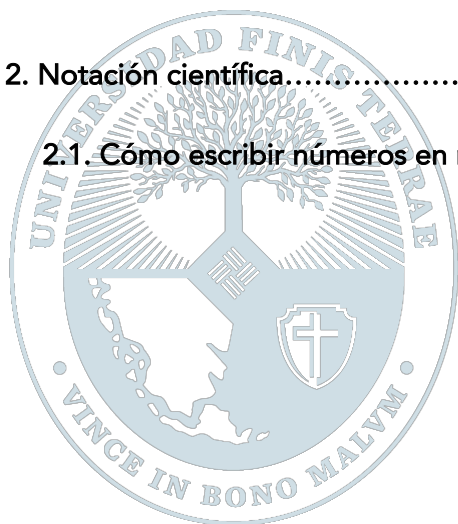


UNIDADES DE MEDIDA Y NOTACIÓN CIENTÍFICA

1. Unidades de medida.....	2
1.1. <u>La importancia de la medida.</u>	
1.1.1. <u>Magnitudes y unidades</u>	2
1.1.2. <u>Exactitud y precisión</u>	5
2. Notación científica.....	6
2.1. <u>Cómo escribir números en notación científica</u>	7



Medicina
FACULTAD DE MEDICINA

1. Unidades de medida

1.1. La importancia de la medida.

En la vida cotidiana, constantemente se están midiendo cosas, en una charcutería la masa de una determinada cantidad de fruta, en una bomba de bencina el volumen de gasolina que se introduce en el depósito del vehículo, ...

En química, como en otras ciencias, las mediciones son fundamentales. La comprensión de ciertos fenómenos, se basa en distintas mediciones; por ello, es importante ser capaz de realizarlas y decidir si están bien o mal hechas.

Para que una medición sea fiable, no basta con que el instrumento de medida funcione adecuadamente, además es necesario que la persona que mide sepa utilizarlo correctamente.

1.1.1. Magnitudes y unidades.

Una magnitud es toda propiedad de un cuerpo que se pueda medir, por ejemplo, la masa, el volumen, la densidad, ...

Hay varios tipos de magnitudes:

a) *atendiendo a su formulación:*

- Magnitudes fundamentales: aquellas que se determinan por sí solas, no necesitan de otras para quedar perfectamente definidas, por ejemplo, la masa, el tiempo, el espacio, la temperatura, ...
- Magnitudes derivadas: Aquellas que dependen de otras magnitudes para definirse, por ejemplo, el volumen, la velocidad, la densidad, ...

b) *atendiendo a su direccionalidad:*

- Magnitudes escalares: aquellas que dando el valor medido (modulo) quedan perfectamente definidas, por ejemplo, la masa, el tiempo, la temperatura, ...
- Magnitudes vectoriales: Aquellas en las que, además de dar su módulo, requieren de una dirección y un sentido para poder determinarlas con toda precisión, por ejemplo, el espacio, la velocidad, la fuerza, ...

Para medir una cierta cantidad de una magnitud, hace falta compararla con otra cantidad de la misma magnitud que tomamos como patrón. A dicho patrón se le denomina unidad.

Las unidades, definidas por convenio, deben cumplir dos condiciones:

- Deben ser constantes: no deben variar de un proceso de medida a otro.
- Deben ser universales: Conocidas por todos.

- ✓ Metro: Es la longitud igual a 1650763,73 longitudes de onda en el vacío de la radiación correspondiente a la transición entre los niveles $2p^{10}$ y $5d5$ del átomo de Kriptón isótopo 86 (definición dada en 1960)

- ✓ Segundo: Es la duración de 9192631770 períodos de la radiación correspondiente a la transición entre los niveles hiperfinos del estado fundamental del isótopo 133 del átomo de Cesio (definición dada en 1967).

- ✓ Kilogramo: Es una unidad de masa y es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo. La actual masa prototipo es un cilindro de platino e iridio que se conserva en el Museo de Pesas y Medidas de París.

Obviamente estas unidades de fácil reproducción no tienen nada, pero en contrapartida son extremadamente constantes y precisas.

Con objeto de garantizar la uniformidad y equivalencia en las mediciones, así como facilitar todas las actividades tecnológicas industriales y comerciales, diversas naciones del mundo suscribieron el Tratado de la Convención del Metro, en el que se adoptó el Sistema Internacional de Unidades (SI). Este Tratado fue firmado por 17 países en París, Francia, en 1875. A este tratado se adhirieron posteriormente otros países hasta formar en la actualidad 48 donde es obligatorio usar y enseñar dichas unidades.

Existen otros sistemas de unidades como el antiguo CGS o el sistema inglés (muy difundido en Estados Unidos, Reino Unido y Japón) pero que cada vez están más desusados.

Algunas de las Unidades utilizadas en el Sistema Internacional, también llamado Sistema Métrico, quedan reflejadas en la siguiente tabla:

UNIDADES DEL SISTEMA INTERNACIONAL				
Magnitud	Símbolo	Definición	Unidad en el S.I.	Sím. uni.
Longitud	L	L	metro	m
Masa	M	M	Kilogramo	Kg
Tiempo	t	t	segundo	s
Superficie	S	$S=L^2$	metro cuadrado	m^2
Volumen	V	$V=L^3$	metro cúbico	m^3
Densidad	d	$d=M/V=M/L^3$	Kg/metro cúbico	Kg/m^3
Velocidad	v	$v=L/t$	metro/segundo	m/s
Aceleración	a	$a=v/t=L/t^2$	metro/segundo al cuadrado	m/s^2
Fuerza	F	$F=M \cdot a=M \cdot L/t^2$	Newton	$N=Kg \cdot m/s^2$
Presión	P	$P=F/S= M/L \cdot t^2$	Pascal	$Pa=Kg/(m \cdot s^2)$
Trabajo	W	$W=F \cdot L= M \cdot L^2/t^2$	Joule	$J=Kg \cdot m^2/s^2$

En ocasiones, los patrones definidos como unidades, no son adecuados para medir ciertas cantidades de magnitudes, por lo que se hace necesario la utilización de múltiplos y submúltiplos de dichas unidades:

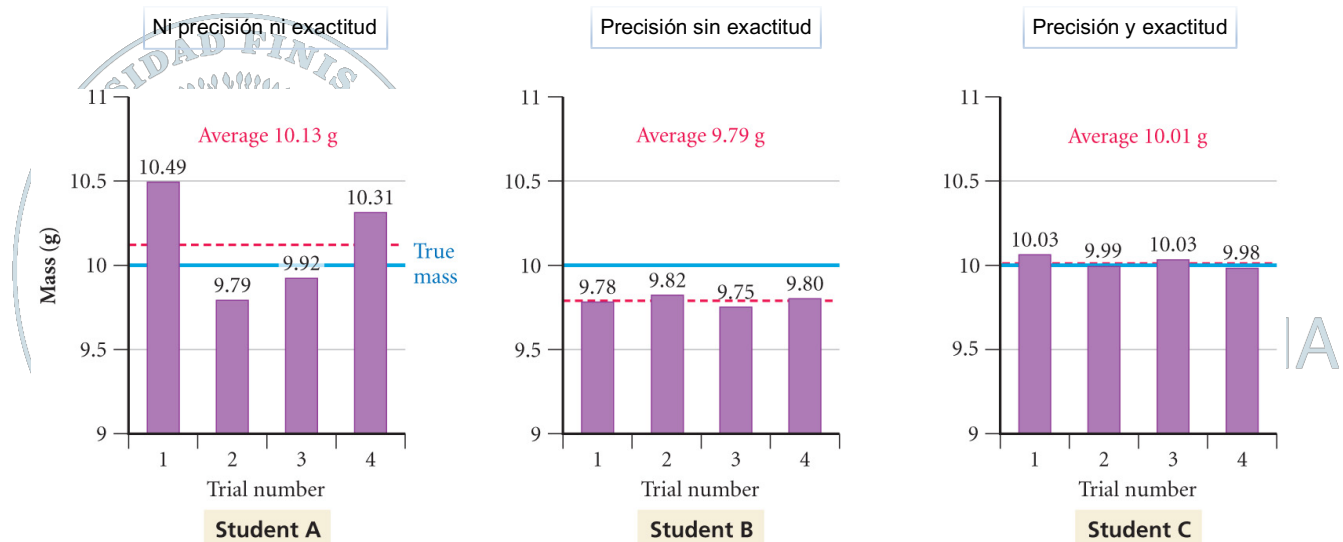
SISTEMA MÉTRICO DECIMAL

Prefijo	Símbolo	Equivalencia	Prefijo	Símbolo	Equivalencia
Tera	T	10^{12}	deci	d	10^{-1}
Giga	G	10^9	centi	c	10^{-2}
Mega	M	10^6	mili	m	10^{-3}
Kilo	K	10^3	micro	μ	10^{-6}
Hecto	H	10^2	nano	n	10^{-9}
Deca	D	10^1	pico	p	10^{-12}

1.1.2. Exactitud y precisión.

Las palabras exactitud y precisión significan lo mismo para muchas personas, sin embargo, para los científicos tienen diferentes significados:

- **Exactitud:** Indica que el valor de una medida está muy próximo al valor real de la magnitud que se mide.
- **Precisión:** expresa el grado de incertidumbre en el valor medido. Cualquier valor medido, se encuentra afectado por una incertidumbre consecuencia de las limitaciones del aparato de medida utilizado y del observador. Esta incertidumbre, que se expresa normalmente en porcentaje, sólo se puede poner de manifiesto cuando una misma medida se realiza varias veces comparando los resultados obtenidos.



