

# Tema 0: Introducción

- Teoría atómica.
- Estructura de la materia.
- Espectros atómicos.
- El átomo de Bohr.
- Ecuación de Schrödinger. Números cuánticos.
- Orbitales atómicos hidrogenoides.
- Átomos polielectrónicos.
- Configuraciones electrónicas.
- Tabla periódica y propiedades periódicas.
- Concepto de mol. Fórmula empírica y fórmula molecular.
- Ecuaciones Químicas.
- Grado de avance y reactivo limitante en una reacción química.
- Cálculos básicos en química.

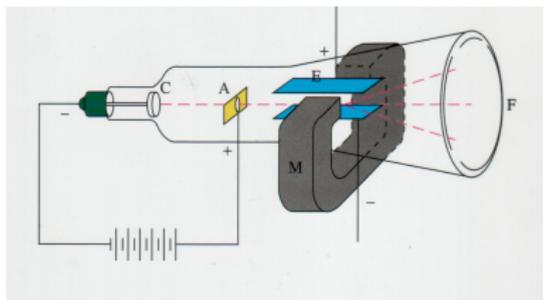
## Rayos Catódicos

- William Crookes hacia 1860 construyó un tubo de vacío en el que introducía gases a baja presión. Al aplicarles un potencial eléctrico los gases producían fluorescencia.
- Comprobó que la fluorescencia es debida a rayos constituidos por partículas materiales: los **Rayos Catódicos**



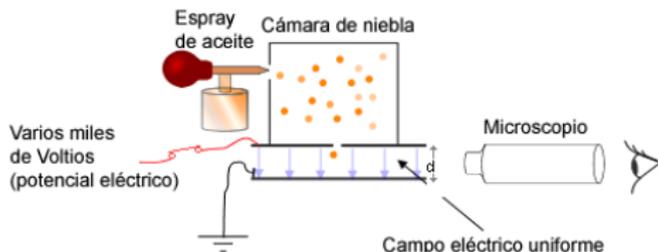
## Descubrimiento del electrón

- Joseph John Thomson (1897) determinó la relación  $Q/m$  de los **Rayos Catódicos**
- Se considera que este experimento marca el descubrimiento del electrón

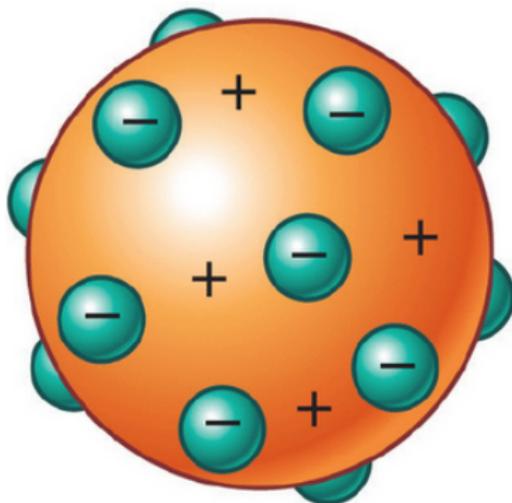


## La carga del electrón: experimento de Millikan

- Robert Millikan determinó la carga del electrón en 1909 mediante el llamado *experimento de la gota de aceite*.

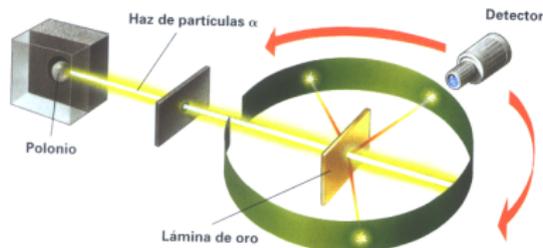


## Modelo atómico de Thomson

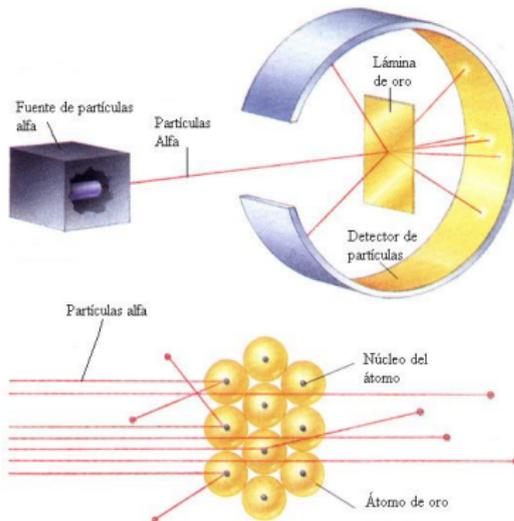
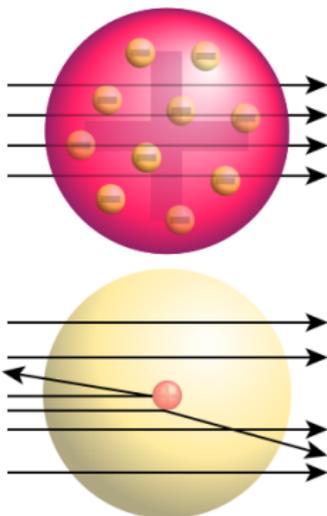


## Experimento de Rutherford

Realizado por Hans Geiger y Ernest Marsden en 1909 bajo la dirección de Ernest Rutherford.

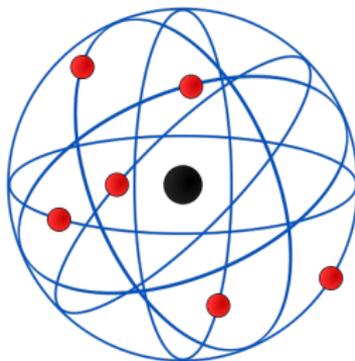


## Interpretación del experimento de Rutherford



## Modelo atómico de Rutherford

Rutherford fue capaz de ajustar matemáticamente la función de distribución angular de las partículas desviadas y a partir de este ajuste, en 1911, estimó que el tamaño del núcleo atómico debía estar entre  $10^{-12}$  y  $10^{-13}$  cm, mucho menor que el radio atómico conocido ( $10^{-8}$  cm)



## El descubrimiento del protón

- Una de las consecuencias del modelo de Rutherford es que la carga positiva de los átomos se concentra en una región muy pequeña del espacio: el núcleo atómico.
- Eugene Goldstein en 1886 observó que un tubo de rayos catódicos genera una corriente de partículas cargadas positivamente: los *Rayos Canales*.
- En 1919 Ernest Rutherford, al bombardear nitrógeno con partículas  $\alpha$ , encontró destellos que asoció a la presencia de núcleos de hidrógeno.
- En principio pensó que provenían de su fuente de radiación  $\alpha$ . Luego vio que provenían del nitrógeno, que a su vez se transformaba en oxígeno por la colisión con las partículas  $\alpha$ .
- Había descubierto la existencia del protón.
- Rutherford consideró que los núcleos estaban constituidos por electrones y protones (dos electrones y cuatro protones en el caso de las partículas  $\alpha$ ).

## El descubrimiento del neutrón

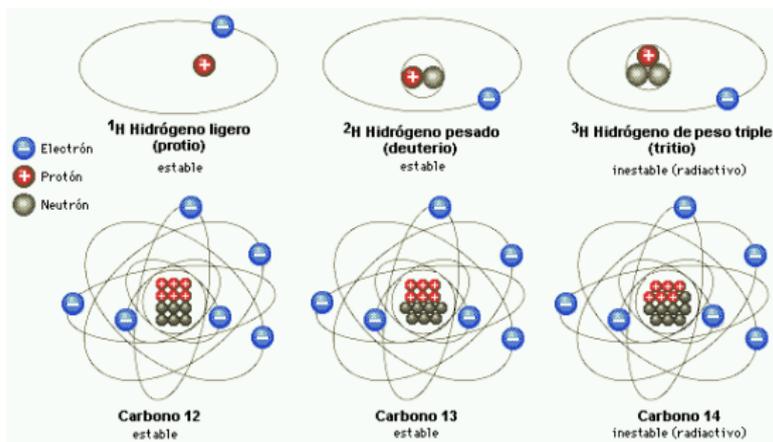
- Rutherford sugirió que en interior del núcleo atómico un protón se podía unir a un electrón para producir una partícula neutra.
- J. L. Glasson, estudiante del Cavendish Laboratory, intentó encontrar el neutrón en un tubo de descarga con hidrógeno. Esperaba que algunos núcleos de hidrógeno (protones) chocaran con electrones y produjeran neutrones. Falló.
- En 1932, James Chadwick, un antiguo colaborador de Rutherford, fue capaz de localizar la presencia de neutrones.
- Chadwick encontró que el neutrón tiene una masa igual a 1.0067 veces la masa del protón, y no tiene carga eléctrica.

## La estructura del núcleo

- De acuerdo con los descubrimientos de Rutherford y Chadwick, los núcleos están constituidos por protones y neutrones.
- Los protones son partículas cargadas cuya carga es  $e = 1.602\,176\,487 \cdot 10^{-19}$  C, y cuya masa es  $m_p = 1,672\,621\,637 \cdot 10^{-27}$  kg, unas 1836 veces la masa del electrón.
- Las partículas  $\alpha$  son núcleos de helio.
- En la colisión de partículas  $\alpha$  con otros átomos, se pueden producir *transmutaciones* de unos elementos en otros.
- El número de protones en un núcleo determina el elemento químico a que corresponde el átomo.

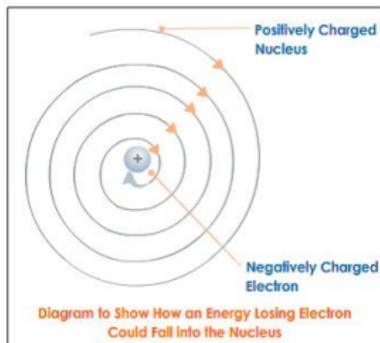
## Isótopos

- **Isótopos:** elementos que existen en dos o más formas con diferentes pesos atómicos, pero idénticas químicamente (Frederick Soddy, 1913).
- Los isótopos de un elemento tienen el mismo número de protones en el núcleo pero difieren en el número de neutrones.



