados los siguientes isótopos:

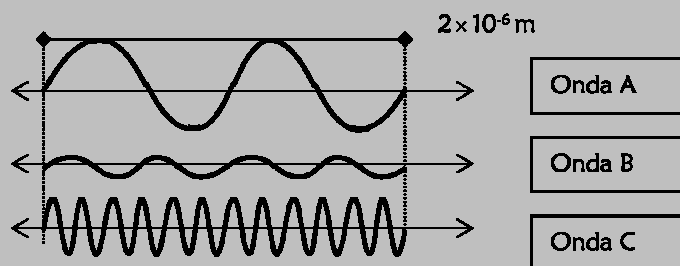


Indique: a) número de electrones; b) número de protones; c) número de neutrones, señalando además la carga nuclear.

4. Complete la tabla siguiente:

Símbolo	Carga	Nº de protones	Nº de neutrones	Nº de electrones
	0	10	11	
Ba	0		82	
	+3	21	24	
		16	16	18
		15	16	18
		30	34	28

5. Dadas las siguientes ondas electromagnéticas:



- Indique las longitudes de onda y calcule las frecuencias para cada una de ellas.
- Señale en el espectro electromagnético a qué tipo de radiación corresponderían.
- Ordénelas en orden creciente de longitud de onda y en orden decreciente de frecuencia. ¿Qué conclusión puede extraer?
- Ordénelas en orden creciente de Amplitud.

DATO:  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

**6.** ¿Cuál es la energía en joules, de un fotón de radiación electromagnética cuya longitud de onda es  $4.50 \times 10^{-7} \text{ m}$ ? ¿Qué tipo de radiación del espectro electromagnético es?

**7.** Describa brevemente el modelo atómico de Bohr para el átomo de Hidrógeno. Discuta el concepto de niveles de energía.

**8.** ¿Para cuál de las siguientes transiciones es absorbida la energía y para cuál es emitida?

- a) De  $n=1$  a  $n=4$     b) De  $n=4$  a  $n=3$     c) De  $n=2$  a  $n=3$     d) De  $n=4$  a  $n=2$

Realice un esquema simplificado del modelo atómico de Bohr e indique en cada uno de los casos anteriores las transiciones correspondientes.

**9.** Considere las transiciones de la pregunta anterior:

- a) ¿Cuál absorbe más energía?    b) ¿Cuál emite más energía?

**10.** Indique la energía emitida o absorbida cuando las siguientes transiciones ocurren en el átomo de hidrógeno según el modelo de Bohr:

- a)  $n=3$  a  $n=5$ ,  
b) la ionización con el electrón en el estado  $n=3$ .

**11.** Enuncie el principio de dualidad onda-partícula de De Broglie.

**12.** Enuncie el principio de incertidumbre de Heisenberg. ¿Por qué se contraponen el modelo de Bohr con este principio?

**13.** Exprese los conceptos generales sobre función de onda y probabilidad. ¿Qué entiende por orbital atómico?

**14.**

- a) Indique el o los números cuánticos que caracterizan en el átomo de Hidrógeno a:
- I- un nivel de Energía
  - II- un orbital
  - III- un electrón en un orbital dado.
- b) ¿Cuál es la relación que existe entre los distintos números cuánticos.

**15.** Cuáles son los posibles valores de  $m_l$  para:

- a)  $l=1$     b)  $l=2$     c)  $n=2$  ( todos los subniveles).

**16.** Cuáles son los posibles valores de  $l$  para  $n=4$ . Identifique cada valor de  $l$  con los subniveles  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ .

17. Establezca la capacidad total de electrones de:

- a)  $n=3$     b) el subnivel  $3d$     c) un orbital  $3d$

18. Cuál es:

- a) el valor mínimo de  $n$  para  $l=3$ .  
b) la letra usada para designar el subnivel con  $l=2$ .  
c) el número de diferentes subniveles cuando  $n=4$ .

19. Cuál es el máximo número de electrones que pueden ocupar cada uno de los siguientes subniveles: a)  $4d$ , b)  $4f$ , c)  $5f$ , d)  $2p$ .

20. Enuncie el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

21. Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos:

- K ( $z=19$ )    Co ( $z=27$ )    S ( $z=16$ )    Ca ( $z=20$ )    Sc ( $z=21$ )  
V ( $z=23$ )    Fe ( $z=26$ )

De los elementos anteriores, ¿cuáles son paramagnéticos?

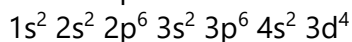
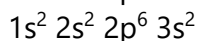
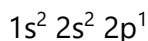
22. Escriba la configuración electrónica de:

- a) P    b) Ti    c) Al    d) Ba    e) Br    f) Na

23. Realice el diagrama de orbitales y diga cuál es el número de electrones desapareados que hay en un átomo de:

- a) Be    b) N    c) Mg    d) Ti    e) Br    f) O

24. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas indicar el número atómico y el símbolo del elemento al cual corresponden:



## Resultados

5.

- a) onda A:  $1,0 \times 10^{-6}$  m,  $\nu = 3,0 \times 10^{14}$  Hz;  
onda B:  $5,0 \times 10^{-7}$  m,  $\nu = 6,0 \times 10^{14}$  Hz;  
onda C:  $1,67 \times 10^{-7}$  m,  $\nu = 1,8 \times 10^{15}$  Hz;

b) onda A: IR; onda B: visible; onda C: UV;

c) onda C, onda B, onda A; onda A, onda B, onda C.

6.  $4.42 \times 10^{-19}$  J

8.

- a) absorbida  
b) emitida  
c) absorbida  
d) emitida

**9.**

- a) de  $n=1$  a  $n=4$
- b) de  $n=4$  a  $n=2$

**10.**

- a)  $1,55 \times 10^{-12}$  erg
- b)  $2,42 \times 10^{-12}$  erg

**14.** a) I-n II-l, III-s

**16.**  $n=4$   $l=0,1,2,3$

**17.**

- a)  $n=3$ , 18 e
- b) 3d, 10e
- c) 2e

**18.**

- a)  $n=4$
- b) d
- c) 9
- d) 4

**21.** paramagnéticos: K, Co, V, Fe, S, Sc

**23.**

- Be=0
- N=3
- Mg=0
- Ti=2
- Br=1
- O=2





# RELACIONES PERIÓDICAS DE LOS ELEMENTOS

## Consideraciones generales

Muchas propiedades de átomos que tienen importancia química exhiben un carácter periódico. Entre las más importantes de estas propiedades están el **radio atómico, la energía de ionización y la afinidad electrónica**. Las configuraciones electrónicas y la tabla periódica nos ayudan a comprender las tendencias en estas propiedades. De un modo similar, las configuraciones electrónicas nos ayudan a organizar a los elementos en grupos y períodos, y entender la similitud del comportamiento química de dichos grupos.

De los 83 elementos que se encuentran en la naturaleza, 12 de ellos constituyen el 99,7% de la corteza terrestre en masa. Al analizar la abundancia natural de los elementos se debe tener presente que estos no se encuentran uniformemente distribuidos en la corteza y que la mayoría de los elementos existen en una forma combinada.

Los elementos presentan afinidades especiales entre sí para formar determinados compuestos. Por ejemplo no se conoce el elemento oro asociado al cloruro como cloruro de oro. ¿Por qué ocurre esto?

El conocimiento de las propiedades periódicas de los elementos es importante para comprender procesos como la diadoquía, la ocultación, la admisión o la captura, que se dan durante la cristalización magmática

Una relación entre los elementos químicos y su forma de presentarse en la naturaleza es la clásica clasificación realizada por el geoquímico Goldschmidt, en trabajos publicados a partir de 1922:

- a) Elementos litófilos: Son aquellos concentrados en silicatos.
- b) Elementos siderófilos: Son aquellos preferentemente en fases metálicas, asociados con hierro.
- c) Elementos calcófilos: Son los que se asocian con el cobre y tienen tendencia a formar sulfuros.
- d) Elementos atmófilos: Son los elementos gaseosos.

## Fundamentos

Los químicos del siglo XIX construyeron la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus masas atómicas. Algunas discrepancias en las primeras tablas se resolvieron al ser demostrado que los elementos debían acomodarse de acuerdo con su incremento con el número atómico. De esta manera la tabla queda estructurada en filas llamadas **períodos** y en columnas llamadas **grupos**. Los grupos engloban elementos que poseen propiedades físicas y químicas similares.

