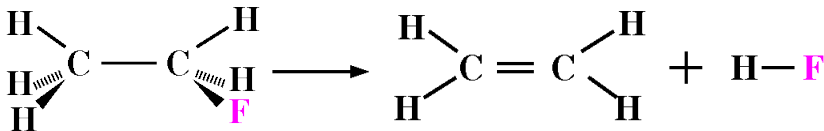


Tema 3: Ecuaciones químicas y disoluciones

- Reacciones químicas y la ecuación química.
- Estequiometría.
- Concepto y determinación del reactivo limitante.
- Rendimiento de la reacción.
- Definición de disolución.
- Clases de disoluciones.
- Formas de expresar la concentración de una disolución.
- Proceso de dilución.
- Propiedades coligativas de las disoluciones.

Reacciones químicas y la ecuación química

- Una reacción química es un proceso en el que una o varias moléculas (**reactivos**) sufren una transformación en otras diferentes (**productos**).
- Por ejemplo:



Reacciones químicas y la ecuación química

- Una **ecuación química** (también llamada **estequiométrica**) es una representación simbólica de una reacción química.
- Las moléculas se representan en términos de sus fórmulas moleculares.
- Los reactivos aparecen a la izquierda de la expresión y los productos a la derecha.
- Reactivos y productos aparecen separados por una flecha (simple o doble).
- Las fórmulas pueden aparecer precedidas de números llamados **coeficientes estequiométricos**.
- Ejemplo: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

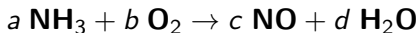
- La finalidad de los coeficientes estequiométricos es que la ecuación química refleje dos importantes leyes de conservación que se cumplen en las reacciones: la **ley de conservación de la materia** y la **ley de la conservación de la carga**.
- Cuando un coeficiente estequiométrico es igual a uno, no se escribe explícitamente.
- Cuando una ecuación química cumple esas dos condiciones, se dice que está **ajustada**.

Leyes de conservación de la materia y de la carga

- Las reacciones químicas no hacen desaparecer átomos ni crean otros nuevos, por tanto:
- Todos los átomos que aparecen a la izquierda de la ecuación (reactivos) deben aparecer en las mismas cantidades a la derecha (productos).
- Ejemplo: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- La suma algebraica de las cargas de los reactivos (carga neta) debe ser igual a la suma algebraica de las cargas de los productos.
- Ejemplo: $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Ce}^{3+}$
- Carga neta de los reactivos: $2 \times (+4) + 2 \times (-1) = +6$.
- Carga neta de los productos: $2 \times (+3) = +6$.

Ejemplo de ajuste de una ecuación química

Sea la siguiente ecuación con los coeficientes estequiométricos sin determinar:



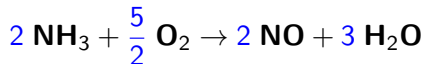
Aplicando la ley de conservación de la materia a cada tipo de átomo, resulta

$$\text{N : } a = c \qquad \text{H : } 3a = 2d \qquad \text{O : } 2b = c + d$$

Es un sistema homogéneo. Para resolverlo, se fija uno de los coeficientes y se determinan los demás.

Haciendo $a = 2$, resulta: $c = 2$, $d = 3$ y $b = 5/2$.

La ecuación ajustada queda:



Otro ejemplo de ajuste

Sea la reacción: $a \text{Pt} + b \text{Cl}^- + c \text{NO}_3^- + d \text{H}^+ \rightarrow e [\text{PtCl}_4]^{2-} + f \text{NO}_2 + g \text{H}_2\text{O}$

$$\text{Pt} : a = e \quad \text{Cl} : b = 4e \quad \text{N} : c = f \quad \text{O} : 3c = 2f + g$$

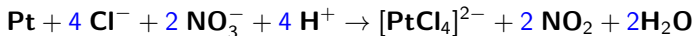
$$\text{H} : d = 2g \quad q : b \cdot (-1) + c \cdot (-1) + d = e \cdot (-2)$$

Haciendo: $e = 1$, se obtiene: $a = 1$, $b = 4$, más el sistema: $c = f$,
 $3c = 2f + g$, $d = 2g$, $-4 - c + d = -2$.