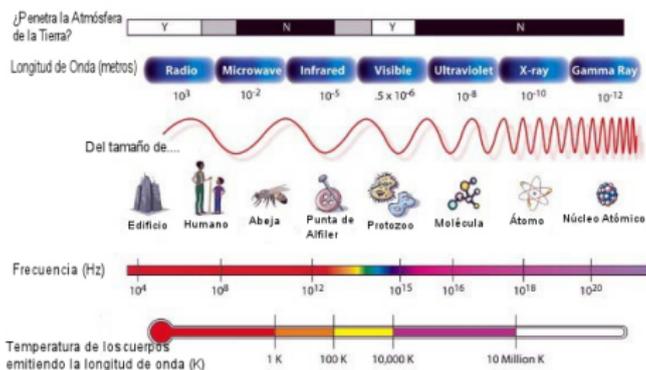
## Interpretación del modelo atómico de Rutherford

De acuerdo con el electromagnetismo clásico: una carga en movimiento acelerado emite energía en forma de radiación electromagnética (ondas). Un electrón que describe una trayectoria cerrada está sometido a una aceleración y, por tanto, debe emitir energía. Como consecuencia, el electrón acabaría por impactar sobre el núcleo.

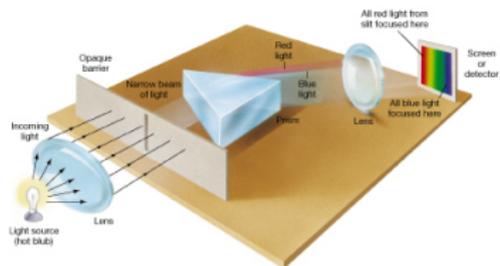


## Ondas electromagnéticas

- Las ondas electromagnéticas implican variaciones de los campos magnéticos y eléctricos en el espacio.
- Transportan energía y momento lineal, pero carecen de masa.
- El conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas forma el *espectro electromagnético*

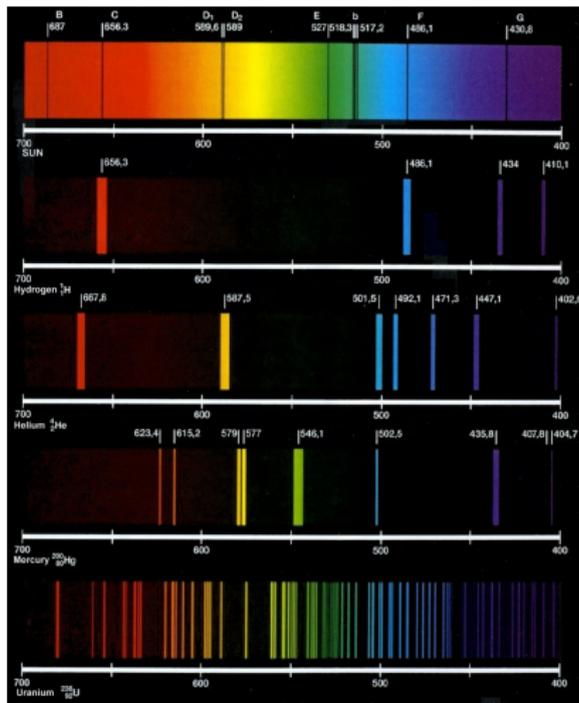


## Espectroscopio



# Espectros atómicos

- Cuando se calienta suficientemente un cuerpo, emite luz característica de su composición.
- En el caso de un átomo, esa luz corresponde a longitudes de onda muy definidas (líneas).
- El conjunto de esas líneas forman su *espectro atómico*

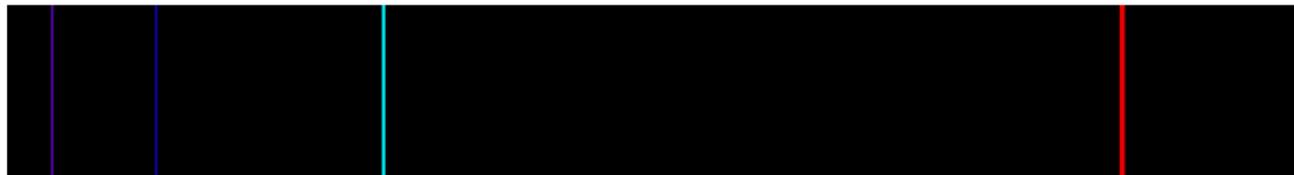


## Espectro visible del átomo de hidrógeno

- Johann Balmer en 1885 encontró una expresión matemática para las líneas del espectro visible:

$$\lambda = B \left( \frac{m^2}{m^2 - 2^2} \right) \quad m = 3, 4, 5, 6$$

donde  $B = 3.6456 \cdot 10^{-7} \text{m}$ .

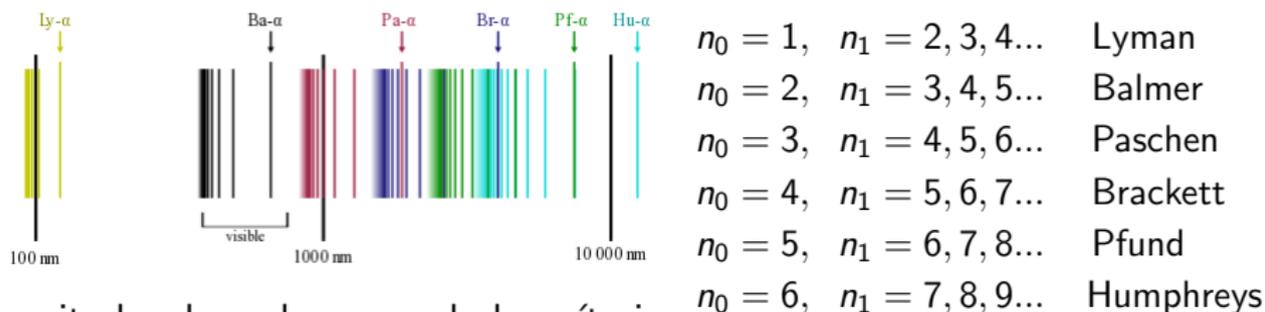


## Espectro completo del átomo de hidrógeno

- Johannes Rydberg en 1888 encontró una expresión matemática que permite generalizar la expresión de Balmer a las demás líneas del espectro del hidrógeno:

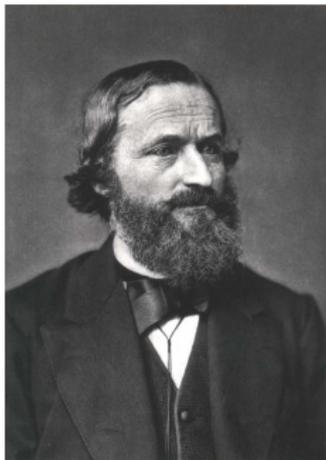
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad n_0 = 1, 2, 3...; \quad n_1 = 2, 3, 4...; \quad n_1 > n_0$$

donde  $R = 1.0973731568525(73) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ .



Longitudes de onda en escala logarítmica

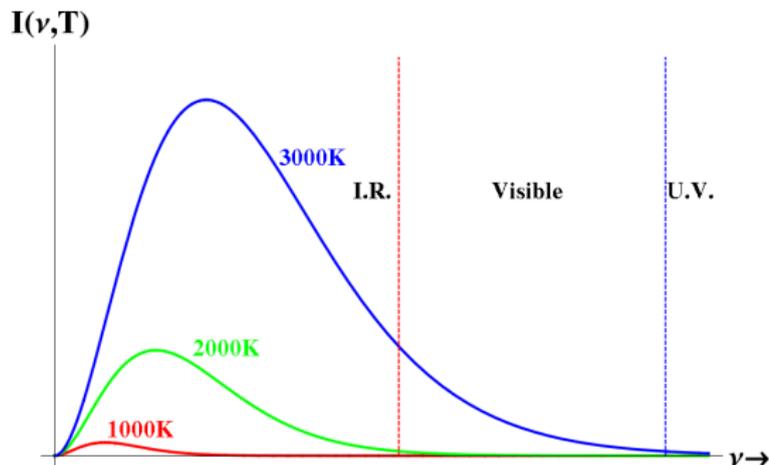
## La radiación del cuerpo negro (Gustav Robert Kirchhoff, 1860)



- **Cuerpo negro:** sistema ideal capaz de absorber toda la radiación electromagnética.
- El cuerpo negro emite radiación electromagnética característica de su temperatura.

## El problema de la radiación del cuerpo negro

A finales del siglo XIX se intentaba buscar una interpretación teórica a la ley de distribución que permitiese predecir la curva de emisión a partir del comportamiento de la radiación electromagnética y de las partículas que forman las paredes del cuerpo negro.



## Interpretación de la radiación del cuerpo negro

Wilhelm Wien intentó en 1893 explicar las curvas a partir de argumentos termodinámicos:

$$I(\nu, T) = \frac{8\pi k_B \beta \nu^2}{c^3} e^{-\beta \nu / T}$$

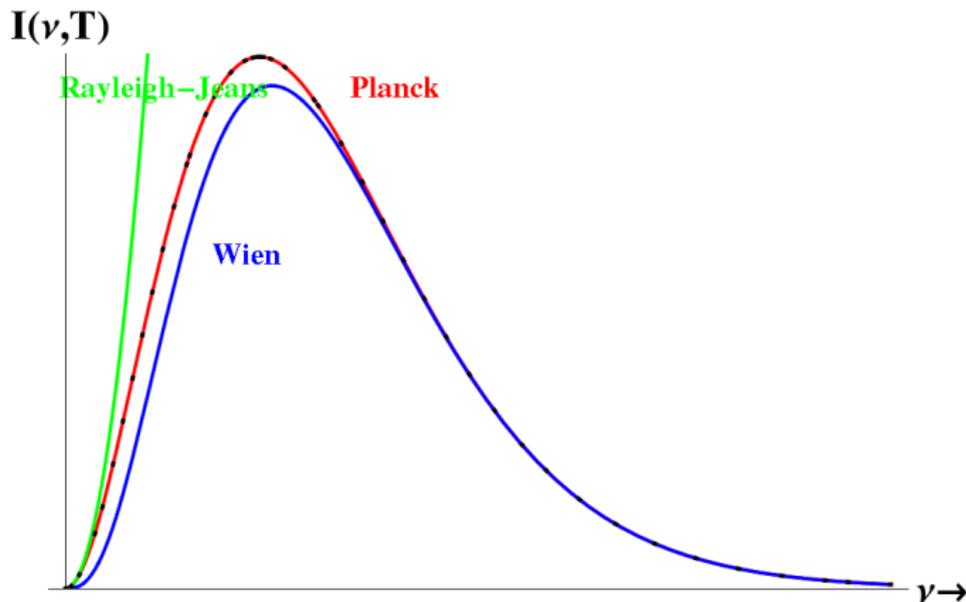
John William Strutt (lord Rayleigh) y James Jeans lo intentaron en 1900 a partir de la mecánica estadística clásica:

$$I(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T$$

Max Planck en 1900 ajustó los datos experimentales mediante:

$$I(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

## Interpretación de la radiación del cuerpo negro



## Interpretación de la radiación del cuerpo negro



En su interpretación, Planck llegó a la conclusión que los sistemas que formaban las paredes del cuerpo negro se comportaban como osciladores que sólo podían aceptar o ceder energías en paquetes (o *cuantos*) tales que:

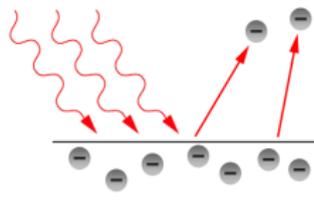
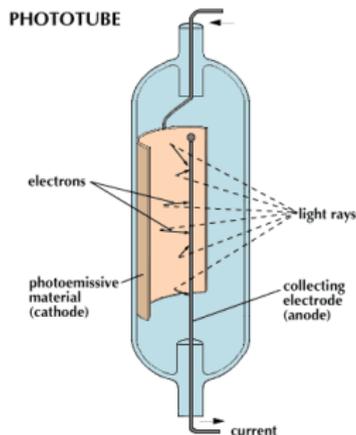
$$E = n h \nu$$

donde  $n$  es un número entero y  $h$  es una constante universal conocida como *constante de Planck*, cuyo valor es:  
 $h = 6.62606896(33) \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

## El efecto fotoeléctrico

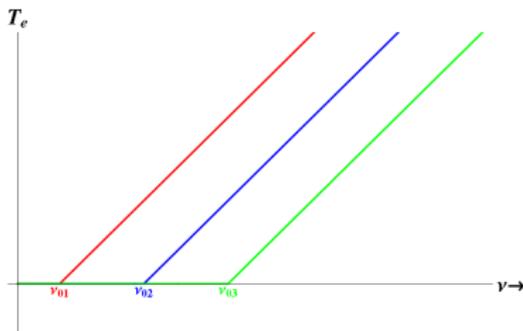
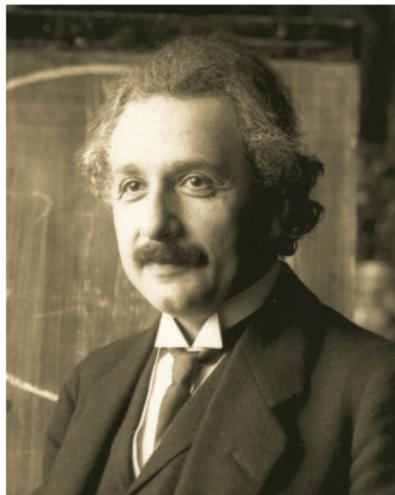
Heinrich Hertz, 1887

Consiste en la emisión de electrones por un material cuando se le ilumina con radiación electromagnética (luz visible o ultravioleta, en general).



## Interpretación del efecto fotoeléctrico

Albert Einstein, 1905



$$T_e = a (\nu - \nu_0)$$

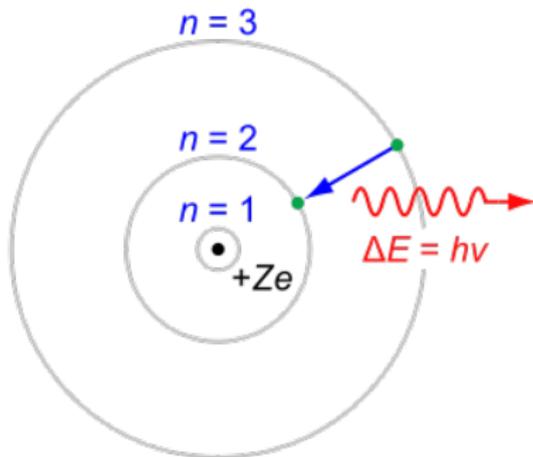
$$E_f = h \nu$$

$$T_e = E_f - E_0 = h (\nu - \nu_0)$$

Radiación electromagnética formada por paquetes (cuantos) de luz, los **fotones**, cuya energía es proporcional a su frecuencia.

# El átomo de Bohr

Niels Bohr, 1913, propuso su modelo atómico basado en el de Rutherford.



Año 1908. Juegos Olímpicos de Londres. El primer torneo que reconoció el fútbol como deporte no de exhibición, sino de competición. Dinamarca perdió la final con Inglaterra, pero los daneses habían ganado 17-1 a Francia en la primera ronda. En ese equipo danés jugaba el físico Niels Bohr, que después ganaría el premio Nobel.

## Postulados del modelo atómico de Bohr

- Los electrones se mueven en torno al núcleo en órbitas circulares sin emitir energía. No todas las órbitas están permitidas.
- Los electrones pueden saltar de una órbita a otra sin pasar por estados intermedios.
- El salto de un electrón de una órbita a otra implica la emisión o absorción de un único cuanto de luz (fotón) cuya energía corresponde a la diferencia de energía entre ambas órbitas.
- Las órbitas permitidas tienen valores discretos o cuantizados del momento angular orbital  $L$  de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$L = n \hbar = n \frac{h}{2\pi}$$

## El modelo atómico de Bohr y el espectro del hidrógeno

- En el modelo de Bohr la energía de las órbitas permitidas es:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6\text{eV}}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

- De acuerdo con el postulado sobre la absorción o emisión de fotones y teniendo en cuenta la relación entre energía y frecuencia del fotón:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h \nu_{12} = h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

- Despejando  $1/\lambda$  en (2) y sustituyendo (1), se obtiene

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h c} (E_{n_2} - E_{n_1}) = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3)$$

- Que coincide con la fórmula de Rydberg, con

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 c} = 1.097373156 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (4)$$

## Éxitos y fracasos del modelo de Bohr

- Permite explicar el espectro del átomo de hidrógeno y el de los iones hidrogenoides.
- No permite explicar los espectros de átomos con más de un electrón.
- Es inconsistente desde el punto de vista físico: mezcla razonamientos basados en la física clásica con postulados que no se justifican en ella.

## Partículas y ondas

- Einstein propuso que en ciertas condiciones (efecto fotoeléctrico) las ondas electromagnéticas tienen un comportamiento corpuscular (partículas).
- Louis de Broglie, en su tesis doctoral, *Recherches sur la théorie des quanta*, propuso que los electrones pueden comportarse como ondas de longitud:

$$\lambda_e = \frac{h}{p}$$

- La predicción de de Broglie fue comprobada experimentalmente por Clinton Davisson y Lester Germer (1927) en un experimento de difracción de electrones.

## La ecuación de ondas clásica

En el electromagnetismo clásico, la ecuación que describe el movimiento de una onda electromagnética es:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2}$$

# Ecuación de Schrödinger. Números cuánticos



- En 1927, Erwing Schrödinger propuso una ecuación de onda para el movimiento del electrón:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + V \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\Psi \equiv \Psi(x, y, z, t)$$

- En el caso de estados que no varían en el tiempo (estados estacionarios) la ecuación se reduce a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + V \psi = E \psi$$

$$\psi \equiv \psi(x, y, z)$$

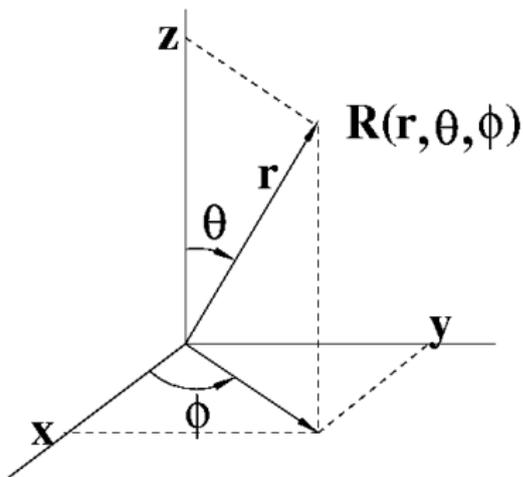
- que es la *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*, y que se suele escribir como

$$\hat{H}\psi = E \psi$$

## La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno

En el caso del átomo de hidrógeno, la ecuación se resuelve mejor usando coordenadas polares esféricas:

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$



$$E = -\frac{m_e e^4}{32 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \arccos \frac{z}{r}$$

$$\phi = \arctan \frac{y}{x}$$

## Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno

- Para el átomo de hidrógeno, las funciones que resultan de resolver la ec. de Schrödinger se pueden escribir como:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

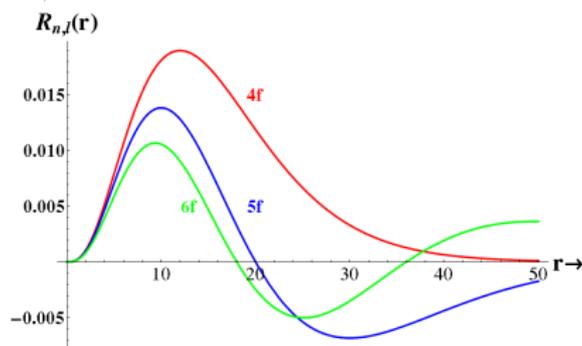
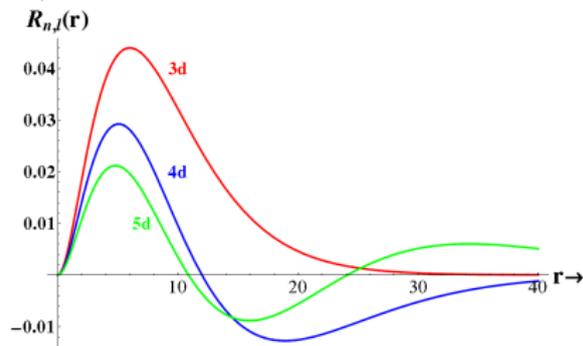
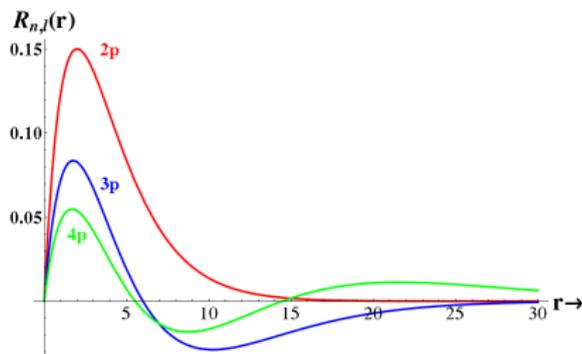
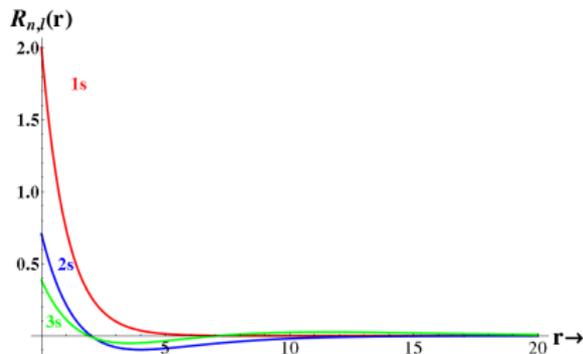
- Los números  $n, \ell, m$  reciben el nombre de **números cuánticos**, y las soluciones sólo tienen sentido físico si los números cumplen ciertas restricciones:  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ ;  $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$
- Las funciones  $R_{n,\ell}(r)$  reciben el nombre de funciones radiales.
- Las funciones  $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$  son funciones angulares y se denominan armónicos esféricos.

## Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno

- Las funciones  $\psi(r, \theta, \phi)$  se denominan **orbitales** y se suelen nombrar empleando los valores de su número cuántico  $n$ , tomando las letras  $s, p, d, f, g, h...$  para los valores de  $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ , y usando un subíndice para el valor de  $m$  (salvo en los casos de  $\ell = 0$ ).
- Por ejemplo:

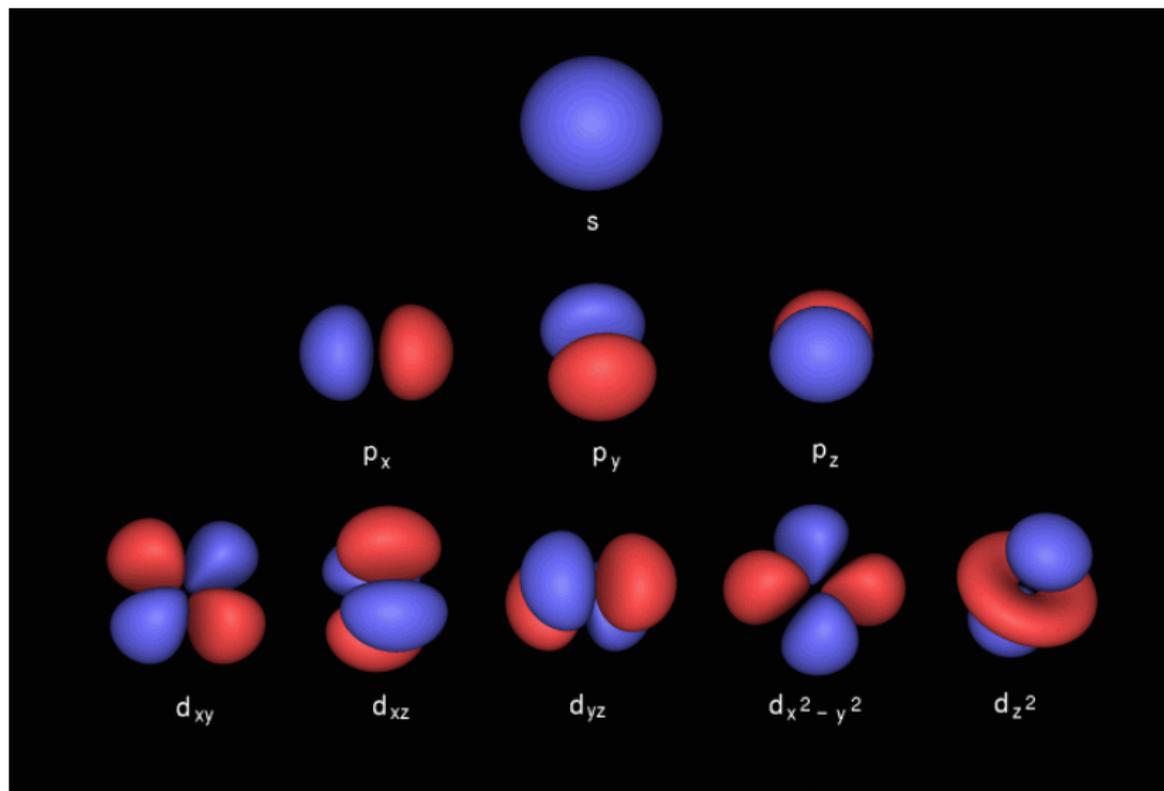
$n = 1$	$\ell = 0$	$m = 0$	$1s$
$n = 2$	$\ell = 0$	$m = 0$	$2s$
$n = 2$	$\ell = 1$	$m = -1$	$2p_{-1}$
$n = 2$	$\ell = 1$	$m = 0$	$2p_0$
...	...	...	...
$n = 5$	$\ell = 3$	$m = 2$	$5f_2$
...	...	...	...

## Las funciones radiales para el átomo de hidrógeno



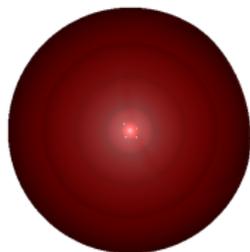
# Orbitales atómicos hidrogenoides

## Las funciones angulares para el átomo de hidrógeno

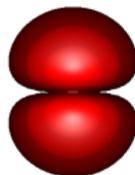


## La densidad electrónica en el átomo de hidrógeno

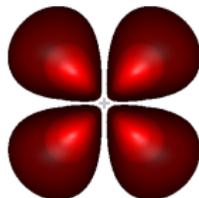
1s



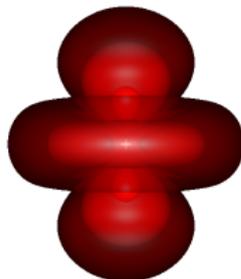
2p<sub>z</sub>



3d<sub>xz</sub>



3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>



# Átomos polieletrónicos

- La ecuación de Schrödinger para átomos con más de un electrón es un problema mucho más complicado que para el átomo de hidrógeno.
- Nos conformamos con obtener soluciones aproximadas que den una representación razonable de la función de onda.
- El procedimiento habitual consiste en representar la contribución de cada electrón mediante una función parecida a los orbitales del hidrógeno.
- La aproximación más simple a la función de onda es un producto de orbitales de la forma:  $\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N)$  (producto de Hartree).
- Una función de ese tipo no cumple una ley física fundamental: el *Principio de exclusión de Pauli* que exige que, si se intercambian dos electrones, la función debe cambiar de signo.
- Además, las funciones de los electrones deben depender de una coordenada no clásica: *el espín*, que para un electrón puede tomar dos valores, representados por  $\alpha$  y  $\beta$ .

## Funciones de onda aproximadas para los átomos polielectrónicos

- A partir de un producto de Hartree, se puede construir una función sencilla que cumpla el principio de exclusión de la siguiente manera:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

(*determinante de Slater*).

- El número entre paréntesis se refiere a las coordenadas de posición y de espín del átomo correspondiente.
- La diagonal contiene el producto de Hartree.
- Nótese que si dos columnas son iguales el determinante se anula (*no puede haber dos electrones con los números cuánticos iguales*).

## La densidad electrónica de los átomos polielectrónicos

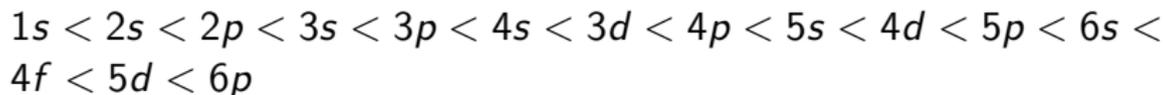
- Tomando una función simple como la vista antes (determinante de Slater), con los orbitales cumpliendo ciertas condiciones matemáticas, la densidad electrónica de los átomos se puede escribir como:

$$\rho(\vec{r}) = \phi_1^2(\vec{r}) + \phi_2^2(\vec{r}) + \dots + \phi_N^2(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^2(\vec{r})$$

- La nube de carga electrónica del átomo puede interpretarse así una superposición de nubes asociadas a cada uno de los electrones.
- Lo anterior es una aproximación ligada a la simplicidad de la función de onda elegida.
- La suma:  $\phi_{2p_x}^2(\vec{r}) + \phi_{2p_y}^2(\vec{r}) + \phi_{2p_z}^2(\vec{r})$  tiene simetría esférica.

## Llenado de orbitales (principio de Aufbau)

- Para determinar qué orbitales se seleccionan, se considera un conjunto de orbitales similares a los hidrogenoides ordenados en energías crecientes.
- Se aplican las reglas de llenado de orbitales: el estado de menor energía se obtiene rellorando los orbitales de energía más baja.
- El llenado está sometido a una restricción de origen físico: el *Principio de exclusión de Pauli* relacionado con la existencia del espín electrónico.
- El Principio de exclusión exige que un orbital esté ocupado al máximo por un par de electrones (que diferirán en su espín).
- El orden energético para el llenado es (menor energía el de menor valor de la suma  $(n + \ell)$ , en caso de igual valor  $(n + \ell)$  es más estable el de menor  $n$ ):



# Configuraciones electrónicas

- Llamaremos *capa* al conjunto de orbitales correspondientes a un valor dado de  $n$  y un valor dado de  $\ell$ .
- El número de orbitales en una capa  $(n, \ell)$  es  $2\ell + 1$ .
- Ejemplo, una capa  $3d$  tiene 5 orbitales distintos (correspondientes a los diferentes valores del número cuántico  $m$ : -2, -1, 0, 1, 2).
- Una configuración electrónica es un conjunto de orbitales y el número de electrones que ocupan cada uno de ellos.
- En una configuración electrónica sólo se indican los orbitales ocupados (que contienen algún electrón).
- Los orbitales con el mismo par  $(n, \ell)$  se agrupan como una unidad.
- Las ocupaciones se escriben como superíndices.