La configuración electrónica influye directamente en las propiedades de los elementos representativos. La ubicación de un elemento en un grupo depende de la configuración electrónica externa, así todo elemento cuya CEE es  $ns^1$  pertenece al grupo 1, los que tienen CEE  $ns^2$  pertenecen al grupo 2, los que tienen CEE  $ns^2 p^1$  pertenecen al grupo 3, hasta llegar a los elementos del grupo 8 (gases nobles) que tienen CEE  $ns^2 p^6$ .

Hay una relación directa entre el último orbital ocupado por un  $e^-$  de un átomo y su posición en la tabla periódica y, por tanto, en su reactividad química. Así se pueden identificar cuatro bloques de elementos:

Bloque "s": (A la izquierda de la tabla)

Bloque "p": (A la derecha de la tabla)

Bloque "d": (En el centro de la tabla)

Bloque "f": (En la parte inferior de la tabla)

Al moverse a lo largo de un período de la tabla se encuentran variaciones periódicas en las propiedades físicas y químicas de los elementos. Un concepto importante para entender esas variaciones es el de **carga nuclear efectiva ( $Z^*$ )**, que es la carga real que mantiene unido a un electrón al núcleo del átomo. Esta depende de la carga nuclear ( $Z$ ) y del efecto apantallamiento ( $a$ ) de los electrones interiores o repulsión electrónica. Ambos efectos son contrapuestos: a mayor  $Z$  mayor  $Z^*$ , y a mayor apantallamiento menor  $Z^*$ . Siendo:  $Z^* = Z - a$

Las propiedades periódicas a considerar son: radio atómico, radio iónico, energía de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad

El **radio atómico** se define como la mitad de la distancia de dos átomos iguales que están enlazados entre sí. El radio depende del tipo de enlace presente entre los átomos y de la estructura cristalina que definan. En un mismo periodo disminuye hacia la derecha debido a que aumenta la carga nuclear efectiva. En un grupo, el radio aumenta al aumentar el periodo, pues existen más capas de electrones.

La **energía de ionización** es la mínima energía necesaria para extraer un electrón de un átomo gaseoso formando un catión. Como se trata de energía entregada al

átomo es un proceso endotérmico. La energía de ionización aumenta hacia arriba en los grupos y hacia la derecha en los periodos por aumentar  $Z^*$  y disminuir el radio.

La **afinidad electrónica** es la energía intercambiada cuando un átomo gaseoso captura un electrón transformándose en un anión. Puede ser positiva o negativa aunque suele ser exotérmica. Es mayor en los halógenos, creciendo en valor absoluto hacia la derecha en un período y hacia arriba en un mismo grupo por aumentar  $Z^*$  y disminuir el radio.

La **electronegatividad** mide la tendencia relativa de un átomo a atraer los electrones hacia su núcleo cuando se enlaza con otro átomo. Este valor de electronegatividad es el resultado de la acción conjunta entre energía de ionización y afinidad electrónica. Pauling estableció una escala de electronegatividades entre 0,7 para el francio (Fr) y 4 para el flúor (F). Se suele usar para cuantificar el porcentaje iónico de un compuesto. La electronegatividad aumenta hacia arriba en los grupos y hacia la derecha en los periodos.

Un parámetro de suma importancia para entender la solidez de la estructura cristalina de un mineral o la posibilidad de entrar en solución de un ión es lo que se conoce como **potencial iónico ( $\varphi$ )**, que es la relación entre la carga eléctrica y el radio del ión. Este potencial evalúa la densidad de carga sobre la superficie del ión, y esto da una idea de la fuerza del enlace que podría producir el ión atrayendo electrostáticamente a iones de carga opuesta.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1.

- Divida la Tabla Periódica larga en bloques y comente las características y propiedades de los elementos involucrados en los diferentes bloques.
- Relacione estas características con el tipo de orbital de la última capa.
- ¿Cómo se denominan los elementos constituyentes de cada uno de los bloques?

2. Sin consultar la tabla periódica escriba las configuraciones electrónicas e indique el Grupo y Período al cual pertenecen los elementos con los siguientes números atómicos: 3, 8, 14, 17, 37 y 56.

3. Indique en qué período y grupo de la tabla periódica están los elementos que poseen las siguientes configuraciones electrónicas:

- $1s^2 2s^2$ ,    b)  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ ,    c)  $[\text{Ar}] 4s^1$ ,    d)  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$

4. De una definición e indique como varían las siguientes propiedades en un grupo y en un período de la Tabla. Justifique dicha variación:

- a) radio atómico
- b) energía de ionización,
- c) afinidad electrónica.

**5.** La energía de ionización es siempre una cantidad positiva, mientras que la afinidad electrónica puede ser positiva o negativa. Explique.

**6.** Considerando los valores de afinidad electrónica de los metales alcalinos, ¿cree Ud. posible que estos metales formen un anión con una carga negativa?

**7.** Ubique los siguientes elementos en orden creciente de radio atómico: Mg - F - S - K.

**8.** De cada uno de los siguientes pares indique cuál es el átomo con la mayor energía de ionización:

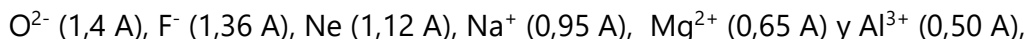
- a) B – F
- b) N – P
- c) Hf – Cs
- d) O – N
- e) Ga - Ge

**9.** Ordene los siguientes elementos en sentido decreciente de afinidad electrónica: Ca, Cs, S. Justifique su respuesta.

**10.** De ejemplos de formación de aniones ó cationes a partir de átomos neutros y diga como es el tamaño del ión formado con respecto al átomo del cual proviene.

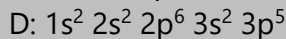
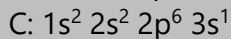
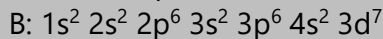
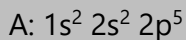
**11.** Comente la relación carga/tamaño para iones positivos y negativos.

**12.** Teniendo en cuenta que las especies siguientes son isoelectrónicas:



de una explicación a la diferencias de tamaño. Relacione con la carga nuclear.

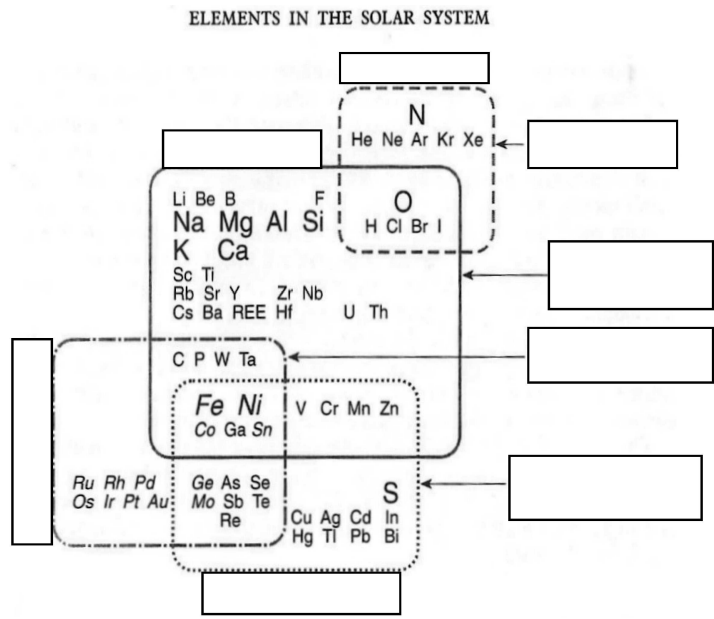
**13.** Dadas las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos, indique si las afirmaciones que siguen son verdaderas o falsas:



- a) El elemento B es un metal de transición.
- b) El elemento A tiene menor potencial de ionización que D.
- c) El radio atómico de C es mayor que el de A.
- d) El radio del ión  $A^{-}$  es mayor que el del ión  $C^{+}$ .
- e) El elemento C posee mayor afinidad electrónica que D.
- f) C y D son elementos halógenos.

**14.** De acuerdo con la clasificación de Goldschmidt, asigne el nombre correcto a cada uno de los cuatros grandes grupos de elementos. Indique en las flechas don-

de se distribuyen en el sistema tierra. (Figura tomada de *Chemical Fundamentals of Geology*, de R. Gill)





# ENLACE QUÍMICO

## Consideraciones generales

A lo largo de una gran extensión superficial en la región noroeste de la provincia de Córdoba se encuentran importantes depósitos de un mineral blanco llamado halita. Esta sustancia, también conocida como cloruro de sodio,  $\text{NaCl}$ , fue depositado en este y otros lugares millones de años atrás, cuando los enormes mares antiguos se secaron sobre la cambiante superficie de la Tierra. El cloruro de sodio es la más abundante sustancia disuelta presente en el agua de mar y se encuentra en los tejidos del cuerpo humano en grandes cantidades, siendo más familiar para muchos de nosotros como la sal de mesa común. Esta sustancia consiste de iones sodio,  $\text{Na}^+$ , e iones cloruro,  $\text{Cl}^-$ .