2. Notación científica

En química se usan números que son o muy grandes o muy pequeños. Es posible medir algo tan pequeño como el ancho de un cabello humano, que es de alrededor de 0.000.008 m. O tal vez quiera contar el número de cabellos que hay en el cuero cabelludo humano promedio, que es de más o menos 100.000 cabellos (véase la figura 1). En este texto se agregan espacios entre series de tres dígitos cuando ello ayuda a que los lugares sean más fáciles de contar. Sin embargo, se verá que es más conveniente escribir números pequeños y grandes en notación científica.

Objeto	Valor	Notación científica
Ancho de un cabello humano	0,000008 m	8×10^{-6} m
Cabellos en el cuero cabelludo humano	100.000 cabellos	1×10^5 cabellos



FIGURA 1. Los seres humanos tienen un promedio de 1×10^5 cabellos en el cuero cabelludo. Cada cabello mide aproximadamente 8×10^{-6} m de ancho.

2.1. Cómo escribir números en notación científica

Un número escrito en notación científica tiene tres partes: un coeficiente, una potencia de 10 y una unidad de medición. Por ejemplo, 2400 m se escribe en notación científica como $2,4 \times 10^3$ m. El coeficiente es 2,4, y 10^3 muestra que la potencia de 10 es 3, y la unidad de medición es metro (m). Para obtener el coeficiente, se mueve el punto decimal hacia la izquierda hasta dar un coeficiente que sea al menos 1 pero menos de 10. Dado que el punto decimal se mueve tres lugares, la potencia de 10 es 3, lo que se escribe como 10^3 . Cuando un número mayor que 1 se convierte a notación científica, la potencia de 10 es positiva. Un número mayor que 1 escrito en notación científica tiene una potencia positiva de 10.

$$2400. \text{ m} = 2.4 \times 1000 = 2.4 \times 10^3 \text{ m}$$

←3 lugares
Coeficiente
Potencia
Unidad

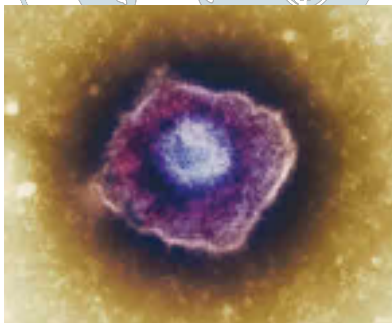
de 10

Cuando un número menor que 1 se escribe en notación científica, la potencia de 10 es un número negativo. *Un número menor que 1 escrito en notación científica tiene una potencia negativa de 10.* Por ejemplo, para escribir en notación científica el número 0.000 86, se mueve el punto decimal cuatro lugares hasta dar un coeficiente de 8,6. Puesto que el punto decimal se movió cuatro lugares a la derecha, la potencia de 10 es un 4 negativo, que se escribe como 10^{-4} .

$$0.00086 \text{ g} = \frac{8.6}{10\,000} = \frac{8.6}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 8.6 \times 10^{-4} \text{ g}$$

4 lugares →
Coeficiente
Potencia
Unidad

de 10



La tabla 1 muestra algunos ejemplos de números escritos como potencias de 10 positiva y negativa. Las potencias de 10 son una forma de seguir la pista del punto decimal en el número decimal. La tabla 2 ofrece varios ejemplos de escritura de mediciones en notación científica.

Un virus de varicela tiene un diámetro de 3×10^{-7} m.

Tabla 1

Algunas potencias de 10			
Número	Múltiplos de 10	Notación científica	Potencias de 10
10000	$10 \times 10 \times 10 \times 10$	1×10^4	Algunas potencias de 10 positivas
1000	$10 \times 10 \times 10$	1×10^3	
100	10×10	1×10^2	
10	10	1×10^1	
1	0	1×10^0	
0,1	$\frac{1}{10}$	1×10^{-1}	Algunas potencias de 10 negativas
0,01	$\frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = \frac{1}{100}$	1×10^{-2}	
0,001	$\frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = \frac{1}{1000}$	1×10^{-3}	
0,0001	$\frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = \frac{1}{10000}$	1×10^{-4}	

Tabla 2

Algunas mediciones escritas en notación científica		
Cantidad medida	Medición	Notación científica
Diámetro de la Tierra	12 800 000 m	$1,28 \times 10^7$ m
Tiempo necesario para que la luz viaje del Sol a la Tierra	500 s	5×10^2 s
Masa de un ser humano común	75 kg	7.5×10^1 kg
Masa de un colibrí	0,002 kg	2×10^{-3} kg
Diámetro de un virus de varicela (<i>Varicella zoster</i>)	0,000 000 3 m	3×10^{-7} m
Masa de una bacteria (micoplasma)	0,000 000 000 000 000 000 1 kg	1×10^{-19} kg

1.- EL ENLACE QUÍMICO

1.1.- <u>Introducción.</u>	2
1.2.- <u>Las sustancias iónicas.</u>	4
1.2.1.- Características del enlace iónico.....	4
1.2.2.- Propiedades de las sustancias iónicas.....	6
1.3.- <u>Las sustancias moleculares.</u>	7
1.3.1.- Fundamentos del enlace covalente.....	7
1.3.2.- Clasificación de los enlaces covalentes.....	7
1.3.3.- Estructuras electrónicas o diagramas de Lewis.....	10
1.3.4.- Estructuras espaciales de moléculas.....	15
1.3.5.- Teoría del enlace de valencia.....	18
1.3.6.- Teoría de los orbitales moleculares.....	20
1.3.7.- Hibridación de orbitales.....	20
1.3.8.- Enlaces intermoleculares.....	24

1.1.- Introducción.

En temas anteriores, ya hemos estudiado el átomo y ahora vamos a ver cómo se pueden combinar esos átomos entre sí. Este aspecto es muy importante ya que, como veremos, según el tipo de enlaces que formen, podremos predecir las propiedades de las sustancias.

Las sustancias están constituidas por agrupaciones de átomos. Unas veces, tales agrupaciones forman agregados neutros: las moléculas y otras resultan con carga: los iones. Sólo los gases nobles y algunos metales en estado vapor están constituidos por moléculas monoatómicas (es decir, por átomos sueltos). La unión entre átomos, iones o moléculas es lo que constituye el enlace químico.

En el enlace químico juega un papel decisivo la configuración electrónica de la capa más externa de los átomos, la de mayor energía, llamada capa de valencia. De esa configuración depende, además, el tipo de enlace que se formará, por ello, y dada su importancia, se utilizan los diagramas de Lewis, en los que figura el símbolo del elemento rodeado de tantos puntos como electrones de valencia posea. Así por ejemplo, los diagramas de Lewis de los elementos del segundo periodo son:



En la tabla periódica, todos los átomos de un mismo grupo tienen propiedades similares porque todos tienen los mismos electrones de valencia, y un átomo usa algunos o todos los electrones de valencia para combinarse con otros.

Por otra parte, los gases nobles son muy estables ya que tienen una baja reactividad que se relaciona con su estructura electrónica; todos poseen los orbitales s y p de la última capa completos (a excepción del He). El hecho de que los orbitales de más alta energía de un átomo estén completamente llenos, les da una acusada estabilidad. Esto también se puede comprobar experimentalmente diciendo que tanto el P.I. como la A.E. de los gases nobles son muy altos, (no tienen tendencia ni a coger ni a ceder electrones).