# Configuraciones electrónicas

- Átomo de He (2 electrones):  $1s^2$
- Átomo de Li (3 electrones):  $1s^2 2s$
- Átomo de Be (4 electrones):  $1s^2 2s^2$
- Átomo de B (5 electrones):  $1s^2 2s^2 2p$
- Átomo de C (6 electrones):  $1s^2 2s^2 2p^2$
- Átomo de N (7 electrones):  $1s^2 2s^2 2p^3$
- Átomo de O (8 electrones):  $1s^2 2s^2 2p^4$
- Átomo de F (9 electrones):  $1s^2 2s^2 2p^5$
- Átomo de Ne (10 electrones):  $1s^2 2s^2 2p^6$

# Configuraciones electrónicas

- Átomo de Sc (21 electrones):  $(\text{Ar})4s^2 3d$
- Átomo de Ti (22 electrones):  $(\text{Ar})4s^2 3d^2$
- Átomo de V (23 electrones):  $(\text{Ar})4s^2 3d^3$
- Átomo de Cr (24 electrones):  $(\text{Ar})4s 3d^5$
- Átomo de Mn (25 electrones):  $(\text{Ar})4s^2 3d^5$
- Átomo de Cu (29 electrones):  $(\text{Ar})4s 3d^{10}$
- Átomo de La (57 electrones):  $(\text{Xe})6s^2 5d$
- Átomo de Ce (58 electrones):  $(\text{Xe})6s^2 4f^2$
- Átomo de Pr (59 electrones):  $(\text{Xe})6s^2 4f^3$
- Átomo de Gd (64 electrones):  $(\text{Xe})6s^2 4f^7 5d$

# Tabla periódica y propiedades periódicas

- En 1869, Lothar Meyer y Dmitri Mendeleev propusieron independientemente que **cuando los elementos se ordenan en orden creciente de su masa atómica, algunas propiedades siguen secuencias periódicas**
- La primera propiedad propuesta por Mayer fue el volumen atómico:

$$\text{volumen atómico molar} = \frac{\text{masa molar}}{\text{densidad}}$$

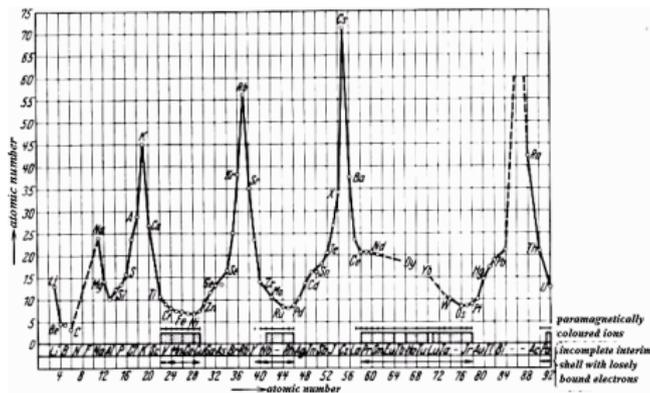


Fig. 844 Concerning periodicity of properties of chemical elements. Periodic dependence of atomic volume on the atomic number in the natural system of elements

# Tabla periódica y propiedades periódicas

## Sistema periódico de Mendeleev(1871)

Mendeleev's Periodic Table of 1871<sup>1</sup>

	I --- R <sub>2</sub> O	II --- RO	III --- R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IV RH <sub>4</sub> RO <sub>2</sub>	V RH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VI RH <sub>2</sub> RO <sub>3</sub>	VII RH R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VIII --- RO <sub>4</sub>
1	H 1							
2	Li 7	Be 9.4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3	Na 23	Mg 24	Al 27.3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5	
4	K 39	Ca 40	? 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe, Co, Ni, Cu 56, 59, 59, 63
5	Cu 63	Zn 65	? 68	? 72	As 75	Se 78	Br 80	
6	Rb 85	Sr 87	? Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	? 100	Ru, Rh, Pd, Ag 104, 104, 106, 108
7	Ag 108	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	I 127	
8	Cs 133	Ba 137	? Di 138	? Ce 140	? ?	? ?	? ?	?, ?, ?, ?
9	? ?	? ?	? ?	? ?	? ?	? ?	? ?	
10	? ?	? ?	? Er 178	?? La 180	Ta 182	W 184	? ?	Os, Ir, Pt, Au 195, 197, 198, 199
11	Au 199	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	? ?	? ?	
12	? ?	? ?	? ?	Th 231	? ?	U 240	? ?	

# Tabla periódica y propiedades periódicas

## Éxito del sistema periódico de Mendeleev

- Mendeleev predijo la existencia de algunos átomos y sus propiedades.

Propiedad	Eka-aluminio	Galio
masa atómica	68	69.3
densidad(g/cm <sup>3</sup> )	5.9	5.93
punto de fusión (°C)	Bajo	30.15
Óxido	Ea <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
fórmula del Cloruro	Ea <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>

Propiedad	Eka-silicio	Germanio
masa atómica	72	72.59
densidad(g/cm <sup>3</sup> )	5.9	5.35
punto de fusión(°C)	alto	947
color	negro	gris
Electronegatividad (g/cm <sup>3</sup> )	4.7	4.7
Oxidadad	base débil	base débil
punto de ebullición	por debajo 100°C	86°C (GeCl <sub>4</sub> )
densidad del cloruro (g/cm <sup>3</sup> )	1.9	1.9

- No previó la existencia de los gases nobles y no dejó lugar para ellos en su tabla.
- William Ramsey, su descubridor, los situó entre los halógenos y los metales alcalinos.
- Henry G. J. Moseley, basándose en el análisis de los espectros de rayos X, propuso en 1913 utilizar la carga atómica (número atómico) como criterio de ordenación. De esta manera pudo predecir la existencia de nuevos elementos.

# Tabla periódica y propiedades periódicas

PERIODIC TABLE																		NIST					
Atomic Properties of the Elements																		National Institute of Standards and Technology Technology Administration, U.S. Department of Commerce					
Frequently used fundamental physical constants																		Standard Reference Data Group www.nist.gov/srd					
For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants																		Physics Laboratory physics.nist.gov					
speed of light in vacuum $c$ 299 792 458 m s <sup>-1</sup> (exact) Planck constant $h$ 6.626 070 15 × 10 <sup>-34</sup> J s (exact) elementary charge $e$ 1.602 176 634 × 10 <sup>-19</sup> C (exact) electron mass $m_e$ 9.109 382 91 × 10 <sup>-31</sup> kg proton mass $m_p$ 1.672 621 9 × 10 <sup>-27</sup> kg fine-structure constant $\alpha$ 1/137.035 999 084 Rydberg constant $R_\infty$ 10 973 731.7 m <sup>-1</sup> $R_H$ 3.289 841 96 × 10 <sup>15</sup> Hz $R_\infty c$ 13 807 520 eV Boltzmann constant $k$ 1.380 658 × 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup>																		Solids Liquids Gases Artificially Prepared					
1 IA 2 IIA 3 IIIB 4 IVB 5 VB 6 VIB 7 VIIB 8 VIII 9 10 11 IB 12 IIB 13 IIIA 14 IVA 15 VA 16 VIA 17 VIIA 18 VIIIA																							
1	1 H Hydrogen 1.00784	2 He Helium 4.002602																18 He Helium 4.002602					
2	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182																10 Ne Neon 20.1797					
3	11 Na Sodium 22.989768	12 Mg Magnesium 24.3050																18 Ar Argon 39.948					
4	19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 50.9415	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.409	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.921600	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798					
5	37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.905848	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.906250	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90545	54 Xe Xenon 131.29					
6	55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.90547	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.9128	62 Sm Samarium 150.358	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92535	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93033	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967						
7	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)						
104 Uuq Ununquadium (261)																							

Atomic Number: 58

Ground-state Level:  $G_1$

Symbol: Ce

Name: Cerium

Atomic Weight: 140.116

Configuration:  $(Xe)4f^1 5d^1 6s^2$

Ground-state Ionization Configuration:  $(Xe)4f^1 5d^1 6s^1$

Energy (eV): 5.53

Based upon  $^{12}C$ . ( ) indicates the mass number of the most stable isotope.

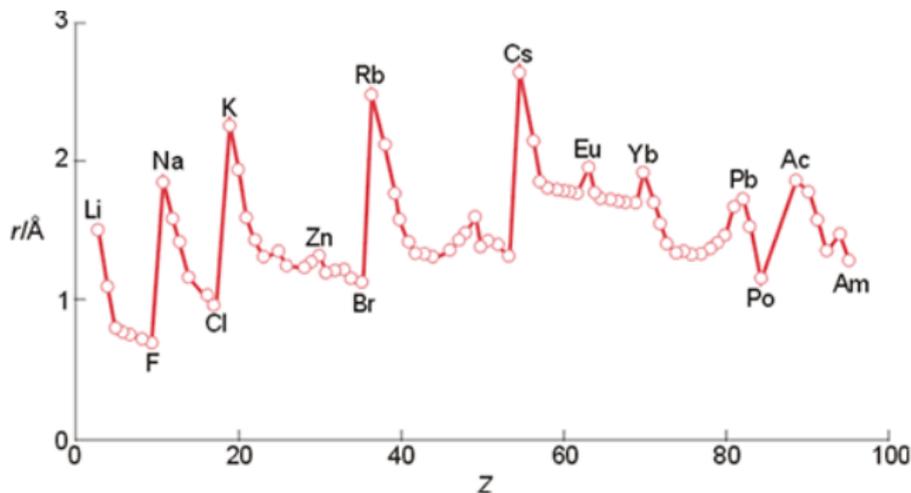
For a description of the data, visit [physics.nist.gov](http://physics.nist.gov)

## Propiedades periódicas: el radio atómico

- El radio atómico es difícil de definir porque la densidad de carga electrónica de un átomo se extiende hasta el infinito.
- Se puede definir un radio atómico efectivo como el que corresponde a la esfera que encierra un 90% de la carga electrónica.
- Radio covalente: la mitad de la distancia de enlace entre los núcleos de dos átomos iguales unidos por un enlace covalente.
- Radio metálico: la mitad de la distancia de enlace entre los núcleos de dos átomos contiguos en una red metálica.
- Radio iónico: radio atribuido a un ion (catión o anión) en una red cristalina.

## Variación del radio atómico con el número atómico

- El radio atómico se relaciona con la *carga nuclear efectiva* (carga nuclear apantallada) que experimentan los electrones de la capa más externa del átomo.



## Carga nuclear efectiva: reglas de Slater

- La carga nuclear efectiva viene dada por la expresión:  $Z_{ef} = Z - \sigma$  donde el *apantallamiento*,  $\sigma$  se puede estimar de acuerdo con las siguientes reglas semiempíricas debidas a John Slater (1930):

Grupo	otros electrones mismo grupo	electrones en el nivel $n - 1$	electrones en niveles $< n - 1$
1s	0.30	–	–
ns, np	0.35	0.85	1
nd, nf	0.35	1	1

Los grupos son: (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f),...