El agua,  $\text{H}_2\text{O}$ , es otra sustancia muy abundante. La bebemos, nadamos en ella, y la usamos como un agente refrigerante en máquinas y en nuestros cuerpos. Es esencial para la vida tal como la conocemos. Esta sustancia está compuesta de moléculas. La particularidad de ser el agente de meteorización por excelencia en la naturaleza está estrechamente ligado a la polaridad de su molécula, y ésta, a su vez, a su geometría.

¿Por qué algunas sustancias se componen de iones mientras que otras están compuestas de moléculas? La clave a esta pregunta se encuentra en la estructura electrónica de los átomos involucrados y en la naturaleza de las fuerzas existentes dentro de los compuestos. La forma y tamaño de la molécula, junto con la fuerza y polaridad de sus enlaces, determinan marcadamente las propiedades físicas y químicas de una sustancia.

En este capítulo examinaremos las relaciones entre estructura electrónica, fuerzas de enlace químico y las propiedades de las sustancias. Al hacerlo, encontraremos útil clasificar las fuerzas químicas en tres grupos amplios: enlaces iónicos, enlaces covalentes y enlaces metálicos.

El término **enlace iónico** se refiere a las fuerzas electrostáticas que existen entre partículas de carga opuesta. Como veremos, los iones pueden ser formados a partir de los átomos mediante la transferencia de uno o más electrones desde un átomo a otro, en la medida que posean electronegatividades suficientemente diferentes.

En el **enlace covalente** se produce una coparticipación (o reparto) de electrones entre dos (o más) átomos. Esta clase de enlace se da, principalmente, entre átomos de no metales, en particular con valores de electronegatividad semejantes.

El **enlace metálico** es encontrado en los sólidos metálicos tales como el cobre, hierro y aluminio. En esta clase de enlace cada átomo es enlazado a varios átomos vecinos por medio de electrones que son relativamente libres de moverse a través de una estructura tridimensional, lo que le otorga las particulares propiedades de conductividad eléctrica y brillo a estos materiales.

## Fundamentos

Hemos tratado con las interacciones que conducen a la formación de enlaces químicos. La tendencia de los átomos a ganar, perder o compartir sus electrones de valencia puede verse en términos de intentos de lograr una configuración de gas noble (regla del octeto).

**El enlace iónico** resulta de una transferencia completa de uno o más electrones desde un átomo a otro, con la formación de una red tridimensional de partículas eléctricamente cargadas. La estabilidad de estas sustancias proviene de maximizar las poderosas fuerzas atractivas electrostáticas entre un ión y todos los iones vecinos (próximos y lejanos) de carga opuesta, y minimizar las fuerzas de repulsión entre los iones de igual carga. Estas interacciones son evaluadas por la **energía reticular**. La magnitud de la energía reticular depende principalmente de las cargas y los tamaños de los iones, con lo cual este concepto está estrechamente relacionado con el de potencial iónico visto en el capítulo anterior. En general la energía reticular aumenta cuando la carga de los iones aumenta y sus tamaños disminuyen.

Una expresión simplificada de esta energía sería:

$$E_R = - \psi \cdot (Z_c \cdot Z_a / r_c + r_a)$$

donde  $Z_c$  es la carga del catión,  $Z_a$  es la carga del anión,  $r_c$  es el radio del catión y  $r_a$  es el radio del anión.

Los cationes son más pequeños y los aniones son más grandes que sus respectivos átomos de origen. Para iones de la misma carga, el tamaño aumenta hacia abajo en un grupo de la tabla periódica. Para una serie isoelectrónica el tamaño disminuye con el aumento de la carga nuclear (número atómico).

El **enlace covalente** se forma cuando algunos electrones son compartidos simultáneamente por dos (o más) núcleos, debido a que no existe una suficiente diferencia de electronegatividad entre los átomos como para que se produzca una transferencia de electrones. La **regla del octeto** es de utilidad para describir esta coparti-



cipación. Podemos representar las estructuras de electrones compartidos en una molécula por medio de las **estructuras de Lewis**. La coparticipación de un par de electrones por parte de dos núcleos produce un enlace simple, mientras que dos o tres pares de electrones compartidos producen enlaces dobles o triples, respectivamente.

A veces una sola estructura de Lewis es inadecuada para representar a una molécula particular, pero un promedio de dos o más estructuras de Lewis pueden dar una representación satisfactoria. A estas estructuras se las llama **estructuras (o formas) de resonancia**. Algunas veces la regla del octeto no es obedecida. Esto suele ocurrir cuando un átomo grande (con electrones de valencia en el nivel 3 o superiores) es rodeado por átomos pequeños y muy electronegativos, tales como F, O ó Cl. Esto se debe a que los orbitales de tipo d vacíos en la capa de valencia del átomo central pueden acomodar más de un octeto de electrones. La fuerza de un enlace covalente se mide por medio de su **energía de enlace**. Esta energía de enlace aumenta con el aumento del número de electrones compartidos entre los dos átomos. Para enlaces simples, en general la fuerza del enlace aumenta con la disminución del tamaño de los átomos enlazados. Aún en el enlace covalente los electrones pueden no ser compartidos igualmente por los dos átomos. La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo para competir con otro por los electrones del enlace.

Los elementos altamente electronegativos atraen fuertemente a los electrones y las diferencias en los valores de electronegatividad entre dos átomos enlazados son utilizadas para determinar la polaridad del enlace. El producto entre la magnitud de la carga ubicada (o redistribuida) sobre cada átomo y la distancia de separación entre ellos se denomina **momento dipolar del enlace**. Otros parámetros importantes, junto con la energía, en un enlace son **la longitud y el ángulo de enlace**.

Las estructuras tridimensionales de las moléculas están determinadas por la distancia entre los átomos enlazados y por las direcciones de los enlaces químicos uno respecto a otro alrededor de un átomo particular. El modelo de **repulsión de electrones de capa de valencia** explica estas direcciones relativas en términos de las repulsiones que existen entre los pares electrónicos. De acuerdo a este modelo, los pares de electrones alrededor de un átomo central se orientan de manera tal de minimizar las repulsiones electrostáticas y permanecer lo más alejados posible unos de otros. Los pares de electrones no compartidos (o de no enlace) ocupan mayor espacio que los pares compartidos y esto provoca algunas diferencias en ángulos de enlace respecto a los valores ideales.

La forma de una molécula y la polaridad de sus enlaces determinan cuándo una molécula será polar o no. La suma vectorial de los momentos dipolares de cada enlace individual en una molécula determina su polaridad global.

Es posible ver a los enlaces como formados por un solapamiento de los orbitales de los átomos que intervienen en el enlace (**Teoría de enlace de valencia**). Los enlaces dirigidos a lo largo del eje internuclear se denominan enlaces  $\sigma$  (sigma). A menudo un átomo reordena sus orbitales atómicos antes de entrar en la formación de un enlace con otro, y forma los denominados **orbitales híbridos**. Estos últimos son contruidos desde una mezcla adecuada de los orbitales atómicos s, p, y/o d, según sea el caso. Junto con enlaces de tipo  $\sigma$  donde intervengan orbitales atómicos híbridos es posible que se formen enlaces  $\pi$  (pi) entre los restantes orbitales atómicos no hibridizados. De este modo se originan entre dos átomos los enlaces dobles, que consisten de un enlace  $\sigma$  y un  $\pi$ , y los enlaces triples, que consisten de un enlace  $\sigma$  y dos  $\pi$ . Algunas moléculas pueden extender o deslocalizar uno o más enlaces de tipo  $\pi$  entre numerosos átomos, lo cual les confiere mayor estabilidad energética y estructural. Ejemplos de este caso son la molécula de benceno y el carbón grafito.

Otra forma de explicar estos tipos de enlace es a través de la **teoría de orbitales moleculares** según la cual éstos se forman a partir de los orbitales atómicos que cada átomo aporta para formar los enlaces dentro de una molécula. Los electrones ya no pertenecen a cada átomo sino a la molécula en su conjunto. La combinación de dichos orbitales se realiza mediante una operación matemática que implica la combinación lineal de los orbitales atómicos, como resultado de la cual se pueden obtener orbitales enlazantes (sumatoria en fase) u orbitales antienlazantes (desfasados).

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. ¿Cuáles son las categorías generales en que pueden dividirse los enlaces químicos entre átomos? Caracterice a cada uno de ellos.