El resto de los átomos, tienden a ganar, perder o compartir electrones con la finalidad de adquirir configuración electrónica de gas noble y ganar así estabilidad. Por ello, los átomos se clasifican según esta tendencia en (además de los gases nobles antes descritos):

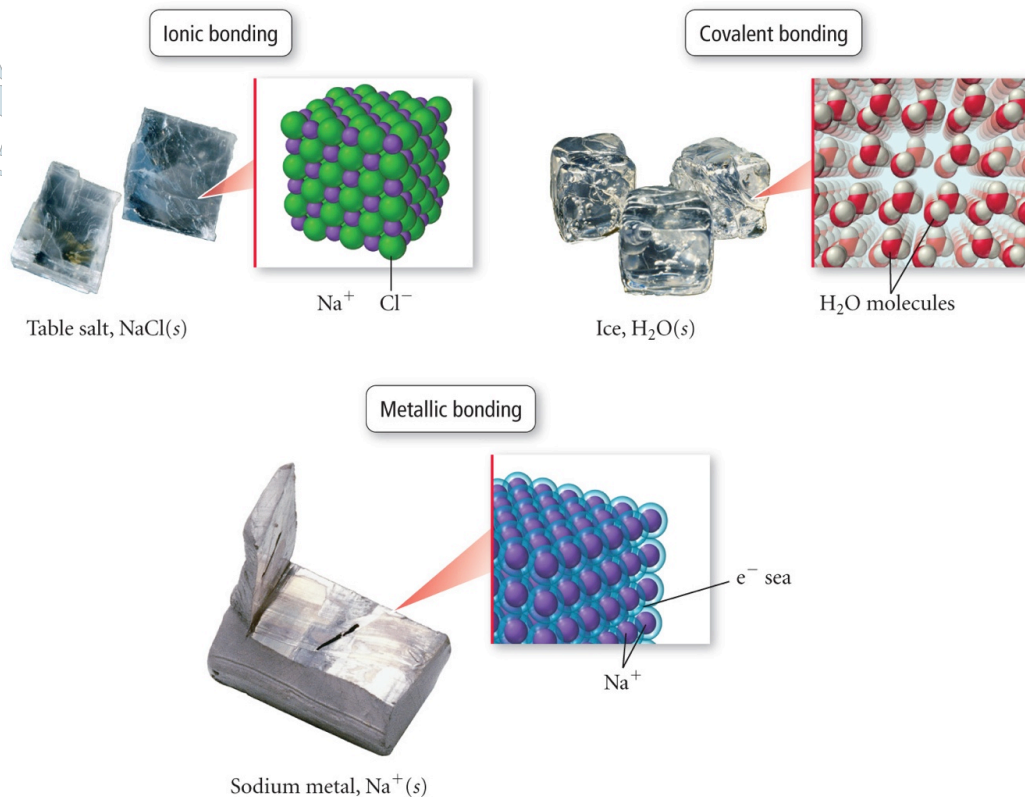
- Metales:**
- Elementos que tienen pocos electrones en la última capa (1, 2 ó 3).
 - Tienen tendencia a perderlos para adquirir configuración electrónica de gas noble (tener la última capa completa).
 - Se cargarán positivamente formando lo que se denomina un catión.
- No metales:**
- Tienen muchos electrones en la última capa (5, 6 ó 7).
 - Tienen tendencia a ganar para adquirir configuración electrónica de gas noble (completar la última capa).
 - Se cargarán negativamente formando lo que se denomina un anión.

En general, se puede decir que cuando un átomo se combina con otro para formar un compuesto, lo hace de tal manera que con ello adquiere la configuración electrónica del gas noble más cercano, (ocho electrones en su última capa, **regla del octeto**) y eso se puede conseguir a través de una cesión, captación o compartición de e^- . Esta es la razón por la que los gases nobles son tan inertes. Hay elementos que no cumplen la regla del octeto, por ejemplo, el H, Li y Be, el número de electrones al que tienden es de dos puesto que el He, (gas noble más cercano), sólo tiene dos; y hay también muchos elementos del tercer período (o superior) que pueden albergar más de ocho electrones en su última capa al poseer orbitales "d" vacíos.

Existen tres tipos fundamentales de enlaces: iónico, covalente y metálico, y con ellos se pueden formar cuatro tipos de sustancias: las iónicas, las moleculares, las covalentes y las metálicas.

Tipos de átomos	Tipo de enlace	Enlace característico
Metal con no metal	Iónico	Transferencia de electrones
No metal con no metal	Covalente	Compartición de electrones

Es importante comentar que para que un determinado enlace se forme, tiene que haber necesariamente un desprendimiento de energía, es decir, el compuesto o molécula formada tiene que ser más estable que los átomos de los que se parte, pues de lo contrario no se formará el enlace.



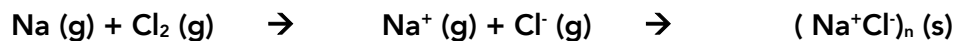
1.2.- Las sustancias iónicas.

1.2.1.- Características del enlace iónico.

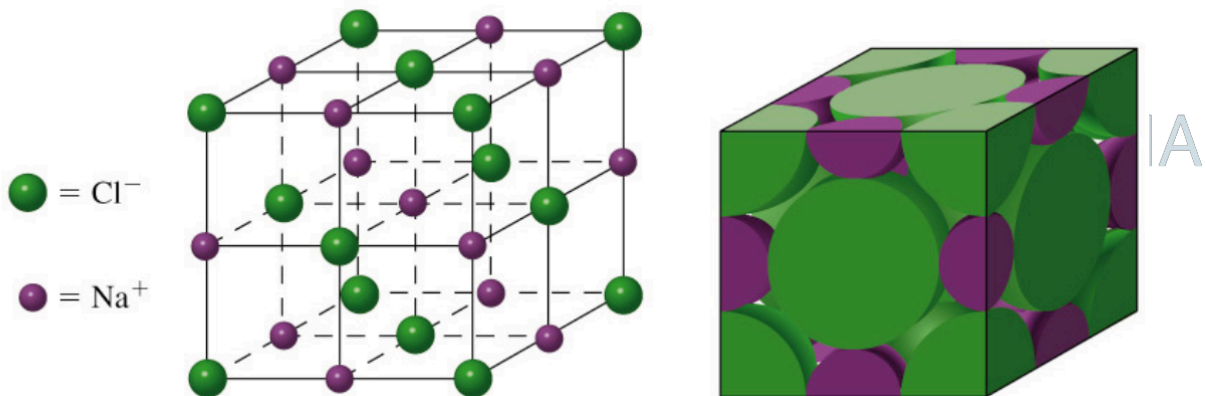
El enlace iónico es debido a fuerzas de atracción electrostática y *no direccional* entre iones de signo opuesto producidos por transferencia de electrones entre átomos de elementos de elevada diferencia de electronegatividad.

Siempre que se forma un enlace, (del tipo que sea), se produce una liberación de energía, es decir, que el nivel de energía de los átomos unidos es menor que el de los átomos por separado.

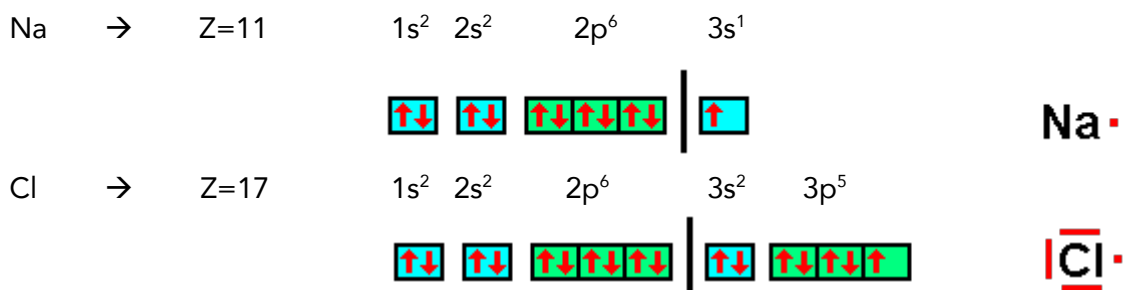
En el caso de los compuestos iónicos se tiene que formar una red cristalina para que se produzca esa liberación de energía como ahora veremos en un ejemplo. Vamos a analizar la formación de NaCl a partir de los átomos libres de Na y Cl en estado gaseoso:



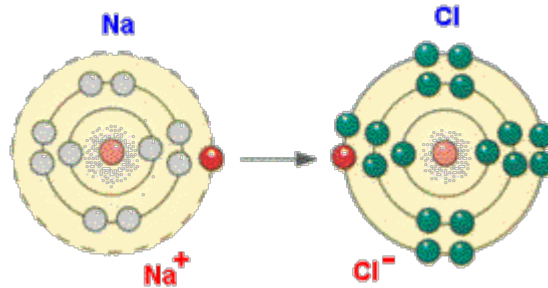
El NaCl es un sólido en el que 6 iones Cl^- rodean a un ion Na^+ y a su vez cada ion Cl^- es rodeado por 6 iones Na^+ formando una red tridimensional en la que la relación es 1:1, es decir, un ion sodio por cada ion cloro.