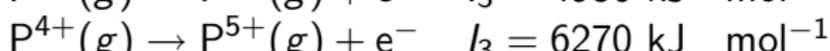
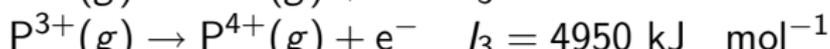
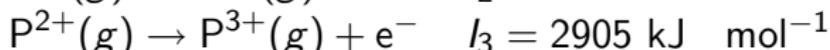
Número cuántico efectivo:  $n^*(n) = 1(1); 2(2); 3(3); 3.7(4); 4(5); 4.2(6);$

## Propiedades periódicas: el radio iónico

- Los cationes son más pequeños que los correspondientes átomos neutros de que derivan.
- Para cationes con el mismo número de electrones, el radio disminuye al aumentar el número atómico. Ej:  $R_{Al^{3+}} < R_{Mg^{2+}} < R_{Na^+}$
- Para un elemento dado, el radio es menor cuanto mayor es la carga del catión. Ej:  $R_{Sn^{4+}} < R_{Sn^{3+}} < R_{Sn^{2+}} < R_{Sn^+}$
- Los aniones tienen radios mayores que los correspondientes átomos neutros de que derivan.
- Para aniones isoelectrónicos, el radio es mayor cuanto más negativa sea la carga del anión. Ej:  $R_{Cl^-} < R_{S^{2-}}$

## Propiedades periódicas: la energía de ionización atómica

- La *energía de ionización atómica* es la mínima energía que debe absorber un sistema atómico (átomo o ion atómico) aislado para desprenderse de un electrón.
- Primera energía de ionización: es la energía de ionización atómica correspondiente al átomo neutro.
- Segunda, tercera, ... energías de ionización, son las energías de ionización atómicas correspondientes a los cationes monovalentes, divalentes, ...
- Ejemplo: energías de ionización del fósforo:



## La primera energía de ionización atómica

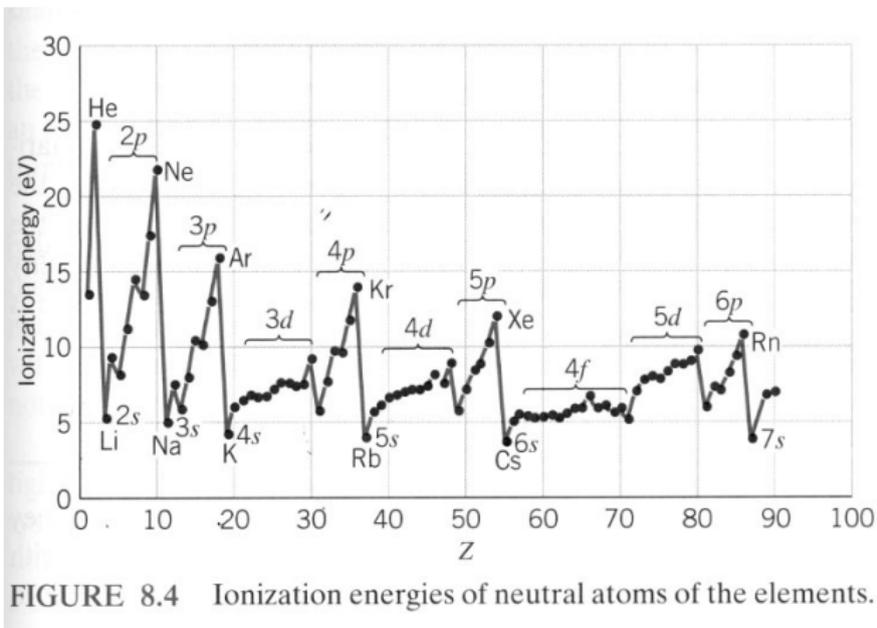


FIGURE 8.4 Ionization energies of neutral atoms of the elements.

# Tabla periódica y propiedades periódicas

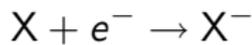
## Las energías de ionización sucesivas

### Energías de ionización en $\text{kJ mol}^{-1}$

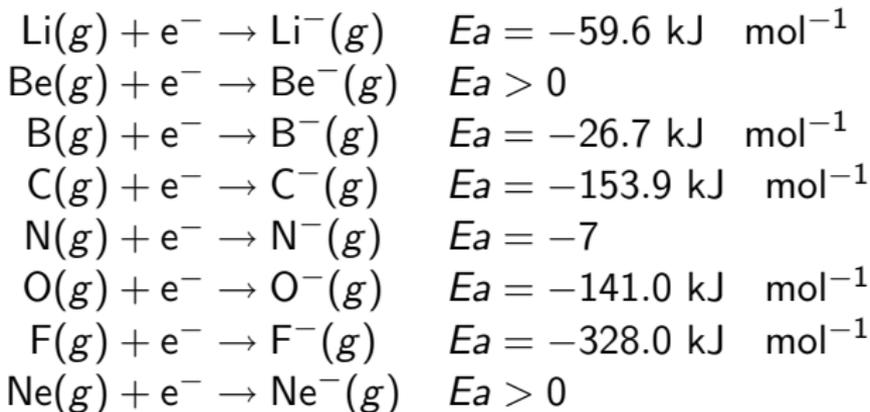
	1	2	3	4	5	6	7	8
H	1312							
He	2372	5250						
Li	520	7297	11810					
Be	899	1757	14845	21000				
B	800	2426	3659	25020	32820			
C	1086	2352	4619	6221	37820	47260		
N	1402	2855	4576	7473	9442	53250	64340	
O	1314	3388	5296	7467	10987	13320	71320	84070
F	1680	3375	6045	8408	11020	15160	17860	92010
Ne	2080	3963	6130	9361	12180	15240		
Na	496	4563	6913	9541	13350	16600	20113	25666
Mg	737	1450	7731	10545	13627	17995	21700	25662

## Propiedades periódicas: la afinidad electrónica

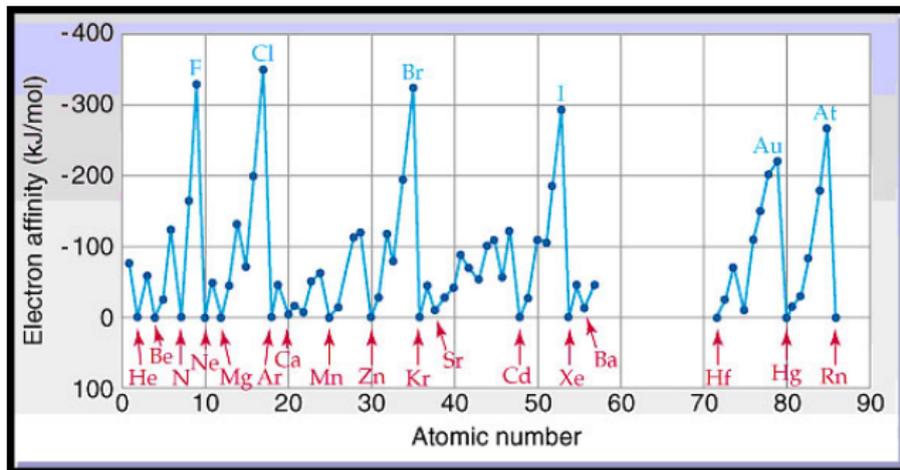
- La *afinidad electrónica* es la energía que acompaña a la captura de un electrón por un átomo para formar un anión:



- Ejemplos



## Propiedades periódicas: la afinidad electrónica



## El número de Avogadro: MOL

- La unidad de cantidad de materia en el Sistema Internacional es el **mol**.
- El número de moléculas (o átomos) que hay en un mol es una constante universal conocida como **número de Avogadro**.
- Su valor es:  $N_A = 6.022\ 141\ 79(30) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- La unidad de masa atómica (uma) es un doceavo de la masa del isótopo  $^{12}\text{C}$ .
- El valor numérico de la masa de un mol de una sustancia en gramos coincide con el valor numérico de la masa de una molécula expresada en unidades de masa atómica (Peso molecular relativo): **1 uma = 1 g mol<sup>-1</sup>**.

# Fórmula empírica y fórmula molecular



- La notación moderna fue introducida por Jöns Jacob Berzelius hacia 1813.
- La fórmula química de una sustancia es una expresión compuesta de símbolos que representan los átomos y subíndices que reflejan la proporción en que aparece cada tipo de átomo en la molécula.

# Fórmula empírica y fórmula molecular

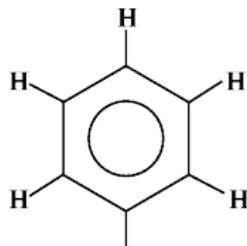
- **Fórmula empírica:** los subíndices sólo reflejan la proporción de los distintos tipos de átomos. Ej.  $\text{CH}$
- La fórmula empírica  $\text{CH}$  puede representar distintos tipos de moléculas, p. ej:
  - $\text{C}_2\text{H}_2$  (acetileno o etino)
  - $\text{C}_6\text{H}_6$  (benceno)
  - $\text{C}_8\text{H}_8$  (barreleno, bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trieno)
  - $\text{C}_8\text{H}_8$  (benzociclobuteno)
  - $\text{C}_8\text{H}_8$  (cubano)
- **Fórmula molecular:** los subíndices representan el número de átomos de cada tipo presentes en una molécula. Ej  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

# Fórmula empírica y fórmula molecular

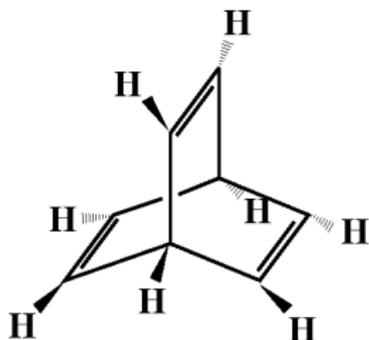
- Para eliminar ambigüedades, en ocasiones se usan fórmulas desarrolladas:



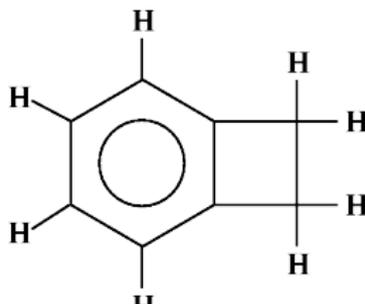
Acetileno



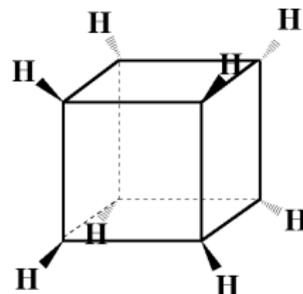
Benceno



Barreleno



Benzociclobuteno



Cubano

## Masa molar de una molécula

- Es la masa en gramos de un mol de la molécula considerada.
- Sus unidades son  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Cuando todas las moléculas están formadas por un mismo tipo de isótopos, coincide con la masa de una molécula expresada en unidades de masa atómica.
- En el caso de átomos, se habla de masa atómica: la masa en gramos de un mol de átomos como el considerado.

# Peso atómico y Peso molecular

- Se denomina **peso atómico** al promedio de las masas de los isótopos de un elemento pesadas con su abundancia relativa en la Tierra.
- Por ejemplo, en la Tierra se encuentran cinco isótopos del átomo de cinc, de masas atómicas (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) y proporciones:  
(63.9291, 48.63%), (65.926, 27.90%), (66.9271, 4.10%),  
(67.9248, 18.75%), (69.9253, 0.62%)

El peso atómico del cinc viene dado por:

$$P_{at}(\text{Zn}) = \frac{1}{100} (63.9291 \cdot 48.63 + 65.926 \cdot 27.90 + 66.9271 \cdot 4.10 + 67.9248 \cdot 18.75 + 69.9253 \cdot 0.62) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- El **peso molecular** es el equivalente a la masa molecular cuando en ella se reemplazan las masas atómicas por pesos atómicos.