Sustituyendo en términos de c , las ecuaciones anteriores dan: $f = c$, $g = c$,
 $d = 2c$, $-4 - c + 2c = -2$.

Cuya solución es: $c = 2$, $d = 4$, $g = 2$ y $f = 2$.

Los resultados anteriores dan la ecuación ajustada:



Concepto y determinación del reactivo limitante

- La composición de un sistema suele expresarse en términos del número de moles de cada sustancia presente en el sistema. En el caso de disoluciones, suele expresarse en términos de las **concentraciones** de las sustancias.
- La característica de un **sistema reactivo** es que su composición varía en el tiempo.
- Cuando la composición de un sistema permanece constante en el tiempo, se dice que está en **equilibrio**.
- La composición de un sistema reactivo **cerrado** (que no pierde ni gana materia) aparece ligada por la estequiometría.
- Conociendo la composición en un instante dado y su ecuación química, para determinar la composición en otro instante cualquiera basta con determinar la cantidad de uno cualquiera de los reactivos.
- Las cantidades de los restantes pueden determinarse a partir de ella y de los coeficientes estequiométricos en términos del **grado de avance de la reacción**.

Concepto y determinación del reactivo limitante

Ecuación química y composición de un sistema reactivo

- Sea una reacción de la forma:



- Las relaciones entre las variaciones de la cantidad de A y las cantidades de las restantes especies vienen dadas por

$$\Delta n_B = \frac{b}{a} \Delta n_A; \Delta n_C = \frac{c}{a} \Delta n_A; \Delta n_D = -\frac{d}{a} \Delta n_A; \Delta n_E = -\frac{e}{a} \Delta n_A$$

con $\Delta n_i = n_i - n_i^0$, donde n_i^0 es el número de moles de la sustancia i en un instante dado (t_0).

Concepto y determinación del reactivo limitante

Grado de avance de una reacción

- Las ecuaciones anteriores permiten definir el **grado de avance de la reacción** como:

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{-a} = \frac{\Delta n_B}{-b} = \frac{\Delta n_C}{-c} = \dots = \frac{\Delta n_D}{d} = \frac{\Delta n_E}{e} = \dots$$

- o lo que es equivalente:

$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{-a} = \frac{n_B - n_B^0}{-b} = \frac{n_C - n_C^0}{-c} = \dots = \frac{n_D - n_D^0}{d} = \frac{n_E - n_E^0}{e} = \dots$$

- Genéricamente:
- $$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i con signo **negativo** para los **reactivos** y **positivo** para los **productos**.

- El convenio de signos de ν_i garantiza que ξ es **positivo** si el sistema **progres**a **hacia los productos** y **negativo** si el sistema **retrocede hacia los reactivos**.

Concepto y determinación del reactivo limitante

Grado de avance de una reacción

- El grado de avance de la reacción permite conocer la composición del sistema en un instante cualquiera a partir de su composición en un instante dado, t_0 .
- Sea una reacción de la forma:

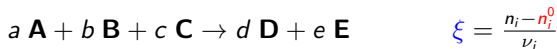


- Sean n_A^0 , n_B^0 , n_C^0 , n_D^0 , n_E^0 los números de moles de las sustancias en el instante t_0 .
- De acuerdo con lo visto antes:

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

Concepto y determinación del reactivo limitante

Grado de avance de una reacción



- en un instante cualquiera: $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$

- es decir:
$$\begin{aligned} n_A &= n_A^0 - a \xi & n_B &= n_B^0 - b \xi & n_C &= n_C^0 - c \xi \\ n_D &= n_D^0 + d \xi & n_E &= n_E^0 + e \xi \end{aligned}$$