2. Comente el tipo de enlace que puede formarse entre los elementos pertenecientes a los distintos bloques de la tabla periódica.

3. Sobre la base de la configuración electrónica, escriba las estructuras de Lewis de los siguientes átomos:

- a) Cl   b) Rb   c) Ba   d) As   e) Si   f) Ne  
g) H   h) Be   i) N   j) O   k) Al   l) S

4.

- a) Dé las características generales del enlace iónico ó electrovalente.  
b) Indique de qué factores depende y en qué casos es más fuerte.  
c) Plantee las diferentes etapas del ciclo de Born-Haber para la formación de 1 mol de NaCl(s) a partir de Na(s) y Cl<sub>2</sub> (g) y discuta el significado de cada término.

5. Represente con símbolos de Lewis la fórmula de los compuestos iónicos formados entre los pares de elementos propuestos:

Ba y O      Na y O      K y F      Ca y F      Cs y Cl.

6.

- Los compuestos iónicos son muy frágiles. Sugiera una explicación a este hecho a partir del tipo de enlace que poseen.
- Analice la conductividad eléctrica de los sólidos iónicos y justifique sus valores. Compare con la conductividad eléctrica de las soluciones acuosas de compuestos iónicos.

7. Indique cuándo se forma un enlace covalente entre dos átomos y cuál es la característica principal de este tipo de enlace. Compare en términos muy generales la energía de un enlace covalente con la de un enlace iónico.

8. ¿Qué se entiende por electronegatividad de un átomo? Indique con qué propiedades de los átomos está relacionada y cómo es su variación dentro de la Tabla Periódica.

9. ¿Qué entiende por enlace covalente coordinado ó enlace dativo. Aplíquelo al enlace que se forma entre la molécula de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , y el ión de hidrógeno,  $\text{H}^+$ . Repita para el caso de la reacción entre amoníaco y trifloruro de boro ( $\text{BF}_3$ ).

10.

- ¿Cuál es el concepto de enlace resonante?
- ¿Qué significan las estructuras de resonancia de una molécula?
- Aplíquelo a las moléculas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , y a los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$

11.

- Represente mediante estructuras de Lewis las siguientes moléculas covalentes:

$\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ .

- Comente la regla del octeto y aplique la misma a las moléculas dadas en el ítem anterior. Compare con la estructura de los gases nobles.

12.

- ¿Cuáles son los postulados principales de la Teoría de la repulsión del par de electrones en la capa de valencia para explicar el enlace covalente? Plantee la formación de un enlace covalente en las moléculas de  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  a partir de esta teoría.
- ¿Cuántos enlaces podrá formar un átomo dado, en función de su configuración electrónica de valencia?

13.

- a) ¿Cuál es la idea central de la Teoría de valencia para explicar el enlace covalente?
- b) ¿Qué se entiende por orbitales atómicos híbridos (OAH)?
- c) Explique los enlaces presentes en las siguientes moléculas usando OAH:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ .
- d) Plantee los diferentes tipos de OAH para el átomo de carbono, esto es, OAH de tipo  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}$ .
- e) Describa los ángulos que se forman entre cada clase de OAH.

**14.**

- a) ¿Qué se entiende por momento dipolar de un enlace? Dé ejemplos.
- b) ¿Qué se entiende por momento dipolar de una molécula? Dé ejemplos.
- c) ¿Qué conclusiones se sacan con respecto al momento dipolar de las moléculas  $\text{ClH}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CN}^-$ ?
- d) ¿Cómo relaciona el momento dipolar neto de una molécula con la forma de la misma? Ejemplifique con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ .

**15.** Explique los enlaces múltiples en el eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y el acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). ¿Qué es un enlace tipo sigma ( $\sigma$ ) y qué es un enlace tipo pi ( $\pi$ )?

**16.** ¿Cómo se representa la formación de una molécula en la teoría de los orbitales moleculares? ¿En qué se diferencia esta teoría de la de unión de valencia? Ejemplifique para las moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ .

**17.** Mencione las características generales del enlace metálico, cómo se forma, su energía de enlace comparada con los otros tipos de enlace y su relación con las propiedades de los metales: conductividad eléctrica, conductividad térmica, maleabilidad, temperatura de fusión, etc.

**18.** Dibuje los diagramas de energía para un conductor, un aislador y un semiconductor. Comente brevemente las características para cada caso.

# LAS FUERZAS INTERMOLECULARES Y LOS SÓLIDOS

## Consideraciones generales

Si observamos la historia de la humanidad veremos que muchas revoluciones sociales se han producido luego del descubrimiento de nuevos líquidos o sólidos. El descubrimiento de los metales sacó a la civilización de la Edad de Piedra. El desarrollo de los aceros produjo materiales lo suficientemente fuertes y resistentes como para hacer posible la Revolución Industrial. El descubrimiento y aprovechamiento de fuentes naturales de hidrocarburos líquidos – petróleo - transformó a la sociedad al proveer combustible para luz y una fuente de energía móvil para vehículos. Los sólidos orgánicos que llamamos plásticos -incluyendo el polietileno y el nylon- han transformado la vida de las personas a lo largo de este siglo.

Actualmente estamos en el medio de una revolución que comenzó con el descubrimiento de los materiales semiconductores (con los que se fabrica el "corazón" de las computadoras, los llamados "chips"), y en el comienzo de otra revolución que, según se pronostica, seguirá al descubrimiento de los materiales superconductores de alta temperatura, producido a fines de la década del 80. Los superconductores son sustancias químicas formadas por un grupo particular de óxidos mixtos (de varios metales) que pueden conducir la electricidad sin resistencia (a diferencia de los conductores metálicos) a temperaturas no muy por debajo de la temperatura ambiente, y que se piensa pueden contribuir a un transporte mas rápido, computadoras mas pequeñas y rápidas, y mejores comunicaciones.

En esta unidad consideraremos algunas propiedades del estado sólido y a los diferentes tipos de materiales según su estructura. Muchas sustancias sólidas de igual composición química presentan diferentes formas y por ello se las denomina colectivamente polimorfos. El diamante y el grafito, por ejemplo, son **polimorfos** del carbono; y la calcita y aragonita son polimorfos del carbonato de calcio. El término **alótropo** indica formas de elementos que difieren en el modo en que sus átomos están enlazados. De este modo el diamante y el grafito son alótropos del carbono, pero la calcita y aragonita no son alótropos (ya que ellos son compuestos y no elementos).

Por otra parte, el oxígeno,  $O_2$ , y el ozono,  $O_3$ , son alótropos pero no polimorfos (ya que ellos son gases).

El término utilizado para distinguir los diferentes estados físicos y las formas alternativas de cada estado se llama **fase** (proviene de la palabra griega "aparición"). Así nosotros podemos hablar de fases gaseosa, líquida o sólida del agua, por caso. También podemos hablar de las fases diamante y grafito del carbono sólido, y de las fases calcita y aragonita del carbonato de calcio.

Las diferentes fases de los sólidos existen debido a que los átomos, iones o moléculas que los forman pueden "acomodarse" en diferentes modos, y a su vez estos diferentes ordenamientos dependen de la temperatura y presión a la cual el sólido se ha formado. Aún cuando estas condiciones de presión y temperatura pueden cambiar marcadamente después que el sólido se ha formado (como cuando los diamantes ascienden hacia la superficie por fenómenos geológicos diversos desde el sitio profundo dentro de la corteza terrestre donde cristalizaron), las partículas no pueden reacomodarse ellas mismas, y entonces la fase sobrevive. Esto se debe a que las unidades que forman una fase sólida son extremadamente poco móviles, a diferencia de las partículas en una fase líquida o más aún en una fase gaseosa.

Sin embargo, algunas fases sólidas se convierten a la fase termodinámicamente más estable a temperatura y presión ambiente si ellas son dejadas en esas condiciones por períodos de tiempo suficientemente prolongados. Por ejemplo, la aragonita se forma en el lecho de los océanos tropicales y cálidos por precipitación del carbonato de calcio desde el agua de mar, y lentamente se convierte en calcita en períodos de tiempo geológicos, esto es, muchos miles de años.

Midiendo la proporción de calcita y aragonita en una muestra de roca es posible estimar el tiempo aproximado en que se formó el sedimento. Es conveniente aclarar en este punto que para poder realizar este tipo de estimaciones es necesario conocer previamente la velocidad de conversión de aragonita en calcita, lo cual es un trabajo que realizan en el laboratorio los investigadores en química.