# Peso atómico y Peso molecular

La fórmula química da información sobre la composición en masa de una molécula:

- Consideremos un compuesto de fórmula  $A_a B_b C_c D_d$  donde A, B, C y D corresponden a distintos átomos.
- La masa molecular viene dada por:

$$\begin{aligned}\text{masa mol} &= a \cdot \text{masa at}_A + b \cdot \text{masa at}_B \\ &+ c \cdot \text{masa at}_C + d \cdot \text{masa at}_D \\ &= \sum_i n_i \cdot \text{masa at}_{l_i}\end{aligned}$$

donde  $n_i = a, b, c, d$ ;  $l_i = A, B, C, D$ .

- Las proporciones en masa de cada átomo en la molécula vienen dadas por:

$$\% \text{masa}_{l_i} = \frac{n_i \cdot \text{masa at}_{l_i}}{\text{masa mol}} \times 100$$

## Ejemplo

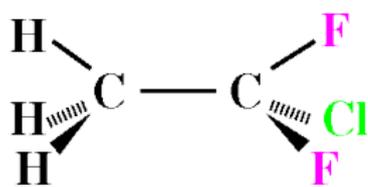
- El carbonato ácido de sodio (bicarbonato sódico) tiene de fórmula:  $\text{HNaCO}_3$ .
- Las masas atómicas de los átomos que lo forman en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  son:  $m(\text{H})= 1.0078$ ,  $m(\text{Na})= 22.9898$ ,  $m(\text{C})= 12.0000$ ,  $m(\text{O})= 15.9949$
- La masa molecular es:  
 $(1.0078 + 22.9898 + 12.0000 + 3 \cdot 15.9949) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 83.9823 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Las proporciones en masa de cada elemento en la molécula son:

$$\% \text{H} = \frac{1.0078}{83.9823} \times 100 = 1.20 \% \quad \% \text{Na} = \frac{22.9898}{83.9823} \times 100 = 27.37 \%$$

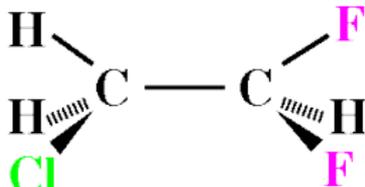
$$\% \text{C} = \frac{12.0000}{83.9823} \times 100 = 14.29 \% \quad \% \text{O} = \frac{3 \cdot 15.9949}{83.9823} \times 100 = 57.14 \%$$

## ¿Qué define una molécula?

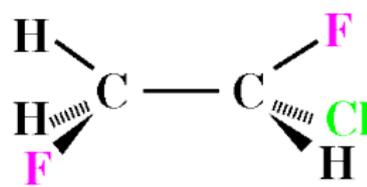
- A un mismo juego de átomos pueden corresponder distintas moléculas. P.ej. las siguientes especies responden a la fórmula molecular  $C_2H_3F_2Cl$



1-cloro-1,1-difluoretano

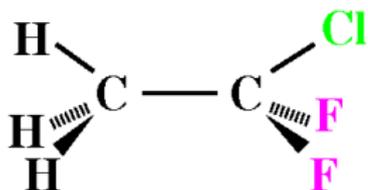


1-cloro-2,2-difluoretano

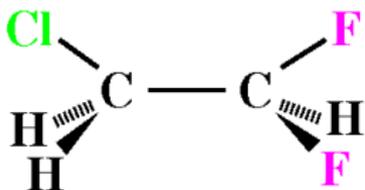


1-cloro-1,2-difluoretano

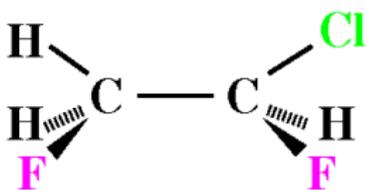
- Las siguientes **no** son distintas de las anteriores:



1-cloro-1,1-difluoretano



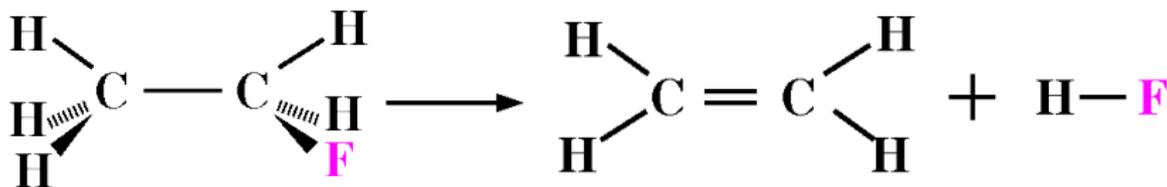
1-cloro-2,2-difluoretano



1-cloro-1,2-difluoretano

# Reacciones químicas

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



- 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:  $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$

# Coeficientes estequiométricos

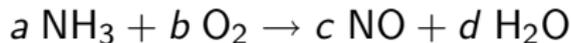
- La finalidad de los coeficientes estequiométricos es que la ecuación química refleje dos importantes leyes de conservación que se cumplen en las reacciones: la **ley de conservación de la materia** y la **ley de la conservación de la carga**.
- Cuando un coeficiente estequiométrico es igual a uno,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

# Ley de conservación de la materia y de la carga

- 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:  $2 \times (+3) = +6$ .
- La forma más general (y a menudo la más simple) de ajustar una ecuación química consiste en resolver un sistema de ecuaciones lineales donde las incógnitas son los coeficientes estequiométricos.

## Ejemplo de ajuste de una ecuación

Sea la siguiente ecuación con los coeficientes estequiométricos sin determinar:



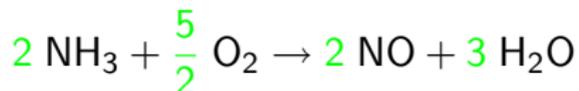
Aplicando la ley de conservación de la materia a cada tipo de átomo, resulta

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

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

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

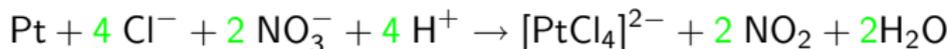
$$\text{H: } d = 2g \quad q: b \cdot (-1) + c \cdot (-1) + d = e \cdot (-2)$$

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:



# La composición de un sistema

- Viene determinada por las cantidades de cada una de las sustancias que lo componen.
- 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**.

- 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

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

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 ( $t_0$ ).

# 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  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  con signo **negativo** para los **reactivos** y **positivo** para los **productos**.

- El convenio de signos de  $\nu_i$  garantiza que  $\xi$  es **positivo** si el sistema **progresa hacia los productos** y **negativo** si el sistema **retrocede hacia los reactivos**.

- 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:

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



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



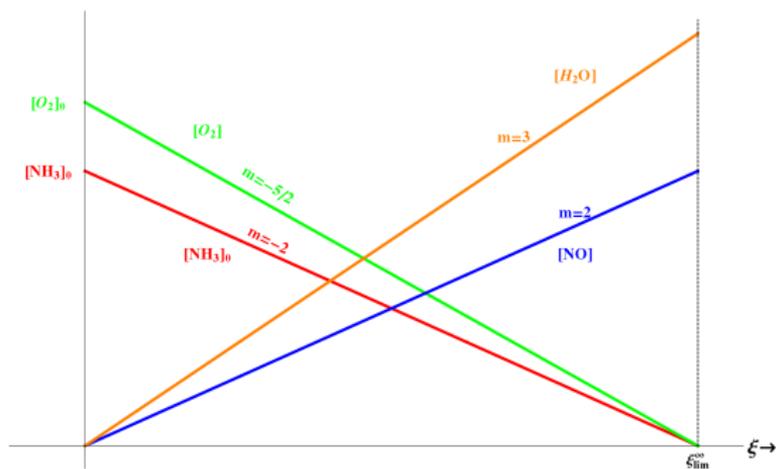
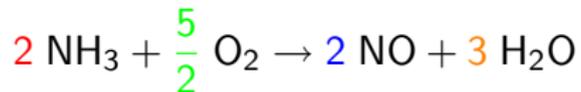
$$\begin{aligned} \text{es decir: } n_A &= n_A^0 - a \xi & n_B &= n_B^0 - b \xi & n_C &= n_C^0 - c \xi \\ n_D &= n_D^0 + d \xi & n_E &= n_E^0 + e \xi \end{aligned}$$

- El valor de  $\xi$  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 ( $\xi = \frac{n_A - n_A^0}{-a}$ ).

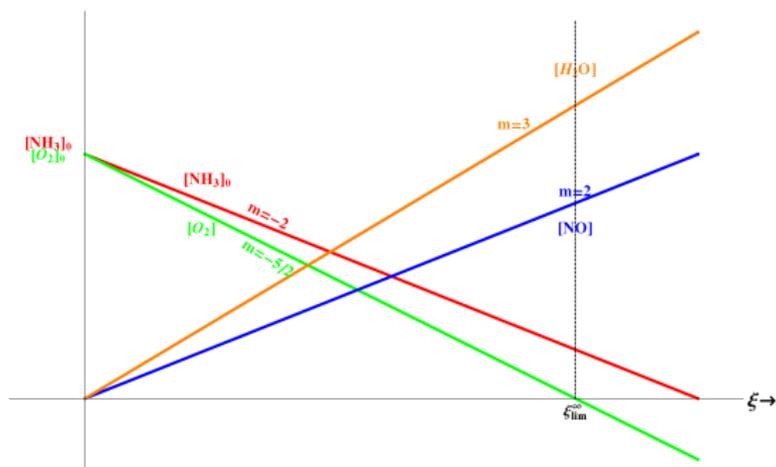
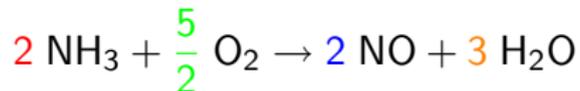
# Terminación de una reacción química

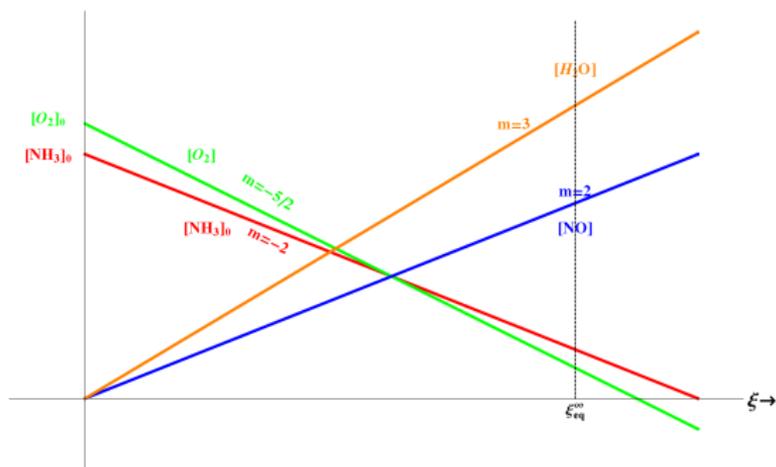
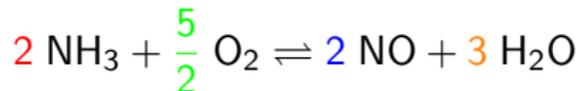
- El final de una reacción química puede producirse por agotamiento de alguno o algunos de los reactivos o porque el sistema alcance una situación de equilibrio.
- Si el final se produce por agotamiento de algún reactivo, se dice que la reacción es **completa**.
- En una reacción completa, el reactivo 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.

