

Tema 1: Estequiometría

- Fórmula empírica y fórmula molecular.
- Compuestos químicos.
- Concepto de mol.
- Reacciones químicas y la ecuación química.
- Estequiometría.
- Concepto y determinación del reactivo limitante.
- Rendimiento de la reacción química.

Ley de conservación de la materia

(Antoine-Laurent de Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie*, 1789)



En toda reacción química la masa se conserva, es decir, la masa consumida de los reactivos es igual a la masa obtenida de los productos

Ley de las proporciones recíprocas

(Jeremías Richter, 1792)



Las masas de los elementos que se combinan con una masa de un tercero, guardan la misma proporción que las masas de los dos cuando se combinan entre sí.

Ley de las proporciones definidas

(Joseph Proust, 1794-1804)



Cuando se combinan dos o más elementos para dar un determinado compuesto, siempre lo hacen en una relación de masas constantes.

Ley de las proporciones múltiples

(John Dalton, 1803)



Cuando dos elementos se combinan para originar diferentes compuestos, fijada la cantidad de uno, las cantidades del otro que se combinan para dar los compuestos están en relación de números enteros sencillos.

Hipótesis atómica de Dalton (I)

- Las sustancias elementales no pueden descomponerse.
- Las sustancias, simples o compuestas, tienen siempre las mismas propiedades características.
- Los elementos no desaparecen al formarse un compuesto, pues se pueden recuperar por descomposición de éste.
- La masa se conserva en las reacciones químicas.
- La proporción de los elementos que forman un compuesto es constante.

Hipótesis atómica de Dalton (II)

- La materia es discontinua; esta formada por **átomos** que son **partículas indivisibles**.
- Todos los átomos de un mismo elemento son iguales, tienen la misma masa y átomos de diferentes elementos difieren en su masa.
- Los átomos de diferentes elementos se combinan para formar **átomos compuestos**.
- Los cambios químicos son cambios en las combinaciones de los átomos entre sí, los átomos no se crean ni se destruyen.
- Los átomos que se combinan para formar un compuesto lo hacen siempre en la misma proporción, es decir, que todos los **átomos compuestos** de una misma sustancia son iguales.
- Cuando se mezclan dos elementos, el compuesto resultante contiene al menos un átomo de cada uno.

Dificultades de la hipótesis de Dalton

- No explica por completo la ley de las proporciones múltiples.
- No distingue entre átomos y moléculas.

- No puede explicar por qué la densidad del vapor de agua (según él de fórmula: HO), es menor que la del oxígeno (según él: O).

Hipótesis Avogadro (1811)



- Volúmenes iguales de distintas sustancias gaseosas, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen el mismo número de partículas.
- Para explicar esta ley, señaló que las moléculas de la mayoría de los gases elementales más habituales eran diatómicas.
- La hipótesis fue ignorada por la comunidad científica hasta que fue retomada por Stanislao Cannizzaro (1860).

El número de Avogadro

- 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}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): $1 \text{ uma} = 1 \text{ g mol}^{-1}$.

Fórmula química



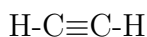
- La notación moderna fue introducida por Jöns Jacob Berzelius hacia 1813.
- La fórmula química de una sustancia es una expresión compuesta de símbolos que representan los átomos y subíndices que reflejan la proporción en que aparece cada tipo de átomo en la molécula.

Fórmula química

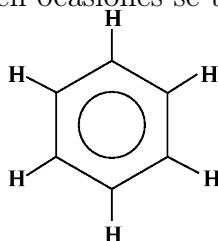
- **Fórmula empírica:** los subíndices sólo reflejan la proporción de los distintos tipos de átomos. Ej. **CH**
- La fórmula empírica **CH** puede representar distintos tipos de moléculas, p. ej:
C₂H₂ (acetileno o etino)
C₆H₆ (benceno)
C₈H₈ (barreleno, bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trieno)
C₈H₈ (benzociclobuteno)
C₈H₈ (cubano)
- **Fórmula molecular:** los subíndices representan el número de átomos de cada tipo presentes en una molécula. Ej **C₆H₆**.

Fórmulas desarrolladas

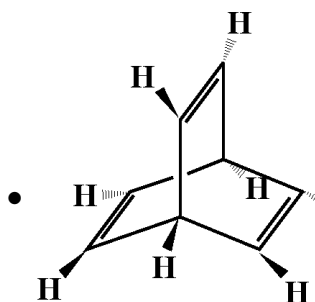
- Para eliminar ambigüedades, en ocasiones se usan fórmulas desarrolladas:



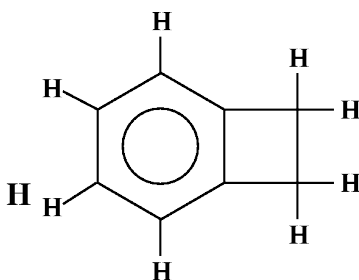
Acetileno



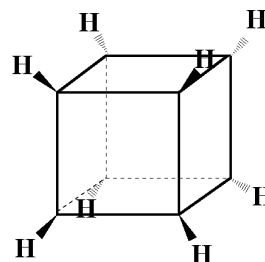
Benceno



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:
$$P_{at}(Zn) = \frac{1}{100} (63.9291 \cdot 48.63 + 65.926 \cdot 27.90 + 66.9271 \cdot 4.10 + 67.9248 \cdot 18.75 + 69.9253 \cdot 0.62) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.3955 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- El **peso molecular** es el equivalente a la masa molecular cuando en ella se reemplazan las masas atómicas por pesos atómicos.