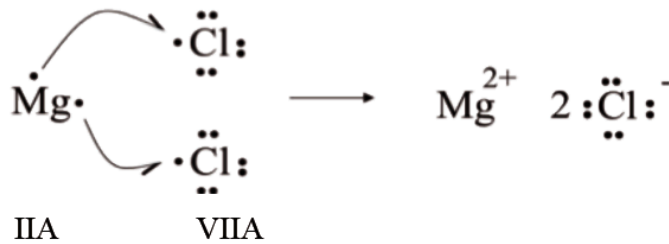
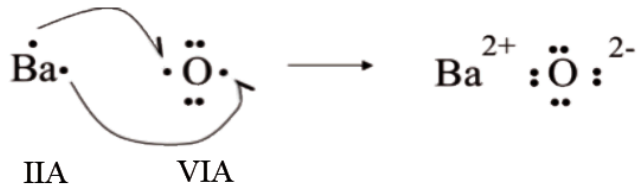
Para explicar este fenómeno vamos a utilizar la representación electrónica o diagrama de Lewis, según la cual, el símbolo de un átomo representa su núcleo y los electrones de las capas internas, y rodeando a éste se colocan puntos y/o aspas que representan los electrones de la capa de valencia. Los puntos se colocarán por pares si los e^- están apareados y aislados si no lo están.



el átomo de sodio tiene sólo un electrón en su última capa que "tenderá" a perder, quedándose cargado positivamente y, por el contrario, al cloro le falta un electrón para completar su capa, que lo captará del átomo de sodio, incorporándolo al orbital 3p, y así ambos tienen configuración electrónica de gas noble:



Los sólidos iónicos pueden cristalizar en varios tipos de redes. El que lo haga en un tipo u otro de red depende fundamentalmente del tamaño de los iones que la forman y de la carga que posean. Aquí tienes otras estructuras cristalinas diferentes de compuestos iónicos:



ICINA

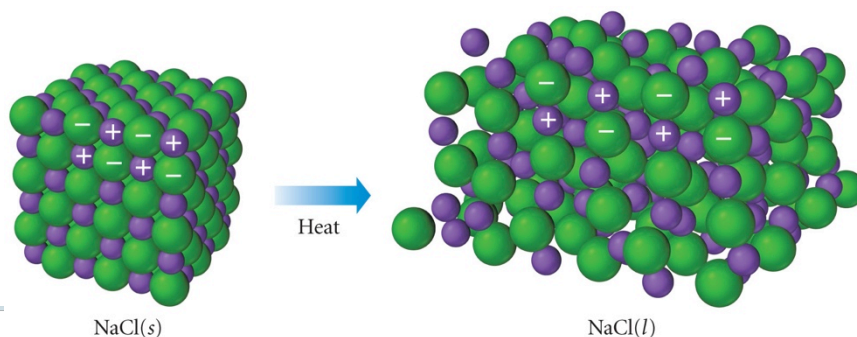
COMPUESTOS IÓNICOS BINARIOS SIMPLES

METALES	NO METALES	FÓRMULA GENERAL	IONES PRESENTES	EJEMPLO	PUNTOS DE FUSIÓN (°C)
IA	VIIA	MX	M ⁺ X ⁻	LiBr	547
IIA	VIIA	MX ₂	M ²⁺ 2X ⁻	MgCl ₂	708
IIIA	VIIA	MX ₃	M ³⁺ 3X ⁻	GaF ₃	800(subl)
IA	VIA	M ₂ X	2M ⁺ X ²⁻	Li ₂ O	>1700
IIA	VIA	MX	M ²⁺ X ²⁻	CaO	2580
IIIA	VIA	M ₂ X ₃	2M ³⁺ 3X ²⁻	Al ₂ O ₃	2045
IA	VA	M ₃ X	3M ⁺ X ³⁻	Li ₃ N	840
IIA	VA	M ₃ X ₂	3M ²⁺ 2X ³⁻	Ca ₃ P ₂	~1600
IIIA	VA	MX	M ³⁺ X ³⁻	AlP	

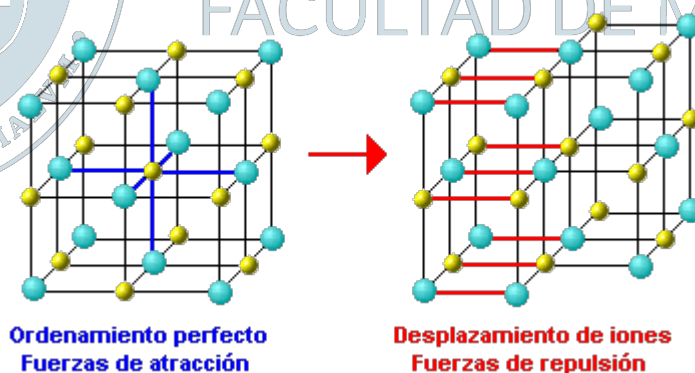
1.2.2.- Propiedades de las sustancias iónicas.

No contienen átomos sino iones y puesto que las fuerzas electrostáticas son muy fuertes, tendrán puntos de fusión y de ebullición muy altos.

En estado sólido no conducen la electricidad, ya que los iones tienen posiciones fijas y carecen de movilidad, pero, al fundirse o disolverse en agua, se desmorona la red cristalina quedando los iones en libertad, por lo que estos compuestos fundidos o disueltos conducen la electricidad.



Son sólidos muy duros porque las fuerzas electrostáticas que unen los iones son grandes, pero también son frágiles, ya que, al haber un ordenamiento tan perfecto en la red, pequeños desplazamientos de los iones hacen que las fuerzas que antes eran de atracción pasen a ser de repulsión, por lo que el sólido se rompe:



En general, los sólidos iónicos son solubles en disolventes polares y no en apolares, ya que, las moléculas del disolvente se colocan alrededor de los iones (orientando sus dipolos de forma adecuada), y éstos se separan de la red cristalina.

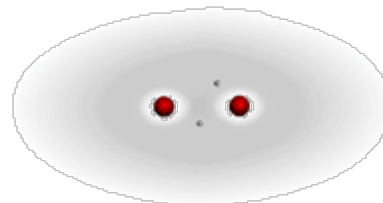
Hay que tener en cuenta que, no todas las sustancias que en disolución dan iones son sustancias iónicas; también lo hacen algunas sustancias covalentes polares como HCl o H₂SO₄.

1.3.- Sustancias moleculares.

1.3.1.- Fundamentos del enlace covalente.

El enlace iónico se da entre átomos de electronegatividad muy diferente, en cambio, el enlace covalente se da entre elementos de alta electronegatividad muy parecida.

En vez de una cesión de electrones, (como tiene lugar en el enlace iónico), se produce una compartición de pares de e⁻, que se concentran entre los núcleos enlazándolos. El número de pares de electrones compartidos será el necesario para que los dos átomos adquieran configuración electrónica de gas noble. A diferencia del enlace iónico, el **enlace covalente es direccional** y más fuerte; y su formación también comporta una liberación de energía. En la siguiente dirección puedes encontrar una simulación del enlace covalente en la molécula de Hidrógeno:



1.3.2.- Clasificación de los enlaces covalentes.

i) atendiendo al número de electrones compartidos:

a) enlace covalente simple: Cada átomo aporta un electrón al enlace, es decir, se comparte un par de electrones entre dos átomos. Un ejemplo es la molécula de Hidrógeno (H₂):



Si los átomos están infinitamente separados, se considera que tienen energía cero, pero a medida que se acercan existen fuerzas de atracción (entre el e⁻ de un átomo y el p⁺ del otro), y fuerzas de repulsión, (entre las dos nubes electrónicas). Al principio las fuerzas de atracción son superiores a las de repulsión por lo que al acercarse se libera energía, pero llega un momento en el que las repulsiones empiezan a tener importancia y cuesta cada vez más acercarlos. Es decir, que la curva pasa por un mínimo y la distancia a la que se produce es la distancia de enlace que para la molécula de H₂ es de 0,74 Å.

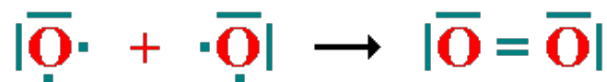
La molécula de Hidrógeno presenta una energía menor a la de los átomos separados (que es una condición indispensable para que exista enlace). En este caso los dos átomos de Hidrógeno adquieren configuración electrónica de gas noble.