Para el caso de las fases del carbono sólido, diamante y grafito, deberíamos esperar que todos los diamantes expuestos a la presión y temperatura de nuestro ambiente terminen finalmente convirtiéndose en carbono grafito (la forma termodinámica más estable), pero para tranquilidad de aquellos que poseen algún diamante deberíamos también aclarar que la velocidad de este proceso es tan increíblemente lenta que deberán pasar muchos miles de años antes que se pueda observar algún cambio detectable.

## **Fundamentos**

A pesar de que vivimos en una mezcla de gases que constituyen la atmósfera de la Tierra, se tiene mayor conocimiento del comportamiento de los líquidos y sólidos porque son más tangibles. Diariamente se utilizan el agua y otros líquidos para be-

ber, asearse, lavar y cocinar, y también se manipulan, se usan para sentarse en ellos, para vestirse, etc.

En el caso de la Geología gran parte del material de estudio se encuentra en estado sólido. Los minerales son los materiales sólidos constituyentes de todas las rocas. De allí la importancia de conocer los fundamentos físicoquímicos de estos materiales.

Los sólidos pueden ser amorfos, como el ópalo, o cristalinos como el cuarzo. La mayoría de los minerales son cristalinos.

Los sólidos son caracterizados a un nivel macroscópico por su rigidez, y a un nivel atómico por la naturaleza relativamente fija e inmóvil de sus partículas. Los sólidos cuyas unidades componentes están ubicadas con un patrón que se repite regularmente se denominan **cristalinos**, y aquellos cuyas unidades no presentan tal ordenamiento se denominan **amorfos**. Un sólido cristalino posee un orden rígido y largo. En un sólido cristalino, los átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas (predecibles).

Un sólido amorfo no posee una disposición bien definida ni un orden molecular de rango largo.

Los sólidos pueden clasificarse, según el tipo de unidades que la conforman y el enlace existente entre ellas, como: **sólidos moleculares, iónicos, covalentes o metálicos**. La magnitud de las fuerzas que actúan entre las unidades de la red van desde muy pequeñas, como en el caso de los gases raros, hasta muy grandes como en el caso del diamante (una estructura covalente), el cloruro de sodio (iónico) o el tungsteno (metálico). No alcanza con los denominados enlaces intramoleculares (iónico, covalente y metálico) para explicar las formas de asociarse que tienen los elementos químicos en un cristal. Es necesario recurrir a las denominadas **fuerzas intermoleculares**, que suelen tener menor valor energético que las anteriores. Entre estas fuerzas se pueden citar:

- Fuerzas dipolo-dipolo: fuerza de atracción entre moléculas polares.
- Fuerzas ión-dipolo: fuerza de atracción entre un ión y una molécula polar.
- Fuerzas de dispersión: que surgen de la inducción de dipolos temporarios en átomos o moléculas no polares.
- Puente de hidrógeno: es una interacción dipolo-dipolo especial entre el átomo de hidrógeno en un enlace polar NH, O-H, o F-H y un enlace electronegativo en los átomos O, N o F.

Los rasgos estructurales esenciales de cualquier sólido cristalino (un cristal) pueden ser representados por su **celda unidad**, que es la porción más pequeña del cristal que puede reproducir por simple desplazamiento la estructura tridimensional del sólido, llamada **red cristalina**. Los patrones tridimensionales del sólido quedan

caracterizados por algunos parámetros geométricos como son los largos de los ejes y los ángulos que forman, definiendo 7 **sistemas cristalinos**:

Sistema triclinico ( $a \neq b \neq c$ )	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Sistema monoclinico ( $a \neq b \neq c$ )	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta > 90^\circ$
Sistema rómbico ( $a \neq b \neq c$ )	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Sistema tetragonal ( $a = b \neq c$ )	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Sistema hexagonal ( $a = b \neq c$ )	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Sistema romboédrico o trigonal ( $a = b = c$ )	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Sistema cúbico ( $a = b = c$ )	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Los puntos de una red cristalina representan posiciones en la estructura donde existen ambientes idénticos. Aunque estas posiciones suelen estar centradas en átomos, iones o moléculas, ello no es estrictamente necesario.

En muchas estructuras sólidas las partículas tienen un ordenamiento de **empaquetamiento compacto**, en el cual las partículas esféricas están acomodadas de modo de dejar la mínima cantidad de volumen libre. Hay dos formas posibles de empaquetamiento compacto: cúbico y hexagonal. En ambos casos cada unidad está en contacto con doce vecinos equivalentes. Las estructuras de los sólidos cristalinos se pueden determinar por observaciones de patrones de **difracción de rayos X**. La ecuación de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , expresa los ángulos a los cuales se produce la interferencia constructiva de los rayos difractados, en términos de la distancia  $d$  entre los planos del cristal.

Los sólidos cristalinos tienen imperfecciones o defectos, que provocan que tengan un ordenamiento no perfectamente regular. Inversamente, los sólidos amorfos a menudo tienen algunas pequeñas regiones donde las partículas están ubicadas en un modo ordenado. La extensión a la que se producen estas regiones ordenadas dentro de un sólido amorfo está expresada por el **porcentaje de cristalinidad** de un sólido.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1.

- Discuta brevemente los principales tipos de fuerzas intermoleculares:
  - interacción entre dipolos,
  - unión puente hidrógeno.
- Indique en qué casos se pueden dar estos tipos de enlace.
- Analice las energías de estos enlaces y compare con la energía de los enlaces iónicos y covalentes.

2. ¿Cómo define un sólido cristalino? ¿Qué es una celda unidad? ¿Qué propiedades tiene?



**3.** Los constituyentes de una celda unidad en una red cristalina deben tener la misma estequiometría que la del sólido en su conjunto. Indique por qué esto debe ser así.

**4.** En la celda cúbica centrada en las caras que presentan muchos metales, el átomo en el centro de cada cara está en contacto ("se toca") con los vecinos ubicados en los rincones. El cobre metálico cristaliza en una red cúbica centrada en las caras, el lado de la celda unidad tiene  $3,61\text{Å}$ . Calcule el radio atómico del cobre y la densidad del metal.

**5.** El níquel cristaliza en una red cúbica centrada en las caras. El radio atómico del níquel es de  $1,24\text{Å}$ . ¿Cuál es la longitud del lado de la celda unidad en el níquel y cuál es la densidad del metal?

**6.** Un elemento cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. El lado de la celda unidad es  $2,68\text{Å}$  y la densidad del cristal es  $7,69\text{ g/cm}^3$ . Calcule el peso atómico del elemento.

**7.**

- La celda unidad del metal aluminio es cúbica con un lado de  $4,05\text{Å}$ . Determine el tipo de celda unidad (primitiva, centrada en las caras o centrada en el cuerpo) si el metal tiene una densidad de  $2,70\text{ g/cm}^3$ .
- El platino tiene una densidad de  $21,5\text{ g/cm}^3$ . Cuantos átomos hay en la celda unitaria si ella es cúbica con un lado de  $3,914\text{Å}$ ? La celda será cúbica simple, cúbica centrada en las caras o cúbica centrada en el cuerpo?

**8.**

- En un ordenamiento tridimensional de empaquetamiento compacto de esferas de igual tamaño indique cuál es el número de coordinación de cada esfera.
- Cuál es el número de coordinación de cada esfera en una estructura cúbica primitiva?
- Cuál es el número de coordinación de cada esfera en una red cúbica centrada en el cuerpo.

**9.** Describa las diferencias entre el empaquetamiento cúbico compacto y el hexagonal compacto. Estas dos formas de empaquetamiento compacto difieren en la fracción de espacio libre en la red?. Explique.

**10.** Un cristal de NaCl puro es transparente a la luz visible. Irradiando un cristal de NaCl con luz de un láser de Helio-Neón de longitud de onda de  $632\text{ nm}$  no produce la aparición de un patrón de difracción. ¿Por qué esto es así? ¿Por qué este mismo cristal puede difractar radiación X, de longitud de onda  $1,395\text{Å}$ ?

**11.** Describa qué se entiende por "interferencia constructiva" y por "interferencia destructiva", y explique cómo estos términos se aplican a la difracción de rayos X por un cristal.

**12.** Para cuál de los siguientes materiales Ud. esperaría obtener patrones de difracción de Rayos X bien definidos:

- a) un cristal de azúcar;                      b) KBr; c) agua líquida;  
d) hierro puro;                      e) hielo;                      f) un trozo de un tapón de goma.

**13.** La sílice amorfa tiene una densidad de alrededor de  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , mientras que la densidad del cuarzo cristalino es  $2,65 \text{ g/cm}^3$ . Explique el motivo de estas diferencias en densidades.