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:

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

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

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

$$\% \text{masa}_{I_i} = \frac{n_i \cdot \text{masa at}_{I_i}}{\text{masa mol}}$$

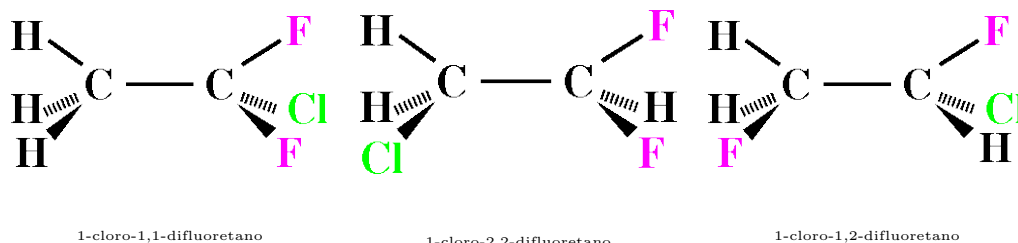
La fórmula química da información sobre la composición en masa de una molécula: Ejemplo

- El carbonato ácido de sodio (bicarbonato sódico) tiene de fórmula: 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:

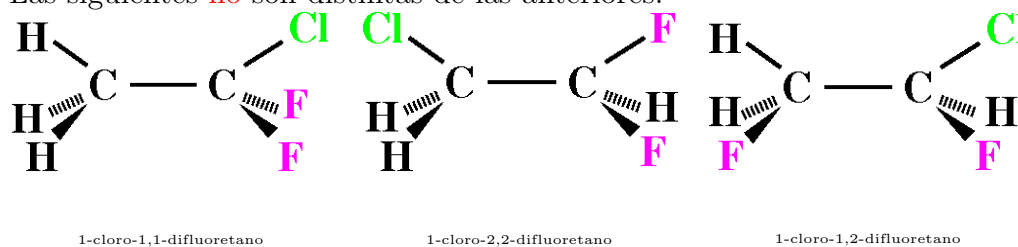
$$\begin{aligned} \% \text{H} &= \frac{1.0078}{83.9823} \times 100 = 1.20 \% & \% \text{Na} &= \frac{22.9898}{83.9823} \times 100 = 27.37 \% \\ \% \text{C} &= \frac{12.0000}{83.9823} \times 100 = 14.29 \% & \% \text{O} &= \frac{3 \cdot 15.9949}{83.9823} \times 100 = 57.14 \% \end{aligned}$$

¿Qué define una molécula?

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

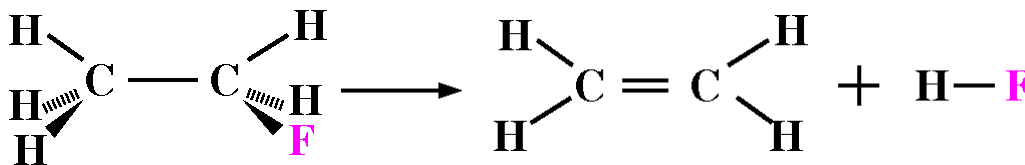


- Las siguientes **no** son distintas de las anteriores:



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:



Ecuaciones químicas

- 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**.

Ley de conservación de la materia

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

Ley de la conservación de la carga

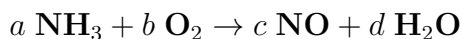
- La suma algebraica de las cargas de los reactivos (carga neta) debe ser igual a la suma algebraica de las cargas de los productos.
- Ejemplo: $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Ce}^{3+}$
- Carga neta de los reactivos: $2 \times (+4) + 2 \times (-1) = +6$.
- Carga neta de los productos: $2 \times (+3) = +6$.

¿Cómo ajustar una ecuación química?

- 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:



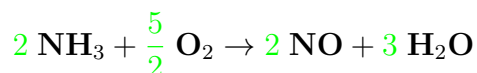
Aplicando la ley de conservación de la materia a cada tipo de átomo, resulta

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

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

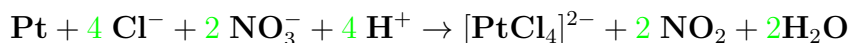
$$\begin{array}{l} \mathbf{Pt} : a = e \qquad \mathbf{Cl} : b = 4e \qquad \mathbf{N} : c = f \qquad \mathbf{O} : 3c = 2f + g \\ \mathbf{H} : d = 2g \qquad q : b \cdot (-1) + c \cdot (-1) + d = e \cdot (-2) \end{array}$$

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.