Otro ejemplo de este tipo de enlace sería la molécula de cloro:



los dos átomos de cloro tienen 8 electrones a su alrededor y por lo tanto configuración electrónica de gas noble.

b) enlace covalente doble: Cada átomo aporta dos electrones al enlace, es decir, se comparten dos pares de electrones entre dos átomos. Un ejemplo es la molécula de Oxígeno (O₂):



c) enlace covalente triple: Cada átomo aporta tres electrones al enlace, es decir, se comparten tres pares de electrones entre dos átomos, por ejemplo, la molécula de Nitrógeno (N₂):

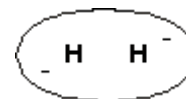


Es conveniente señalar que a medida que se comparten más pares de electrones, la distancia entre los átomos unidos será menor y el enlace será más fuerte (hará falta más energía para romperlo). Esto se puede comprobar con los datos de la siguiente tabla:

Molécula	Energía (Kcal/mol)	distancia (Å)
F ₂ (F - F)	36	1,42
O ₂ (O = O)	118	1,21
N ₂ (N ≡ N)	225	1,10

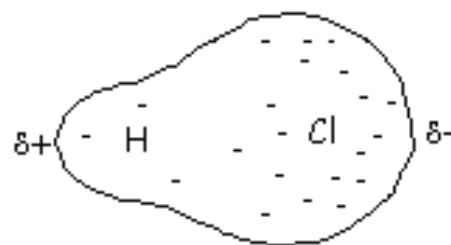
ii) atendiendo a cómo están compartidos los electrones:

a) enlace covalente puro o apolar: Los dos átomos que comparten electrones son del mismo elemento o bien de elementos de la misma electronegatividad para que los electrones enlazantes se compartan por igual. Todos los ejemplos vistos hasta ahora son de este tipo.



b) enlace covalente polar: En un enlace covalente entre dos átomos iguales, los electrones del enlace se hallan igualmente compartidos, y el caso del enlace iónico constituye el otro extremo en el que los e⁻ se transfieren totalmente.

Cuando dos átomos no son iguales, surgen situaciones intermedias en las que los dos e⁻ se encuentran compartidos entre los dos átomos, pero no por igual. Por ejemplo, en la molécula de HCl el átomo de cloro es más electronegativo, lo que indica que tiene mayor tendencia a atraer la nube electrónica hacia sí que el hidrógeno, con lo que la molécula es eléctricamente asimétrica con más carga negativa concentrada en el átomo de Cl y una cierta carga positiva en el átomo de H; se crea un momento dipolar.



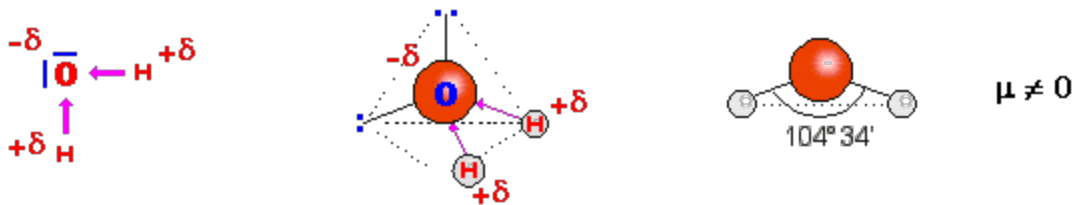
Algunos ejemplos de este tipo de enlaces son:

- el cloruro de hidrógeno:



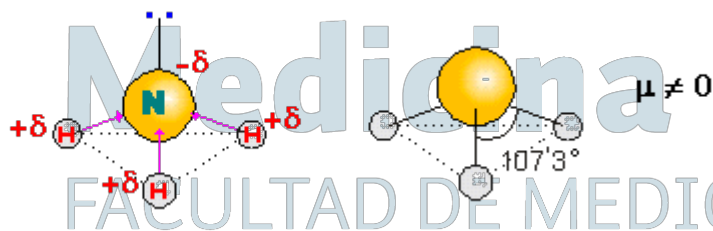
al ser el átomo de cloro más electronegativo, atraerá más hacia él los electrones del enlace y se quedará cargado con una fracción de carga negativa.

- el agua:



la diferencia de electronegatividad entre el O y el H explica su elevada polaridad y esto hace que pueda utilizar como disolvente.

- el amoníaco:

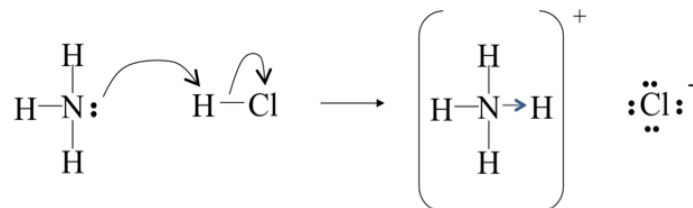


la molécula de amoníaco posee tres enlaces simples polares.

c) enlace covalente coordinado o dativo: Es un enlace covalente en el que el par de e^- que se comparte es aportado por un solo átomo. A los compuestos con este tipo de enlace se llaman complejos. Algunos compuestos con este tipo de enlace son:

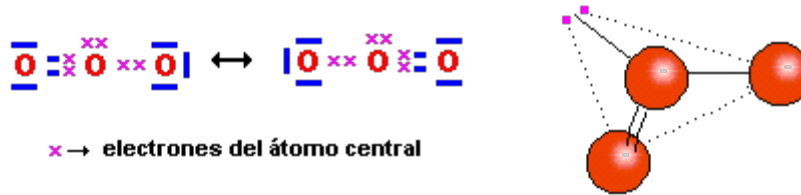
- el ion amonio; por ejemplo, en el cloruro amónico (NH_4Cl):

es un compuesto iónico, forma redes tridimensionales, ($\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$), donde el catión no es un átomo sino una especie poliatómica en la que sus átomos están unidos por enlaces covalentes, uno de ellos coordinado o dativo:



uno de los H ha perdido un e^- y forma con el par de electrones que tiene el N un enlace covalente coordinado.

- el ozono: En el enlace simple, es el átomo central el que aporta los dos electrones del enlace:

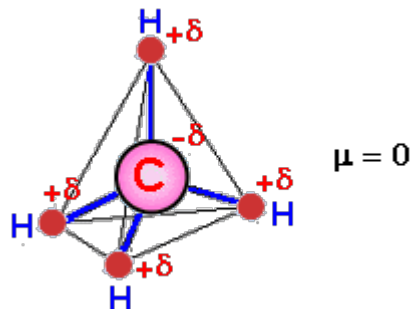


aparecen dos estructuras para el Ozono que se denominan resonantes.

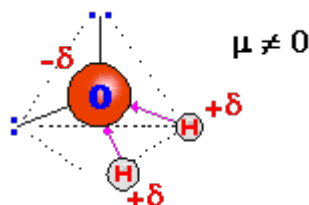
El **fenómeno de resonancia** surge ante la imposibilidad de poder representar el estado electrónico de una molécula o ion mediante una sola estructura. En estos casos, ninguna de las dos (o más) estructuras resonantes tienen existencia real, sino una hibridación de todas ellas. Por ejemplo, en el caso del ozono, los dos enlaces que forma el átomo central con los de los extremos, son exactamente iguales a pesar de que, en la estructura de Lewis, uno de ellos sea un enlace covalente doble y el otro un enlace covalente coordinado. Este fenómeno de la resonancia es bastante frecuente.

1.3.3.- Estructuras electrónicas o diagramas de Lewis.

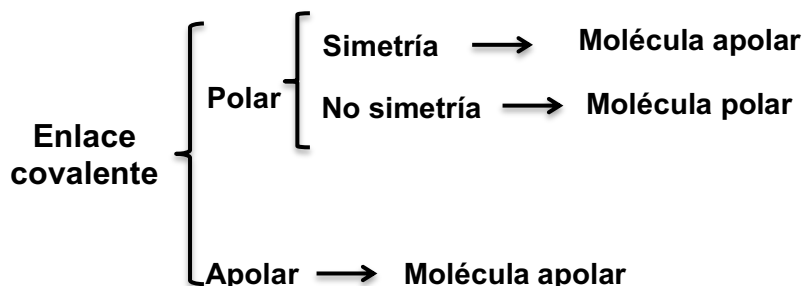
No debe confundirse un enlace polar con una molécula polar. Así, por ejemplo, el enlace C-H es covalente polar, pero la molécula de metano (CH_4) es apolar ya que dicha molécula tiene una estructura tetraédrica que anula todos sus momentos dipolares.



Para conocer si una molécula es polar o no hay que conocer su estructura espacial. El H_2O es la molécula polar más característica. El ángulo que forman los dos enlaces O-H es de $104,5^\circ$ debido a la repulsión que ejercen sobre los electrones de los enlaces, dos pares de electrones que posee el oxígeno:



En definitiva, una molécula con enlaces covalentes apolares, será necesariamente apolar, pero una molécula con enlaces covalentes polares, será apolar si tiene simetría y polar si carece de ella, es decir:



Para ver la estructura espacial de las moléculas y conocer, en definitiva, su polaridad, es muy cómodo utilizar las estructuras de Lewis. Aunque ya las hemos utilizado, vamos a profundizar un poco más en ellas.

Para hallar la estructura de Lewis hay que tener en cuenta que:

- El Hidrógeno nunca puede tener más de dos e⁻ a su alrededor.
- Los átomos del 2º periodo tienden a cumplir la regla del octeto. No pueden estar rodeados de más de ocho e⁻.
- Los demás átomos siguen en general la regla del octeto, pero tienen orbitales "d" vacíos y por lo tanto pueden alojar más de ocho e⁻ a su alrededor.