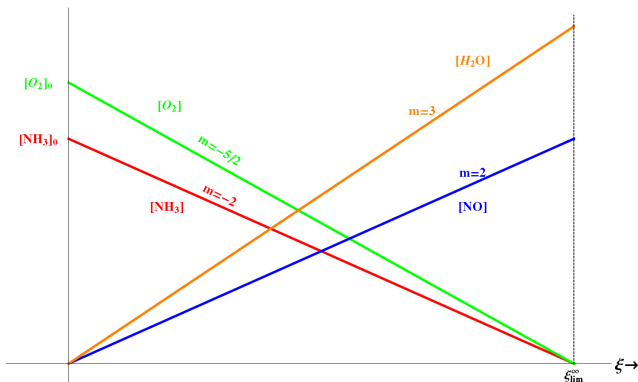
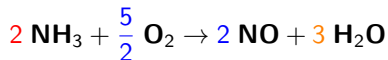
- El valor de ξ en el instante considerado se puede determinar midiendo el número de moles de alguna de las sustancias en ese instante (p. ej. n_A) y despejando de la ecuación correspondiente ($\xi = \frac{n_A - n_A^0}{-a}$).

Terminación de una reacción química

- El final de una reacción química puede producirse por agotamiento de alguno o algunos de los reactivos o porque el sistema alcance una situación de equilibrio.
- Si el final se produce por agotamiento de algún reactivo, se dice que la reacción es **completa**.
- En una reacción completa, el reactivo que se agota en primer lugar recibe el nombre de **reactivo limitante**.
- El reactivo limitante viene determinado por la composición de partida del sistema y por la estequiometría de la reacción.

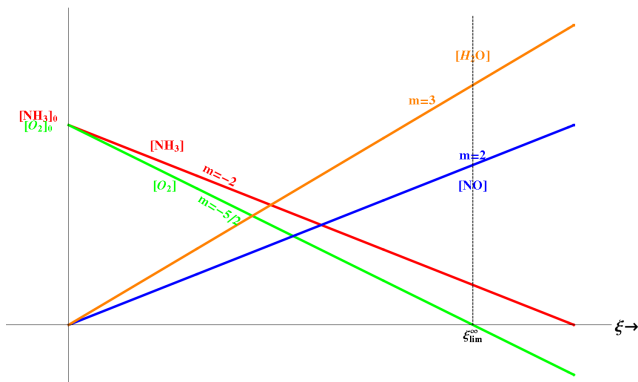
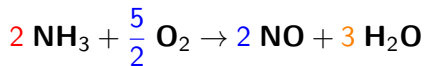
Concepto y determinación del reactivo limitante

Reacciones completas en condiciones estequiométricas



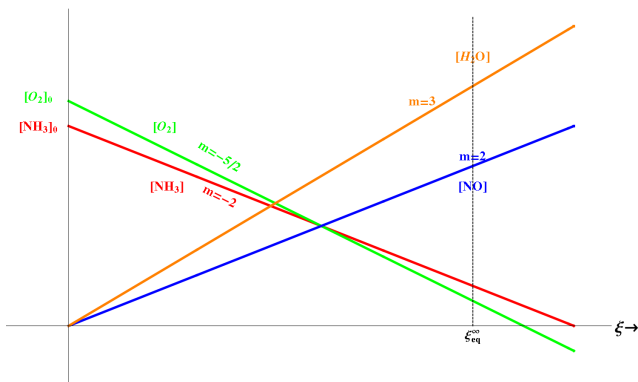
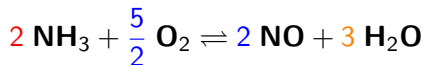
Concepto y determinación del reactivo limitante