Ecuación química y composición de un sistema reactivo

- 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**.

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).

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 **progresa hacia los productos** y **negativo** si el sistema **retrocede hacia los reactivos**.

El grado de avance de una reacción y la composición del sistema

- 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:

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

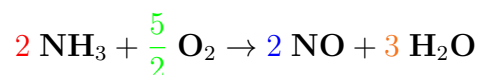
El grado de avance de una reacción y la composición del sistema

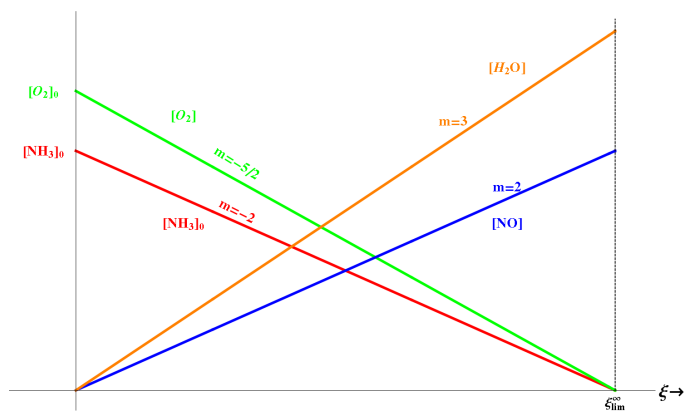
- $$a \mathbf{A} + b \mathbf{B} + c \mathbf{C} \rightarrow d \mathbf{D} + e \mathbf{E} \quad \xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$
- en un instante cualquiera: $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$
- es decir:
$$\begin{aligned} n_A &= n_A^0 - a \xi & n_B &= n_B^0 - b \xi & n_C &= n_C^0 - c \xi \\ n_D &= n_D^0 + d \xi & n_E &= n_E^0 + e \xi \end{aligned}$$
- 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

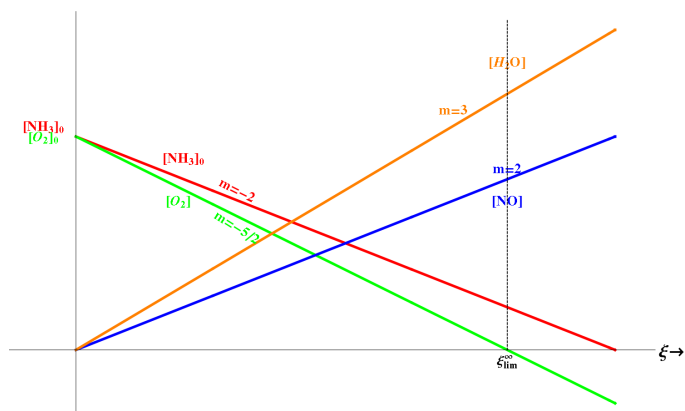
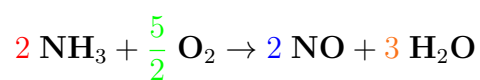
- El final de una reacción química puede producirse por agotamiento de alguno o algunos de los reactivos o porque el sistema alcance una situación de equilibrio.
- Si el final se produce por agotamiento de algún reactivo, se dice que la reacción es **completa**.
- En una reacción completa, el reactivo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

Reacciones completas en condiciones estequiométricas

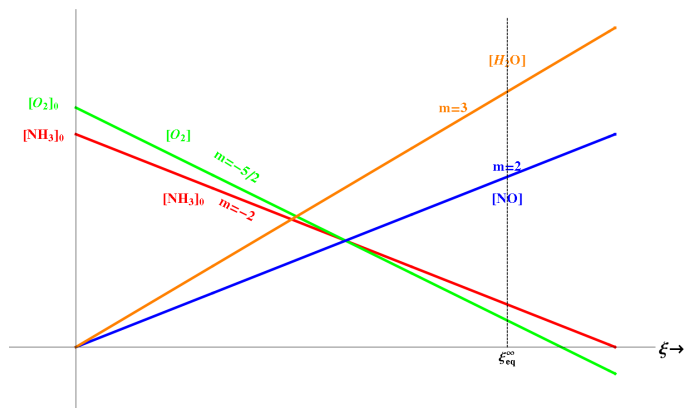
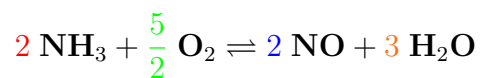




Reacciones completas en condiciones no estequiométricas



Reacciones incompletas



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:

$$\begin{aligned} \xi_i^\infty &\geq \xi_{lim}^\infty \\ \frac{-n_i^0}{\nu_i} &\geq \xi_{lim}^\infty \\ n_i^0 &\geq -\nu_i \xi_{lim}^\infty \quad \dagger \\ n_i &= n_i^0 + \nu_i \xi_{lim}^\infty \geq 0 \end{aligned}$$

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

† 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:

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

1 ¿Por qué existen la fisión y la fusión?