Las estructuras de Lewis sirven tanto para representar átomos como iones o moléculas. Para ello hay que seguir los siguientes pasos:

- a) Se representan las estructuras de Lewis de los elementos de la sustancia a estudiar. Se suman todos los electrones de valencia y se halla el número de enlaces que habrá en la molécula con la siguiente fórmula:

$$n^{\circ} \text{ de enlaces} = \frac{(n^{\circ} \text{ de átomos}) \cdot 8 - \Sigma(e^{-} \text{ de valencia}) + (n^{\circ} \text{ átomos de H}) \cdot 2}{2}$$

por ejemplo, para el CO₂:

$$n^{\circ} \text{ de enlaces} = \frac{3 \cdot 8 - (6 \cdot 2 + 4)}{2} = 4$$

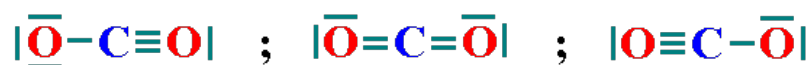
- b) Se forma el esqueleto de la molécula, formada por los símbolos de los elementos, poniendo como átomo central el que menos electrones de valencia tenga (exceptuando al hidrógeno) y si hay varios se elige el de mayor volumen (es decir, el de mayor Z).

siguiendo con el mismo ejemplo:



- c) Se disponen los enlaces calculados en el apartado a) de todas las formas posibles, con lo que se obtendrán hasta las estructuras resonantes si las hubiera. Después se completan los octetos de los átomos con pares de electrones no enlazantes:

en el caso del dióxido de carbono hay tres posibilidades de colocar 4 enlaces entre los tres átomos:



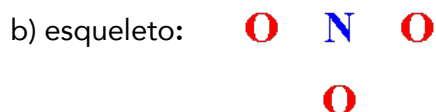
- d) Se buscan las cargas formales de cada uno de los átomos en las estructuras obtenidas (analizando los electrones que hay alrededor de cada uno de los átomos); y la más estable será la que menos carga formal obtenga.



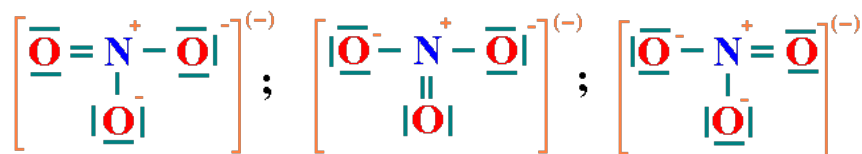
datos experimentales indican que el dióxido de carbono es una estructura resonante de las tres que hay representadas, teniendo mayor peso específico la del centro.

Veamos otro ejemplo representando la estructura de Lewis del ion nitrato (NO_3^-):

a) $n^\circ \text{ de enlaces} = \frac{4 \cdot 8 - (6 \cdot 3 + 5 + 1)}{2} = 4$



c) y d) (entre paréntesis figuran las cargas globales):



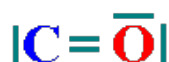
datos experimentales demuestran que el ion nitrato es resonante siendo las tres estructuras equivalentes.

Como hemos indicado anteriormente, hay elementos que no cumplen la regla del octeto. Las causas pueden ser:

1. Tener pocos electrones de valencia, no llegando a completar el octeto. Así le ocurre al hidrógeno, alcalinos, alcalinotérreos, térreos y carbonoides con valencia +2.
2. Tener muchos electrones de valencia, pudiendo ampliar el octeto al poseer orbitales atómicos vacíos en la capa de valencia.

generalmente es el átomo central de la molécula el que deja de cumplir la regla del octeto. Vamos a verlo con algunos ejemplos:

1a) Monóxido de carbono (CO): el carbono actúa con índice de oxidación +2.



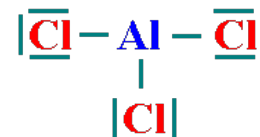
1b) Monóxido de nitrógeno (NO): Hay un número impar de electrones en la molécula, y el problema se resuelve con la resonancia, dejando el electrón impar en cada uno de los átomos de la molécula:



1c) Tricloruro de aluminio (AlCl₃): En los casos en los que no se cumple la regla del octeto, la ecuación:

$$n^{\circ} \text{ de enlaces} = \frac{4 \cdot 8 - (7 \cdot 3 + 3)}{2} = 4$$

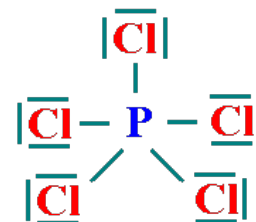
no se puede utilizar, ya que ella implica que cada uno de los átomos se rodea de ocho electrones. Luego, no podemos hacer uso de que en el tricloruro de aluminio hayan 4 enlaces, de hecho, su estructura de Lewis es:



2a) Pentacloruro de fósforo (PCl₅):

$$n^{\circ} \text{ de enlaces} = \frac{6 \cdot 8 - (7 \cdot 5 + 5)}{2} = 4$$

como vemos, esta ecuación no se puede utilizar ya que en el compuesto al menos se necesitan 5 enlaces. Su estructura de Lewis se obtiene ampliando el octeto del fósforo, ya que, al pertenecer al 3^{er} período tiene orbitales atómicos vacíos ("3d") donde se pueden albergar electrones. No hay cargas formales ni resonancia:



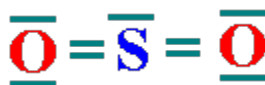
2b) Dióxido de azufre (SO₂):

$$n^{\circ} \text{ de enlaces} = \frac{3 \cdot 8 - (6 \cdot 2 + 6)}{2} = 3$$

si nos fijamos del resultado de esa ecuación, 3 enlaces, la estructura de Lewis sería:



serían dos estructuras resonantes con cargas formales, pero al poderse ampliar el octeto en el átomo de azufre, ya que pertenece al 3^{er} periodo:

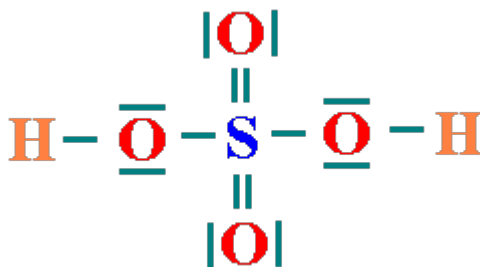


y datos experimentales demuestran la existencia de dobles enlaces. Siempre que sea posible eliminar cargas formales ampliando el octeto, se debe hacer.

2c) Ácido sulfúrico (H₂SO₄): Su estructura de Lewis sería:

$$n^{\circ} \text{ de enlaces} = \frac{5 \cdot 8 + 2 \cdot 2 - (6 \cdot 4 + 6 + 2 \cdot 1)}{2} = 6$$

para unir todos los átomos, pero, como el azufre pertenece al tercer período puede ampliar el octeto, y sabiendo que al tratarse de un ácido, los hidrógenos deben estar unidos directamente al oxígeno, se puede ver fácilmente que la estructura de Lewis del ácido sulfúrico será:



1.3.4.- Estructuras espaciales de moléculas.

Una vez realizada la estructura de Lewis de una molécula o ion en el plano, se puede representar su estructura geométrica en el espacio con sólo considerar los pares de electrones enlazantes y no enlazantes que tiene el átomo central de la molécula, teniendo en cuenta que éstos tenderán a separarse el máximo unos de otros, en base a las repulsiones electrostáticas que deben existir. Hay que tener en cuenta que el ángulo de separación entre ellos, también depende del núcleo del átomo al que esté enlazado el átomo central. La tabla de la página 17 nos indica las formas geométricas más corrientes:

Si la molécula posee dobles o triples enlaces, en cuanto a su estructura geométrica, se trata como si fuese un enlace simple.

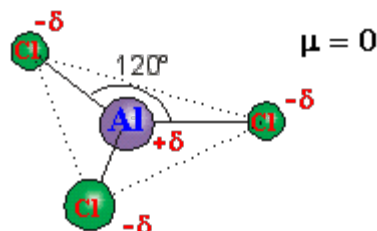
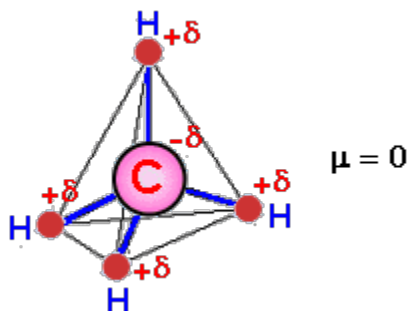
Como se ha comentado con anterioridad, una molécula covalente será polar, en el caso de que, teniendo enlaces covalentes polares, no posee una simetría, por lo que no se anularán los momentos dipolares de cada uno de sus enlaces y la molécula global tendrá un momento dipolar permanente. Por el contrario, si la molécula posee simetría, se anularán sus momentos dipolares y será apolar. Por ejemplo:

a) Hidruro de berilio (BeH_2):

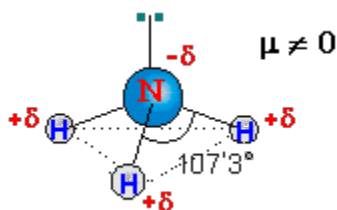


a pesar de que los enlaces son polares, al ser una molécula lineal y simétrica, será apolar ya que se anulan sus momentos dipolares.