Reacciones completas en condiciones no estequiométricas



Concepto y determinación del reactivo limitante

Reacciones incompletas



Concepto y determinación del reactivo limitante

- Para determinar cuál es el reactivo limitante, basta con calcular $\xi_i^\infty = -n_i^0/\nu_i$ para todos los reactivos. El reactivo limitante es aquél para el que ξ_i^∞ sea menor: $\xi_i^\infty \geq \xi_{lim}^\infty \quad \forall i$.
- Demostración:

$$\xi_i^\infty \geq \xi_{lim}^\infty$$

$$\frac{-n_i^0}{\nu_i} \geq \xi_{lim}^\infty$$

$$n_i^0 \geq -\nu_i \xi_{lim}^\infty \quad \dagger$$

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi_{lim}^\infty \geq 0$$

donde el signo de igualdad en la última ecuación corresponde al reactivo (o reactivos) limitante.

\dagger Nótese que $-\nu_i > 0$ para los reactivos.

Rendimiento de una reacción

- A menudo, las reacciones terminan sin que todos los reactivos (o el limitante) se transformen en productos.
- Esto puede ocurrir bien porque la reacción no se complete (acabe en un equilibrio) o porque existan otras reacciones que compitan con la considerada.
- Se define el **rendimiento de la reacción** como:

$$rend = \frac{\xi^{final}}{\xi_{lim}^{\infty}} \times 100\%$$

Donde ξ^{final} es el grado de avance alcanzado cuando se termina la reacción.

- La cantidad de **productos** formados en función del rendimiento resulta:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi_{lim}^{\infty} \times \frac{rend}{100}$$

Definición de disolución

Clasificación de la materia

Materia

¿Puede separarse mediante un proceso físico?

SI

NO

Mezcla

Sustancia pura

¿Es homogénea?

¿Se descompone por un
proceso químico?

SI

NO

SI

NO

Homogénea
Disolución

Heterogénea

Compuesto

Elemento

Definición de disolución

- Una **disolución** (**solución**) es una mezcla homogénea, a nivel molecular, de dos o más sustancias.
- El **disolvente** (**solvente**) es el componente que está en mayor proporción. Determina además el estado de agregación de la disolución.
- Los **solutos** son, por tanto, los componentes disueltos en el disolvente.

Clases de disoluciones

Solvente	Solutos	Ejemplos
Sólido	Sólido Líquido Gas	Aleaciones: Acero (C+Fe), Bronce (Cu+Sn) Amalgamas: $\text{Au}(s) + \text{Hg}(\ell)$ Metal + $\text{H}_2(g)$
Líquido	Sólido Líquido Gas	$\text{ClNa}(s) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Gas	Sólido Líquido Gas	Naftalina en aire (sublimación) $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ en aire $\text{O}_2(g)$ en $\text{N}_2(g)$

Formas de expresar la concentración de una disolución

- Tanto por ciento (%) en masa, también denominado porcentaje.

$$\% \text{ masa}_i = \frac{\text{masa}_i}{\sum_j \text{masa}_j} \times 100 \quad [\%]$$

- Molaridad, M , también denominada concentración molar, se suele representar con corchetes, ej. $[\text{NaCl}]$.

$$M_i = \frac{n_i}{V_{\text{disolucion}}(\ell)} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

- Molalidad, m , también denominada concentración molal.

$$m_i = \frac{n_i}{\text{masa de disolvente (kg)}} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$$

Formas de expresar la concentración de una disolución

- Tanto por ciento (%) en volumen.

$$\% \text{ volumen} = \frac{\text{volumen de soluto}}{\text{volumen de disolución}} \times 100 \quad [\%]$$

- **Fracción molar, x** , representa el tanto por 1 de moles de la especie considerada.

$$x_i = \frac{\text{moles de especie } i}{\text{moles de todos los componentes de la disolución}} \quad [\text{No tiene}]$$

Presenta además los límites $0 \leq x \leq 1$.

- **Partes por millón, ppm:**

$$\text{ppm}_i = \frac{\text{masa}_i}{\sum_j \text{masa}_j} \times 10^6 \quad [\text{ppm}]$$

Se usa para concentraciones extremadamente bajas de soluto (trazas).