## Resultados

**4.** a)  $r = 1,28$  y  $\delta = 8,97 \text{ g/cm}^3$

**5.** a)  $a = 3,5$  y  $\delta = 9,09 \text{ g/cm}^3$

**6.** 44,555 u.m.a.

**7.**

- a) celda cúbica centrada en las caras  
b) celda cúbica centrada en las caras

**8.**

- a) 12  
b) 6  
c) 8

**9.** ECC: A-B-A                      ECH: A-B-C

En ambas estructuras existe el mismo porcentaje de espacios vacíos: 26%.

**12.** a; b; d; e

# EL ESTADO GASEOSO

## Consideraciones generales

Según la Teoría atómica, las moléculas pueden tener o no cierta libertad de movimientos en el espacio; estos grados de libertad microscópicos están asociados con el concepto de orden macroscópico. La libertad de movimiento de las moléculas de un sólido está restringida a pequeñas vibraciones; en cambio, las moléculas de un gas se mueven aleatoriamente, y sólo están limitadas por las paredes del recipiente que las contiene.

## Fundamentos

Para describir el estado o condición de un gas debemos especificar cuatro variables: Presión, Temperatura, Volumen y Cantidad de Gas. El volumen usualmente es medido en litros (L), y la temperatura en la escala Kelvin (K). La presión es definida como la fuerza por unidad de área. En el sistema de unidades SI se la expresa en Pascales (Pa), donde  $1\text{Pa}=1\text{N/m}^2 = 1\text{kg/ms}^2$ . Más comúnmente se la expresa en milímetros de mercurio (mm Hg) o en atmósferas (atm).

La presión de una atmósfera estándar es igual a 101,325 kPa, o 760 mm Hg. Para medir la presión atmosférica se usa un barómetro, mientras que para medir la presión de un gas dentro de un recipiente se utiliza un manómetro.

## Gases ideales

De los tres estados de agregación de la materia, el estado gaseoso es el más simple de estudiar, ya que el comportamiento macroscópico de los gases puede describirse en términos de relaciones matemáticas sencillas. Sus propiedades físicas se pueden describir en términos de cantidad de gas en la muestra, de su volumen, temperatura y presión. Estas son las denominadas **variables de estado**.

Muchos gases a presiones de alrededor de 1 atm y temperatura de 300 K (aproximadamente la temperatura ambiente) o mayores, obedecen razonablemente bien la ecuación de gas ideal para calcular los cambios en una de las variables cuando una o más de las restantes son modificadas.

Se desarrollaron leyes empíricas que relacionan las variables de estado:

La ley de **Boyle-Mariotte** relaciona el volumen y la presión de un gas en forma inversamente proporcional, manteniendo la temperatura constante:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

La ley de **Gay-Lussac** afirma que el volumen de un gas, a presión constante, es directamente proporcional a la temperatura absoluta:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

La ley de **Charles** que, a volumen constante, establece que la presión de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta del sistema:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

(La temperatura se mide en kelvin ( $273 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ ))

De las tres se deduce la **ley universal de los gases**:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Y la **ley de los gases ideales**:

$$PV = nRT$$

El comportamiento de los gases puede explicarse a través de la **Teoría cinético molecular** considerando:

- Las moléculas (o átomos) de los gases están en continuo movimiento y se mueven al azar, chocando en todas direcciones unas con otras. Las colisiones son elásticas.
- El volumen ocupado por las moléculas es despreciable frente al volumen en el que está contenido el gas.
- Las fuerzas de atracción y repulsión entre moléculas de un gas son despreciables.
- Si bien pueden existir choques entre moléculas del gas, la energía cinética promedio se mantiene constante en el tiempo, a T constante.
- La energía cinética promedio es proporcional a la T absoluta. A cualquier T las moléculas de cualquier gas tienen la misma energía cinética promedio

Lo expuesto anteriormente es válido para gases ideales pero los gases tienen un comportamiento real. En la realidad, las moléculas de un gas no tienen todas la misma energía cinética en un dado instante. Sus velocidades están distribuidas sobre un amplio intervalo de valores; la distribución varía con el peso molecular del gas y la temperatura.

Las moléculas de un gas real poseen un volumen finito y así sufren frecuentes colisiones unas con otras. Debido a estas colisiones el camino libre medio (esto es, la distancia media recorrida por una molécula entre dos colisiones sucesivas) es muy corto. Las colisiones entre las moléculas limitan la velocidad a la cual una molécula de gas puede difundir a través del espacio ocupado por otras moléculas e influye en la conductividad térmica del gas.

El alejamiento del comportamiento ideal aumenta a medida que la presión aumenta y la temperatura disminuye (es decir, la densidad del gas aumenta). La extensión de esta no-idealidad de un gas real puede verse considerando la cantidad  $pV/RT$  para un mol de gas en función de la presión; para un gas ideal esta cantidad es exactamente 1 a todas las presiones (debemos notar que  $PV/RT$  no es una función de  $P$  para un gas ideal). Los gases reales se alejan del comportamiento ideal debido a que las moléculas tienen un volumen finito (lo que conduce a  $PV/RT > 1$ ), o a que las moléculas experimentan fuerzas atractivas unas con otras durante el instante de sus colisiones (lo que conduce a una relación  $PV/RT < 1$ ).

**La ecuación de Van der Waals** es una ecuación de estado para gases que modifica (o corrige) la ecuación de gases ideales para representar más correctamente el comportamiento de presión y volumen de los gases reales.

$$\left( P + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

( $a$  y  $b$  son constantes determinadas experimentalmente para cada gas).

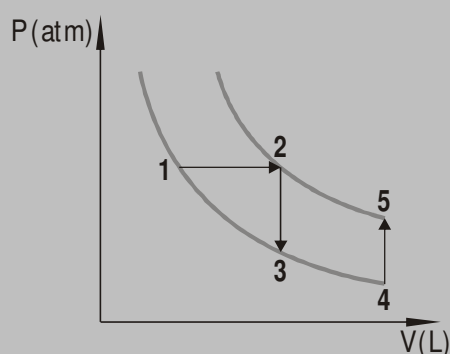
Una característica importante de los gases es su capacidad de difundir. La difusión de un gas es la mezcla gradual de moléculas/átomos de dos gases propiciada por las propiedades cinéticas de los mismos. La velocidad a la cual un gas "escapa" a través de un pequeño orificio en la pared de su recipiente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular (**ley de difusión de Graham**).

$$\mu = \sqrt{\frac{3RT}{PM}}$$

De esta fórmula se concluye que la raíz cuadrada de la velocidad media,  $\mu$ , varía en proporción a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta e inversamente con la raíz cuadrada del peso molecular.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. Dadas las siguientes transformaciones:  
 Representélas en un gráfico V-T y T-P.



2. Un tanque de 30 litros contiene gas a una presión de 2 atm a temperatura normal. Calcule la presión que ejercerá la misma masa de gas en ese recipiente si se lo enfría hasta  $-40^{\circ}\text{C}$ .

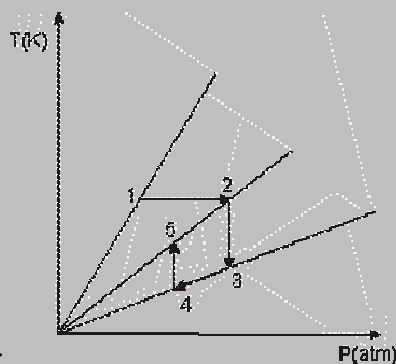
3. Una cierta masa gaseosa ocupa un volumen de  $500\text{ cm}^3$  en C.N.P.T. Calcule qué volumen ocupará la misma cantidad de gas si ahora se somete a una presión de 1000 mm de Hg y a  $0^{\circ}\text{C}$  de temperatura.

4. Un gas ideal ocupa un volumen de 28 L a una presión de 2 atm y temperatura de  $-23^{\circ}\text{C}$ . Calcule cuál será su volumen en C.N.P.T.

5. Dos moles de un gas ideal realizan las transformaciones indicadas en el siguiente gráfico. Sabiendo que:  $P_1 = 10\text{ atm}$ ,  $V_1 = 6\text{ L}$ ,  $P_3 = 20\text{ atm}$ ,  $V_4 = 1,5\text{ L}$ ,  $T_4 = 137\text{ K}$ ; calcule:

- a)  $T_1$ ;    b)  $V_2$ ;    c)  $T_3$ ;    d)  $P_4$     e)  $T_5$

g) Represente las transformaciones en un gráfico P-V y V-T. Indique en cada caso el tipo de transformación que ocurre al pasar de un estado a otro.



6. Un gas que se encuentra a  $27^{\circ}\text{C}$  es calentado a presión constante hasta que su volumen se duplica. Calcule la temperatura final. Exprese el resultado en  $^{\circ}\text{C}$ .