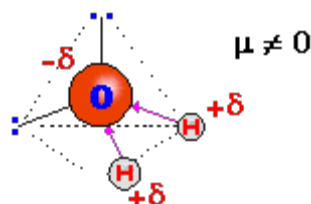
Lo mismo le ocurre al metano (CH_4) o al tricloruro de aluminio (AlCl_3) cuyas estructuras de Lewis ya hemos visto y tienen una estructura espacial tetraédrica y trigonal respectivamente, siendo las dos simétricas y por lo tanto apolares. El elemento más electronegativo es el que se carga negativamente en el dipolo.



b) *Amoniaco* (NH_3): Tiene una estructura espacial de pirámide trigonal que no es simétrica debido al par de electrones antienlazantes que tiene el nitrógeno, y por lo tanto será polar:

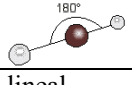
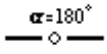
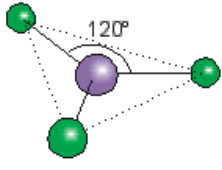

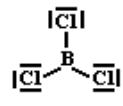
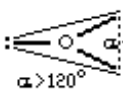
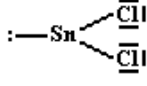
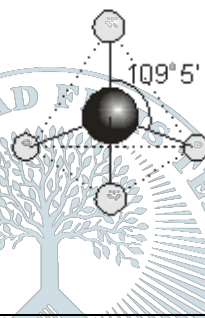

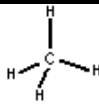
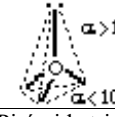

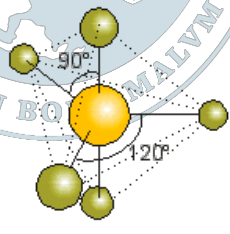
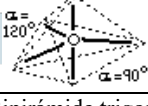
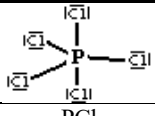
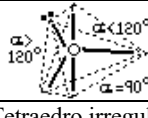
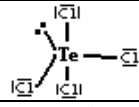
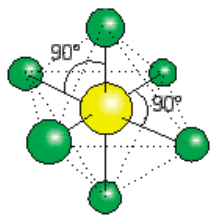
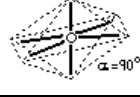
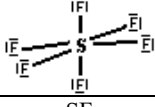

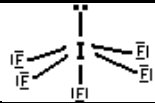


y el agua que también es una molécula polar; tiene una estructura tetraédrica angular que tampoco es simétrica debido a los dos pares de electrones que tiene libres el oxígeno:



A continuación, te presentamos una tabla con las estructuras geométricas de moléculas más sencillas y un ejemplo de cada una de ellas. Para deducirlas debes tener en cuenta los siguientes aspectos:

- El número total de pares de electrones que hay alrededor del átomo central te ayudará a determinar la forma espacial de la molécula.
- Fíjate bien en los pares que son enlazantes y no enlazantes ya que es lo que te permitirá deducir si la molécula es polar o apolar.
- Por otro lado, también hay que tener en cuenta si los átomos a los que se une el átomo central son iguales o no, ya que la diferencia de electronegatividad entre ellos también influirá en la simetría o no de la molécula.
- Recuerda que, si existen dobles o triples enlaces, a la hora de establecer la estructura espacial de la molécula contarán como si fuese un solo enlace, sólo que al haber más electrones en una zona concreta, los ángulos con respecto a los enlaces adyacentes serán mayores.

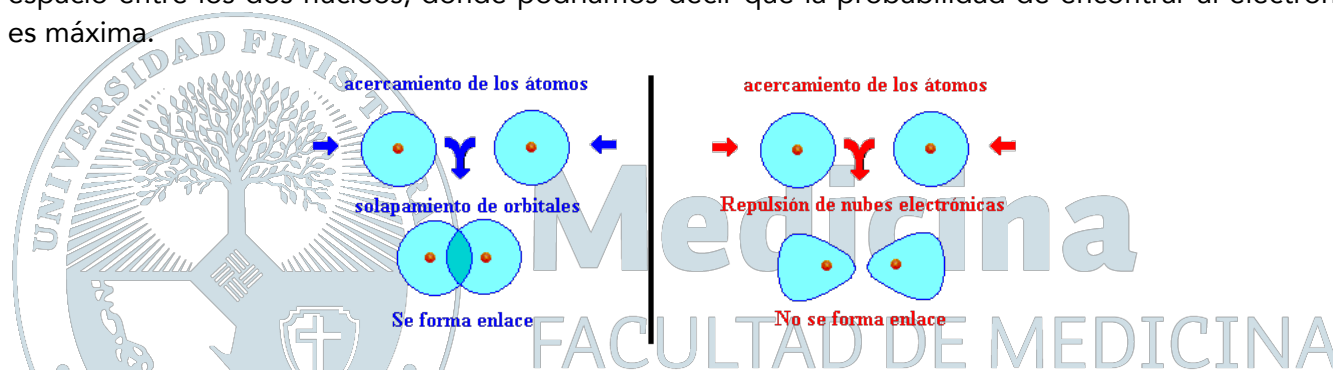
	Pares de electrones del átomo central	Pares enlazantes	Pares no enlazantes	Forma geométrica	Ejemplo		
2	 lineal	2	0	$\alpha = 180^\circ$ 	$\text{H}-\text{Be}-\text{H}$		
				lineal	BeH_2		
3	 Triangular plana	3	0	$\alpha = 120^\circ$ 	 BCl_3		
				2	1		 SnCl_2
4	 Tetraédrica	4	0	$\alpha = 109^\circ 5'$ 	 CH_4		
				3	1	$\alpha > 109^\circ 5'$ $\alpha < 109^\circ 5'$ 	 NH_3
						2	2
5	 Bipirámide trigonal	5	0	$\alpha = 120^\circ$ $\alpha = 90^\circ$ 	 PCl_5		
				4	1	$\alpha > 120^\circ$ $\alpha < 120^\circ$ $\alpha = 90^\circ$ 	 TeCl_4
						3	2
6	 Octoédrica	6	0		 SF_6		
				5	1	$\alpha > 90^\circ$ $\alpha < 90^\circ$ 	 IF_5
						4	2

1.3.5.- Teoría del enlace de valencia (TEV).

La mecánica cuántica proporciona una explicación más completa del enlace covalente de lo que lo hace la teoría de Lewis de la compartición de electrones, justificando el papel del par de electrones en la constitución de los enlaces y, al mismo tiempo, describiendo la geometría de las moléculas formadas.

Consideremos la formación de una molécula de hidrógeno (H_2). Cuando los dos átomos de Hidrógeno se aproximan, sus núcleos atraen cada vez más a las nubes electrónicas del otro átomo. Llega un momento en que las nubes se solapan parcialmente, con lo que la densidad electrónica entre los núcleos se ve incrementada. Es esta densidad electrónica elevada la que mantiene unidos, por atracción electrostática los dos núcleos, quedando así constituida la molécula.

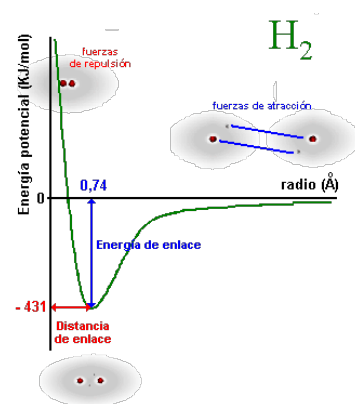
La formación del enlace H – H, puede expresarse, por tanto, diciendo que se solapan los orbitales 1s de los dos átomos. El solapamiento supone que ambos orbitales comparten una región común del espacio entre los dos núcleos, donde podríamos decir que la probabilidad de encontrar al electrón es máxima.