Proceso de dilución

- **Problema:** preparar una disolución muy diluida.
- **Ejemplo:** Calcular la masa necesaria para obtener 10mL de disolución 0.01M de NaCl en agua.

$$n_{NaCl} = M_{NaCl} \cdot V_{disol} = 0.01 \frac{mol}{L} \cdot 10^{-2} L = 10^{-4} mol$$

$$g_{NaCl} = n_{NaCl} \cdot Pm_{NaCl} = 10^{-4} mol \cdot 58.4 \frac{g}{mol} = 5.84 \cdot 10^{-3} g$$

¡Debemos pesar 5.84 miligramos de NaCl!

- **Solución:** será más fácil obtener la disolución mediante la dilución de una disolución más concentrada, debido a la dificultad de pesar una cantidad tan pequeña de soluto.

Proceso de dilución

- Cuando se quiere preparar una disolución muy diluida, ésta se prepara mediante dilución a partir de otra disolución más concentrada.
- En el ejemplo mencionado anteriormente, para preparar 10mL de disolución 0.01M de NaCl en agua, partimos de un litro de una disolución 0.1M (para preparar 1L se necesita pesar 5.84 g de NaCl).
- **Solución:** Sabemos que el número de moles se toman de un volumen V_{conc} de la disolución más concentrada. Así, se cumple:

$$V_{conc} \cdot M_{conc} = V_{dil} \cdot M_{dil}$$
$$V_{conc} = \frac{V_{dil} \cdot M_{dil}}{M_{conc}} = \frac{10\text{mL} \cdot 0.01\text{M}}{0.1\text{M}} = 1\text{mL}$$

Por tanto, tomaremos un mililitro de la disolución concentrada y nueve mililitros de agua para preparar los diez mililitros de la disolución más diluida con una concentración 0.01M.

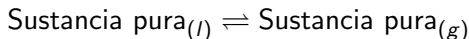
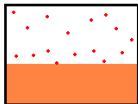
Propiedades coligativas de las disoluciones

Propiedades Coligativas: Son aquellas propiedades de una disolución que dependen únicamente de la concentración de partículas de soluto, y no dependen de la naturaleza o tipo de soluto.

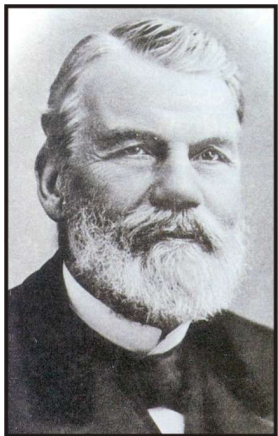
Están estrechamente relacionadas con la presión de vapor a una temperatura dada, que es la presión que ejerce la fase de vapor sobre la fase líquida (sólida), cuando el líquido se encuentra en un recipiente cerrado, en equilibrio con la fase líquida (sólida).

Propiedades coligativas de las disoluciones

Presión de vapor de una sustancia pura a una temperatura T : Es la presión que ejerce la fase de vapor sobre la fase líquida (sólida), cuando el líquido se encuentra en un recipiente cerrado, en equilibrio con la fase líquida (sólida).



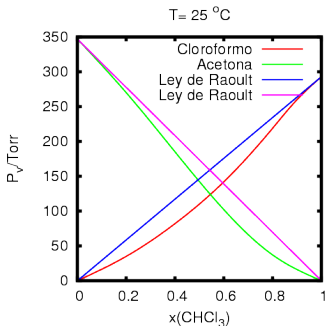
Presión de vapor de una disolución a una temperatura T : Es la presión que ejerce la fase de vapor **formada por los componentes volátiles** de la disolución sobre la fase líquida (sólida), cuando el líquido se encuentra en un recipiente cerrado, en equilibrio con la fase líquida (sólida).