7. Un recipiente de  $100\text{ cm}^3$  contiene oxígeno a presión de 0,5 atm y temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ . Calcule:

- a) número de moles del gas en el recinto,  
 b) número de moléculas,  
 c) número de átomos de oxígeno presentes.

8. Un gas está sometido a una presión de 2 atm y a una temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$ . Sabiendo que 2 moles de ese gas pesan 58 gramos. Calcule su densidad en las condiciones indicadas.

**9.** Calcule la masa de una molécula de un gas sabiendo que a  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  y presión de  $1520\text{ mm de Hg}$  su densidad es de  $2,44\text{ g/L}$ .

**10.** Se vaporiza una masa de  $1,225\text{ g}$  de un líquido volátil, dando  $400\text{ mL}$  de vapor cuando se mide sobre agua a  $30^{\circ}\text{C}$  y  $770\text{ mm de Hg}$ . La presión de vapor de agua a  $30^{\circ}\text{C}$  es  $32\text{ mm de Hg}$ . Calcule el P.M. de la sustancia.

**11.** ¿Cuántos gramos de oxígeno están contenidos en  $10,5\text{ L}$  de oxígeno medidos sobre agua a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $740\text{ mm de Hg}$ ? Presión de vapor de agua a  $25^{\circ}\text{C} = 24\text{ mm de Hg}$ .

**12.** Un globo de hidrógeno, perfectamente elástico de  $2\text{ m}$  de diámetro, se soltó a nivel del mar. ¿Cuál será su diámetro cuando haya subido a  $3050\text{ m}$  sobre el nivel del mar? Supóngase que no hay cambio de temperatura. Las presiones atmosféricas son de  $760\text{ mm de Hg}$  al nivel del mar y  $511\text{ mm de Hg}$  a  $3050\text{ m}$  sobre el nivel del mar. (Volumen de la esfera =  $4/3\pi r^3$ ).

**13.** Se tienen dos balones conectados por medio de una llave, en el primer balón de volumen desconocido, se coloca un gas ideal a presión de  $2,5\text{ atm}$ ; y en el segundo balón cuyo volumen es de  $750\text{ cm}^3$  se hace vacío. Se abre la llave de manera que el gas se expande al segundo balón. La expansión se produce a temperatura constante y la presión final es de  $760\text{ mm de Hg}$ . Calcule el volumen del primer balón.

**14.** Una mezcla de  $2\text{ g}$  de  $\text{CO}_2$  y  $4\text{ g}$  de  $\text{CO}$  está contenida en un recipiente a  $17^{\circ}\text{C}$  y a una presión de  $700\text{ mm de Hg}$ . Calcule el volumen del recipiente y la presión parcial de cada gas.

**15.** La composición del aire seco a nivel del mar, en porcentajes de masa, es:  $\text{N}_2$   $75,25\%$ ;  $\text{O}_2$   $23,15\%$ ;  $\text{Ar}$   $1,28\%$ ;  $\text{CO}_2$   $0,046\%$

Indique cuál es la presión parcial de cada componente, conociendo que  $0,040$  moles de "aire" ocupan  $1\text{ dm}^3$  a  $25^{\circ}\text{C}$ .

**16.** Indique cuál de las siguientes afirmaciones (si existe alguna) es falsa. En caso que así sea, corríjala.

- a) A temperatura y volumen constante, la presión es inversamente proporcional al número de moles del gas.
- b) A  $V$  constante, la  $P$  de una dada cantidad de gas aumenta en proporción a la  $T$  absoluta.
- c) Un aumento en  $V$  de una dada cantidad de gas a  $P$  constante se puede producir por un aumento en la  $T$  absoluta.
- d) A  $V$  constante la  $P$  de un gas es inversamente proporcional a  $T$ .

**17.** En la actualidad se cree que la atmósfera de Titán, la más grande de las lunas

que posee Saturno, consiste de 82% en moles de  $N_2$ , 12% en moles de Ar y 6,0% en moles de metano,  $CH_4$ , como sus componentes principales. Calcule:

- a) El peso molecular promedio de la atmósfera de Titán.
- b) La densidad de la atmósfera de Titán, conociendo que la temperatura en superficie es 95 K y la presión es de 1,6 atmósferas terrestres. Suponga comportamiento de gases ideales.

**18.** Enuncie los postulados básicos de la Teoría Cinética de gases y comente su significado físico.

**19.** Se prepara una mezcla de hidrógeno y helio tal que las moléculas de cada gas producen el mismo número de colisiones en la pared por unidad de tiempo. ¿Qué gas tiene la concentración más alta?

**20.** Desde la Teoría Cinética es posible obtener una expresión que relaciona la velocidad cuadrática promedio de las moléculas de un gas con la temperatura. ¿Qué se puede decir de la velocidad "real" que tiene cada molécula?

**21.** ¿Qué significado físico tienen las constantes a y b en la ecuación de estado de van der Waals para los gases reales?

**22.** Suponga que tiene dos recipientes de 1l, uno contiene  $N_2$  a TPN y otro que contiene  $CH_4$  a TPN. Compare estos dos sistemas en cuanto a:

- a) número de moléculas
- b) densidad
- c) Energía cinética promedio de las moléculas
- d) Velocidad de efusión a través de una fuga diminuta.

**23.** A cierta cantidad de átomos de helio (He) le toma 10s para efundir a través de una barrera porosa. ¿Cuánto tiempo le tomará a la misma cantidad de moléculas de metano ( $CH_4$ ) para efundir en las mismas condiciones?

**24.** Utilice la ecuación de van der Waals para calcular la presión de un mol de etano  $C_2H_6$  a  $0^\circ C$  en un volumen de 22,400 litros. Compare con la presión que tendría un gas ideal bajo las mismas condiciones. Repita el cálculo para el gas Helio (He).

**25.** Calcular el volumen molar del gas oxígeno a TPN a partir de la ecuación de van der Waals y compárelo con el valor real de 22,397 litros. Interprete el resultado.

**26.** Explique basándose en la Teoría Cinética de los gases por qué es de esperar que los gases se enfríen cuando se expanden en el vacío. ¿Este fenómeno se debería dar igualmente para un gas ideal y para un gas real?

**27.** Los gases reales siguen la ecuación de estado  $PV=nRT$  sólo a presiones muy bajas. Utilizando los datos siguientes para oxígeno y dióxido de carbono a  $0^\circ C$



muestre gráficamente que el producto PV no es una constante tal como pronostica la ley de gases ideales. Determine el valor que tendría RT para todos los gases ideales a 0°C y sugiera cuál es la forma matemática de la ecuación de estado que sigue el gas CO<sub>2</sub>.

O <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	
P (atm)	PV (atm. dm <sup>3</sup> )	P(atm)	PV (atm.dm <sup>3</sup> )
1,0000	22,3939	1,00000	22,2643
0,7500	22,3987	0,66667	22,3148
0,5000	22,4045	0,50000	22,3397
0,2500	22,4096	0,33333	22,3654
		0,25000	22,3775
		0,16667	22,3897

## Resultados

2. 1,707 atm

3. 380 mL

4. 61,152 L

5.

a) 365,854 K;

b) 3 L

c) 182,927 K

d) 14,979 atm

e) 274 K

6. 327°C

7.

a)  $1,948 \times 10^{-3}$  moles

b)  $1,17 \times 10^{21}$  moléc.

c)  $2,34 \times 10^{21}$  átomos

8. 2,499 g/L

9.  $4,985 \times 10^{-23}$  g

10. 78,359 g

11. 12,954 g

12. 2,283 m

13. 500 cm<sup>3</sup>

14. 4,854 L; P<sub>CO2</sub> = 0,220 atm;  
P<sub>CO</sub> = 0,711 atm

15. P<sub>N2</sub> = 0,778 atm; P<sub>O2</sub> = 0,209 atm;  
P<sub>Ar</sub> = 0,009 atm;  
P<sub>CO2</sub> = 0,0003 atm

16. a y d falsas.