# Reacciones completas en condiciones estequiométricas



# Reacciones completas en condiciones no estequiométricas





# 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  $\xi_i^\infty$  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.

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

# Cálculos básicos en química

- Medidas experimentales: La incertidumbre de la medida.
- Errores e incertidumbre: exactitud y precisión.
- Expresión correcta de los datos: cifras significativas.
- Operaciones.
- Factores de conversión.

Bibliografía: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, F. G. Herring, *Química General*, 8ª edición, (Prentice Hall, Madrid, 2003).

# Medidas experimentales

- La **Química** es una ciencia cuantitativa basada en la medida de las propiedades.
- Las magnitudes o propiedades se expresan indicando el valor numérico de la medida junto con la unidad. Ejemplo, la masa de un cuerpo de  $m = 76.1$  kg.
- El Sistema de Unidades que utilizamos es el Sistema Internacional (SI).

Magnitud física fundamental	Unidad	Abreviatura
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
temperatura	kelvin	K
intensidad de corriente eléctrica	amperio	A
cantidad de materia	mol	mol

# La incertidumbre de la medida

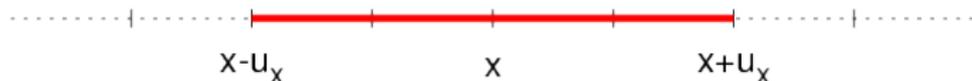
## Definiciones:

**Valor verdadero:** Es el valor de una magnitud física objeto de medida. Es un valor desconocido por definición.

**Valor medido ( $x$ ):** Es la expresión numérica del valor de una magnitud física obtenido como resultado de una medida experimental.

**Error (de la medida):** Es la diferencia entre el valor medido y el valor verdadero.

**Incertidumbre ( $u_x$ ):** Es un valor estimado de tal forma que el intervalo determinado por  $x + u_x$  y  $x - u_x$ , contiene con razonable certeza el valor verdadero de la medida.



## Definiciones:

**Exactitud:** Grado de proximidad de la medida con respecto al valor verdadero.

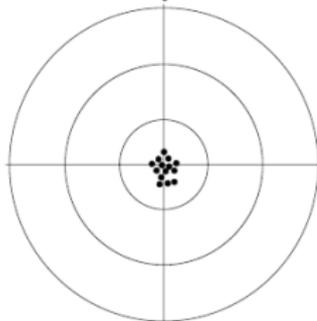
- El valor verdadero no se conoce.
- En su lugar se pueden usar los valores más exactos conocidos, utilizándolos como valores de referencia.

**Precisión:** Grado de concordancia de medidas independientes obtenidas en condiciones predeterminadas:

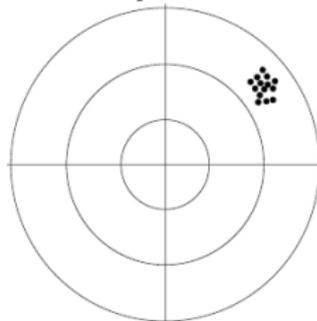
- Condiciones de repetitividad: Medidas realizadas con el mismo método y en condiciones experimentales *idénticas*.
- Condiciones de reproducibilidad: Medidas realizadas con el mismo método y en condiciones experimentales *diferentes*.

# Errores e incertidumbre: exactitud y precisión

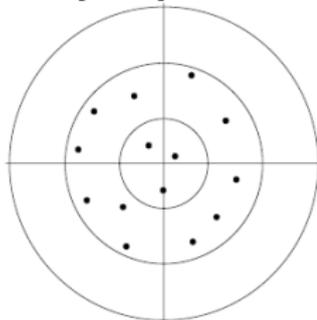
**Preciso y exacto**



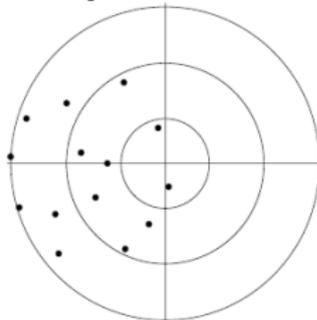
**Preciso pero inexacto**



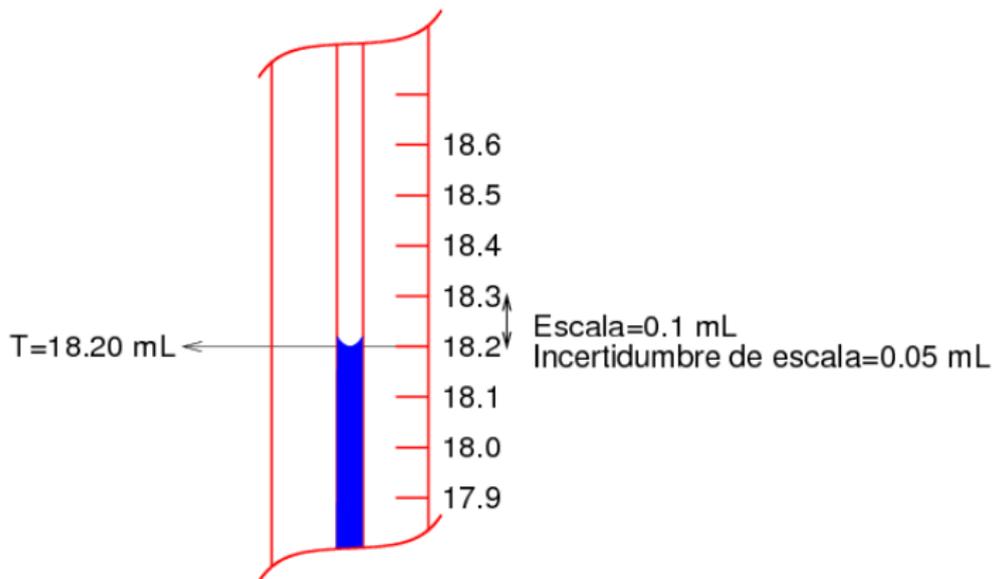
**Impreciso pero exacto**



**Impreciso e inexacto**



# Expresión correcta de las magnitudes



Valor medido:  $V = (18.20 \pm 0.05) \text{ mL}$

# Expresión correcta de los datos: Cifras significativas

Valor medido:  $V = (18.20 \pm 0.05) \text{ mL}$

- Utilizar las *cifras significativas* (CS) es un modo simplificado de expresar la *incertidumbre* de la medida.
- Son significativas las cifras que conocemos con cierta seguridad. Por tanto la última CS es la que está afectada por la incertidumbre. En el ejemplo  $V = 18.20 \text{ mL}$  tiene 4 CS.
- El número de CS no cambia con un cambio de unidades

$$V = 18.20 \text{ mL} = 0.01820 \text{ L} = 0.00001820 \text{ m}^3$$

- Los ceros a la derecha se tienen que poner si son significativos. En el ejemplo anterior es **incorrecto** poner:  $V = 18.2 \text{ mL}$  ya que sólo tiene 3 CS.

# Notación científica

$$V = 18.20 \text{ mL} = 0.01820 \text{ L} = 0.00001820 \text{ m}^3$$
$$V = 1.820 \times 10^1 \text{ mL} = 1.820 \times 10^{-2} \text{ L} = 1.820 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

- La notación científica es un modo conciso de representar un número utilizando potencias de base diez.
- La notación científica indica tanto el orden de magnitud como el número de cifras significativas de un número.
- Un número en notación científica se expresa mediante:
  - **Mantisa o significado:** Es la parte que contiene las cifras significativas.  
 $V = 1.820 \times 10^1 \text{ mL}$
  - **Exponente:** Indica el orden de magnitud. Es por tanto, la potencia de 10 que multiplica a la mantisa:  $V = 1.820 \times 10^1 \text{ mL}$

La notación científica en ordenadores y calculadoras científicas se utiliza con la tecla “E”, considerando al dígito como una potencia de base diez.

$$V = 1.820 \times 10^1 \text{ mL} = 1.820\text{E}1 \text{ mL}$$

$$V = 2.245 \text{ mL} = 2.245 \times 10^0 \text{ mL} = 2.245\text{E}0 \text{ mL}$$

# Notación científica

- Queremos saber la masa de 18.20 ml de líquido medido sabiendo que la densidad del mismo es de  $0.918 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$
- $m = V \cdot d = 18.20 \text{ mL} \cdot 0.918 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 16.7076 \text{ g} = \color{red}{16.7076} \text{ g} = \color{red}{16.7} \text{ g}$   
4 CS · 3 CS → 3 CS
- Utilizamos las CS como un método simplificado de incluir la **propagación de la incertidumbre** de las medidas en los cálculos algebraicos.
- Multiplicación y división: El resultado tiene tantas CS como el número que tiene menos CS.
- Suma y resta: El resultado tiene tantas **cifras decimales** como el número que tiene menos cifras decimales.
- Redondeo: la última cifra significativa se redondea, es decir, no cambia si la siguiente es 0, 1, 2, 3 ó 4, y se incrementa en 1 si es 5, 6, 7, 8 ó 9. Ej: 23.76234 con 3 CS se redondea a 23.8.

Son factores multiplicativos que se utilizan para:

- Cambiar de unidades. Ejemplo:  $1 \text{ L} = 10^3 \text{ mL} \rightarrow$

$$\frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \quad \text{ó} \quad \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \rightarrow V = 18.20 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} = 1.820 \times 10^{-2} \text{ L}$$

- Obtener propiedades que se relacionan proporcionalmente entre sí.  
Ejemplo: densidad  $d = 0.918 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \rightarrow$

$$m = V \cdot d = 1.820 \times 10^1 \text{ mL} \cdot 0.918 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 1.67 \times 10^1 \text{ g}$$