- El químico Francés François-Marie Raoult estudió hacia 1887 la variación de la presión de vapor de los componentes de una mezcla con la composición, estableciendo la denominada **Ley de Raoult**:
$$P_D = x_D P_D^o$$
- Denominaremos **disolución ideal** a las disoluciones que cumplen la ley de Raoult.

Ley de Raoult

- Presión de vapor de una disolución de cloroformo (CHCl_3) y acetona (CH_3COCH_3)



Ley de Raoult: La presión parcial ejercida por el vapor del disolvente en disoluciones diluidas, P_D , es el producto de la fracción molar del disolvente en la disolución, x_D , y la presión de vapor del disolvente puro, P_D^o , a la temperatura del sistema.

$$P_D = x_D P_D^o$$

Ley de Raoult: Ejemplo

Ejemplo: Obtened la presión de vapor de una disolución (considerándola ideal) de cloroformo y acetona, sabiendo que la fracción molar del cloroformo es $x_c = 0.900$ y que las presiones de vapor del cloroformo y de la acetona puros son: $P_c^o = 293$ torr y $P_a^o = 347$ torr.

$$P_c = x_c P_c^o = 0.900 \times 293 \text{ torr} = 264 \text{ torr}$$

$$P_a = x_a P_a^o = 0.100 \times 347 \text{ torr} = 34.7 \text{ torr}$$

$$P_{total} = P_c + P_a = (264 + 34.7) \text{ torr} = 299 \text{ torr}$$

Nota: Factores de conversión:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg} = 101.330 \text{ Pa}$$

Presión Osmótica

- El fenómeno de **ósmosis** es el paso de un disolvente puro a una disolución que está separada por una membrana semipermeable, que deja pasar el disolvente pero no el soluto.
- La **presión osmótica**, π , es la presión que se debe aplicar a la disolución para detener la difusión del disolvente.
- Como es una **propiedad coligativa**, dependerá únicamente de la concentración de moléculas de soluto, pero no de su naturaleza. Se puede obtener mediante una ecuación formalmente análoga a la ecuación de los gases ideales:

$$\pi V = nRT \longrightarrow \pi = MRT$$

donde n es el número de moles de soluto disueltos, V el volumen de la disolución, R la constante de los gases ideales y $M = n/V$ la concentración molar del soluto.

Presión Osmótica: Ejemplo

Ejemplo: Suponiendo que la presión osmótica de la sangre a 37 °C es 7.65 atm ¿qué cantidad, en gramos, de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) por litro debe utilizarse para una inyección intravenosa que ha de ser isotónica con la sangre?.

Solución: Sabemos que la relación de la presión osmótica, π , con la concentración molar, M , es $\pi = MRT$. Despejando la molaridad:

$$\begin{aligned} M = \frac{\pi}{RT} &= \frac{7.65 \text{ atm}}{0.0820 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}}} \frac{1}{(37 + 273) \text{ K}} = 0.301 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ &= 0.301 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{180 \text{ g}}{\text{mol}} = 54 \frac{\text{g}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Descenso crioscópico y aumento ebulloscópico: Ejemplo

Ejemplo: Sabiendo que la constante crioscópica del H_2O es: $K_f^{\text{H}_2\text{O}} = 1.86^\circ\text{C m}^{-1}$, calculad la temperatura a la que congela una disolución de 50 g de sal (NaCl) en 1000 g de H_2O , a una presión de 1.00 atm, considerando un comportamiento ideal.

Solución: Como la sal se disocia cuando se disuelve según la reacción $\text{NaCl}_{(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$, por cada mol de NaCl se forman **2 moles** de iones disueltos:

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= T_f^M - T_f^D = -K_f^D m \\ &= -1.86^\circ\text{C m}^{-1} \cdot \frac{50 \text{ g}}{1.00 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{58.4 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mol soluto}}{1 \text{ mol NaCl}} = -3.2^\circ\text{C} \\ T_f^M &= T_f^D + \Delta T_f = 0.00^\circ\text{C} - 3.2^\circ\text{C} = -3.2^\circ\text{C}\end{aligned}$$