17.

a) 28,72

b) 5,898g/L

23. 20 seg



# CINETICA QUÍMICA

## Generalidades

Una reacción se dice espontánea cuando  $\Delta G < 0$  a una dada temperatura, sin embargo esto no indica con que velocidad se produce dicha reacción. Por ejemplo, el carbono y el oxígeno pueden encontrarse juntos a temperatura ambiente por tiempo indefinido sin reaccionar, aún cuando su reacción es espontánea a esa temperatura. Esto quiere decir que ***una reacción espontánea puede ser cinéticamente muy lenta.***

En relación a los procesos geológicos, las escalas de tiempo involucradas en los estudios cinéticos están comprendidas entre  $10^{-12}$  segundos (movimiento molecular) y  $10^{15}$  segundos (100 millones de años, escalas de tiempo características en tectónica de placas). Entre ambos extremos hay 27 órdenes de magnitud, dentro del cual podemos distinguir procesos geoquímicos tales como:

- Formación de complejos moleculares
- Fenómenos de adsorción de complejos en superficies minerales
- Reacción en las superficies
- Flujo de masa
- Fraccionamiento isotópico
- Desintegración radiactiva
- Nucleación y crecimiento cristalino
- Oxidación, reducción
- Diagénesis
- Generación de magmas
- Ciclos geoquímicas
- Subducción
- Convención del manto
- Erosión, etc.

La cinética química puede definirse como el área que estudia todos los aspectos de la ***velocidad de las reacciones*** químicas y ***los factores*** de los que dependen. De estos estudios surge el conocimiento de ***los mecanismos de reacción.***

## Fundamentos

La **Cinética Química**, a diferencia de la termodinámica, se ocupa del camino y los estados intermedios que sigue un sistema para llegar al estado de equilibrio.

Existen reacciones monodireccionales, en las que la formación de los productos de reacción está irreversiblemente favorecida en el equilibrio dado que la velocidad de la reacción inversa es despreciable en todas las circunstancias frente a la de la reacción directa. Hay reacciones que son verdaderos equilibrios en las que los procesos *directo* e *inverso* contribuyen de manera significativa en la velocidad neta.

Basado en la teoría cinética, la *teoría de las colisiones* establece que para que se produzca una reacción química entre dos moléculas o reactantes, estas tienen que chocar con una *orientación* y *con una energía adecuadas*. Esto quiere decir que los factores que favorezcan un aumento en el número de choques o un aumento de energía de los reactantes, aumentará la velocidad de reacción.

Los factores que influyen en la cinética de una reacción son: concentración y estado físico de los reactantes, presencia de catalizadores, temperatura, fuerza iónica, etc.

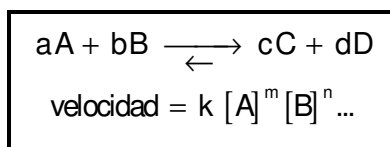
La velocidad de una reacción solo puede determinarse experimentalmente y se hace a través del cambio de concentración de uno a más de los reactivos o de los productos de la reacción, en función del tiempo (M/s ó mol/L s).

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{1}{m_x} \frac{\Delta \text{concentración}}{\text{tiempo}} \left[ \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \right]$$

( $m_x$  coeficiente estequiométrico y signo negativo cuando se trata de disminución de concentración del reactante en cuestión)

La forma de esta función, para un dado equilibrio, se conoce como "**ley de velocidad**", primer problema a resolver de la reacción experimental.

Para el caso de una reacción monodireccional, homogénea, que transcurre en un sistema cerrado con todas las variables constantes excepto la concentración, la ley de velocidad es:



Donde **k** es la constante de velocidad, **[A]**, **[B]**, etc, concentración molar de los reactantes y **m**, **n** orden de la reacción respecto de A y B respectivamente, los que no necesariamente coinciden con los coeficientes estequiométricos. La suma de **m** + **n** da el orden global de la reacción

La reacción puede ser de orden 0: no hay variación de concentración con el tiempo (constante); orden 1: variación lineal; orden 2: variación cuadrática, etc.

Por otra parte, la ecuación balanceada de una reacción representa el cambio químico neto que se produce para una reacción química dada. En realidad es el resultado de la suma de una serie de reacciones sencillas denominados procesos elementales. Cada una de estas etapas tiene su propia velocidad y la que presente menor velocidad será la que determine la velocidad de todo el proceso. El orden en que se producen los procesos elementales para formar los productos finales se denomina "**mecanismo de reacción**".

### Resumiendo:

La **cinética química** trata dos aspectos básicos de los procesos químicos:

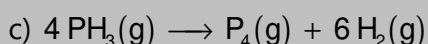
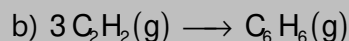
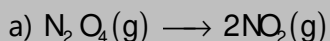
- La descripción del **mecanismo de reacción**
- La formulación de la **ley de velocidad** que describa adecuadamente y en detalle la velocidad de la reacción.

La ley de velocidad es característica de cada reacción, se determina experimentalmente y en general no se puede deducir de la estequiometría de la reacción.

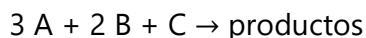
El mecanismo de reacción es el conjunto de pasos y estados intermedios que se producen durante la misma.

## CUESTIONARIO Y PROBLEMAS

1. Expresar la velocidad de las siguientes reacciones:



2. Escriba la ecuación de velocidad de una reacción:



Para la cual:

	[A]	[B]	[C]	V <sub>inicial</sub>
I	0,4	0,1	0,2	v
II	0,4	0,2	0,4	8v
II	0,2	0,2	0,2	v
IV	0,4	0,1	0,4	4v

3. La producción de  $\text{COCl}_2$  a partir de  $\text{CO}$  y  $\text{Cl}_2$  presenta un mecanismo con las si-

güientes etapas: (1)  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$ ; (2)  $\text{Cl} + \text{CO} \rightarrow 2 \text{Cl} + \text{CoCl}$  (3)  $\text{COCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ .

Las etapas (1) y (2) y sus inversas son rápidas.

Las (3) es lenta. Deducir la ecuación de velocidad.

4. Se encontró que la reacción  $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ , la velocidad de formación de C es 0,80 mol/L h. ¿Cuál es la velocidad de desaparición de A y de B?

5. Una reacción  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  pasó de ser 0,1 M en A a ser 0,01 M en un minuto y 40 segundos. Calcular la velocidad promedio de la reacción en ese tiempo.

6. El compuesto A se descompone espontáneamente al dejarlo en un recipiente de vidrio, según la siguiente reacción:  $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ . Se han obtenido los siguientes datos para la velocidad de reacción, en función de la concentración inicial de A.

	$[\text{A}]_0 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$	$v_0 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right)$
• Experiencia 1	0,040	$1,02 \cdot 10^{-3}$
• Experiencia 2	0,050	$1,02 \cdot 10^{-3}$
• Experiencia 3	0,080	$1,02 \cdot 10^{-3}$

a) ¿Cuál es la expresión de velocidad? b) determinar el orden de la reacción

7. De una reacción química entre dos reactivos A y B, se han obtenido los siguientes datos:

	$[\text{A}]_0 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$	$[\text{B}]_0 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$	$v_0 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right)$
• Experiencia 1	0,10	0,20	32
• Experiencia 2	0,10	0,10	8
• Experiencia 3	0,30	0,10	24

- Escribir la ecuación de velocidad y determinar el orden respecto a cada reactante.
- Calcular la constante de velocidad.
- Averiguar la velocidad inicial de la reacción si  $[\text{A}]_0 = 0,20$  y  $[\text{B}]_0 = 0,20$
- Hallar la concentración inicial de B necesaria para que la velocidad inicial sea  $6 \times 10^2$  mol/Lmin, si  $[\text{A}]_0 = 0,3\text{M}$ .

8. De una reacción química entre dos reactivos A y B se han obtenido los datos de la siguiente tabla:

	[A] <sub>0</sub>	[B] <sub>0</sub>	v <sub>0</sub>
• Experiencia 1	0,1	0,1	1,35 × 10 <sup>-3</sup>
• Experiencia 2	0,2	0,1	2,70 × 10 <sup>-3</sup>
• Experiencia 3	0,2	0,2	5,40 × 10 <sup>-3</sup>

Determinar: a) la ecuación cinética b) el valor de la constante de velocidad.

## Respuestas

1.

$$a) v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

$$b) v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_6]}{dt}$$

$$c) -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{P}_4]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

d)

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

2.  $v = k [\text{A}] [\text{B}] [\text{C}]^2$

3.  $v = k [\text{COCl}] [\text{Cl}_2]$

4.  $v_A = 1,60 \text{ mol/Lh}; v_B = 0,80 \text{ mol/Lh}$

5.  $v_A = -9,0 \times 10^{-4} \text{ M/s}$

6.

a) La velocidad es constante

b) el orden de la reacción es  $n=0$

7.

a)  $v = k [\text{A}] [\text{B}]^2$ ;

b)  $8,0 \times 10^3 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ ;

c)  $64 \text{ mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;

d)  $[\text{B}] = 6,45 \times 10^{-2} \text{ M}$

8.

a)  $v = k [\text{A}] [\text{B}]$ ;

b)  $K = 1,35 \times 10^{-1} \text{ M s}^{-1}$