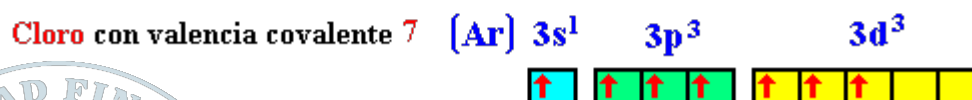
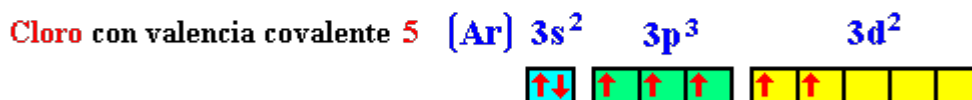
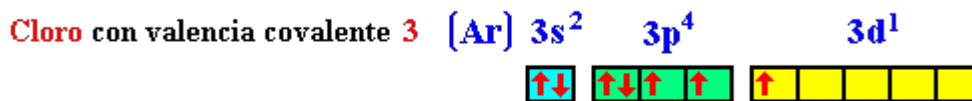
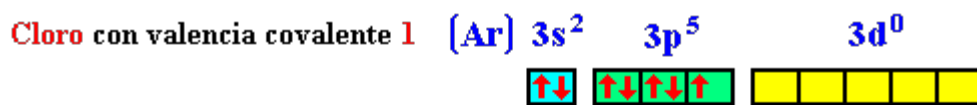
Desde el punto de vista energético, cuando los átomos están muy separados, no hay interacción ($E=0$). Al aproximarse, comienza el solapamiento de los orbitales 1s y la fuerza de atracción entre los átomos se incrementa, con lo que la energía potencial del sistema disminuye y llega a alcanzar un mínimo. En este momento, el solapamiento es el óptimo y la distancia entre los núcleos es precisamente la longitud del enlace H – H de la molécula H_2 . Si a partir de este momento, seguimos acercando los átomos, la energía potencial aumenta debido a la repulsión ejercida por los dos núcleos de los dos átomos.

Una idea que conviene subrayar es que, para que el proceso sea favorable, los orbitales atómicos que se solapan espacialmente deben poseer electrones desapareados con espines opuestos (para no incumplir el principio de exclusión de Pauli). Esto también explicaría la razón por la que los gases nobles no se unen ni siquiera consigo mismos, ya que no tienen electrones desapareados.

Así pues, la covalencia de un elemento o, el número de enlaces covalentes que podrá formar es igual al número de electrones que posee desapareados. Por ejemplo, el flúor tiene una covalencia de 1, el oxígeno de 2.

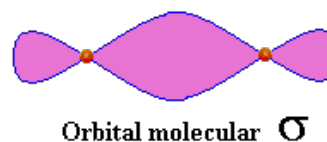
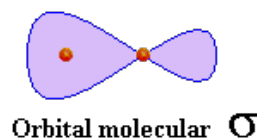
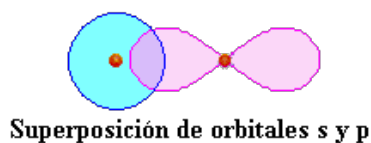
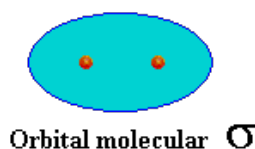
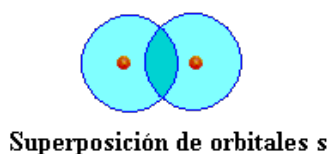


Algunos elementos tienen más de una covalencia ya que al tener orbitales vacíos pueden desaparear electrones, por ejemplo, el cloro tiene una covalencia de 1, 3, 5 ó 7 porque posee los orbitales "3d" vacíos.

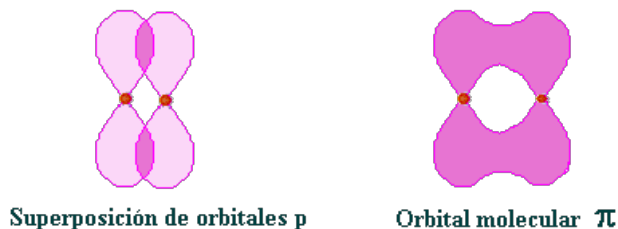


En la teoría de los enlaces de valencia (TEV), los orbitales moleculares se forman por solapamiento de los orbitales atómicos. Para un mejor solapamiento de los orbitales atómicos de partida, estos deben tener tamaño y energías parecidas, así como estructuras espaciales adecuadas. La simetría de los orbitales moleculares formados, depende de los orbitales atómicos que participan en el enlace y de la forma en que se solapan. No vamos a profundizar mucho en el tema, pero comentaremos que existen dos posibilidades:

a) **Orbitales moleculares sigma (σ):** Los orbitales atómicos se solapan frontalmente y se produce un único solapamiento de las respectivas nubes electrónicas. Tiene un eje de simetría con respecto a la línea que une los dos núcleos. Una rotación con respecto a dicho eje no produce ningún cambio. La máxima probabilidad de encontrar a los electrones en este tipo de orbitales, se concentra entre los dos núcleos fundamentalmente. A continuación, te presentamos algunos ejemplos:



b) **Orbitales moleculares pi (π):** Los orbitales atómicos se solapan lateralmente y se produce dos o más solapamiento de las respectivas nubes electrónicas. Existe un plano nodal de simetría que incluye a los núcleos y la máxima probabilidad de encontrar a los electrones en el orbital molecular formado no se concentra entre los núcleos:



Un orbital molecular es tanto más estable cuanto mayor es el grado de solapamiento entre los orbitales atómicos que lo forman. Los orbitales moleculares σ son más estables que los π porque el grado de solapamiento de los orbitales "s" es mayor que el de los "p".

1.3.6.- La teoría de los orbitales moleculares (TOM).

Dentro del marco de la Mecánica cuántica, existe otra teoría que también trata de explicar el enlace covalente. Esta es la teoría de los orbitales moleculares (TOM).

La TOM es una teoría más completa, pero también más difícil de manejar y entender. Estudia la molécula como un conjunto de núcleos y electrones para los cuales hay que resolver la ecuación de Schrödinger. De esta manera, se obtienen los orbitales del ámbito de toda la molécula que nos indican, al igual que los orbitales atómicos, la zona del espacio que encierra entre un 90 y un 99% de la probabilidad de encontrar a los electrones de la molécula.

Los orbitales moleculares se forman por combinación de orbitales atómicos. Si esta combinación da lugar a un orbital molecular de menor energía que los dos orbitales atómicos de partida se llama enlazante, y si es de mayor energía antienlazante. En general, los e^- sólo se disponen en orbitales moleculares antienlazantes cuando la molécula se encuentra en estado excitado, al haber absorbido energía.

1.3.7.- Hibridación de orbitales.

En algunas moléculas se presenta el problema de explicar cómo a partir de orbitales atómicos diferentes se pueden formar enlaces idénticos. Hay que suponer que durante la reacción se produce un proceso de hibridación o recombinación de orbitales atómicos puros, resultando unos nuevos orbitales atómicos híbridos. Dichos orbitales se caracterizan por:

- 1) Se produce el mismo número de orbitales híbridos que orbitales atómicos de partida.
- 2) Son todos iguales, energéticamente y formalmente. Sólo se diferencian en su orientación espacial.
- 3) Para que pueda existir hibridación, la energía de los orbitales atómicos de partida debe ser muy similar.
- 4) Los ángulos entre ellos son iguales.

Vamos a ver algunos ejemplos:

a) *Hidruro de berilio* (BeH_2); hibridación sp:

El Berilio tiene de número atómico $Z = 4$ y su estructura electrónica es:

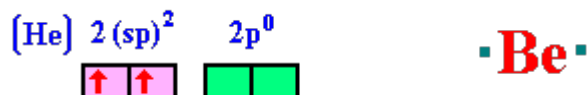


con lo que al no tener electrones desapareados, no podría formar enlaces covalentes. Sin embargo, con un poco de energía, adquiere la siguiente configuración:

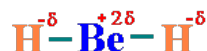


ya que al tener los orbitales atómicos 2s y 2p energías muy parecidas, resulta fácil que un electrón de los situados en el orbital 2s pase a ocupar un orbital 2p vacío evitando así la repulsión que podría existir al haber dos electrones en el mismo orbital 2s. De esta manera, al tener dos electrones desapareados podría formar dos enlaces covalentes.

Al unirse con el hidrógeno, se puede pensar que el estar los dos electrones en orbitales atómicos distintos (en energía, forma, tamaño y orientación), los enlaces sean distintos, pero experimentalmente se comprueba que los dos enlaces son idénticos. Esto se explica diciendo que ha habido una homogeneización de un orbital s y otro p (hibridación sp). Se forman dos orbitales híbridos sp:



La molécula de hidruro de berilio es lineal.



b) *Borano* (BH_3); hibridación sp^2 :

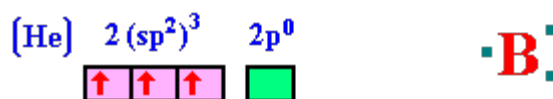
El Boro tiene de número atómico $Z = 5$ y su estructura electrónica es:



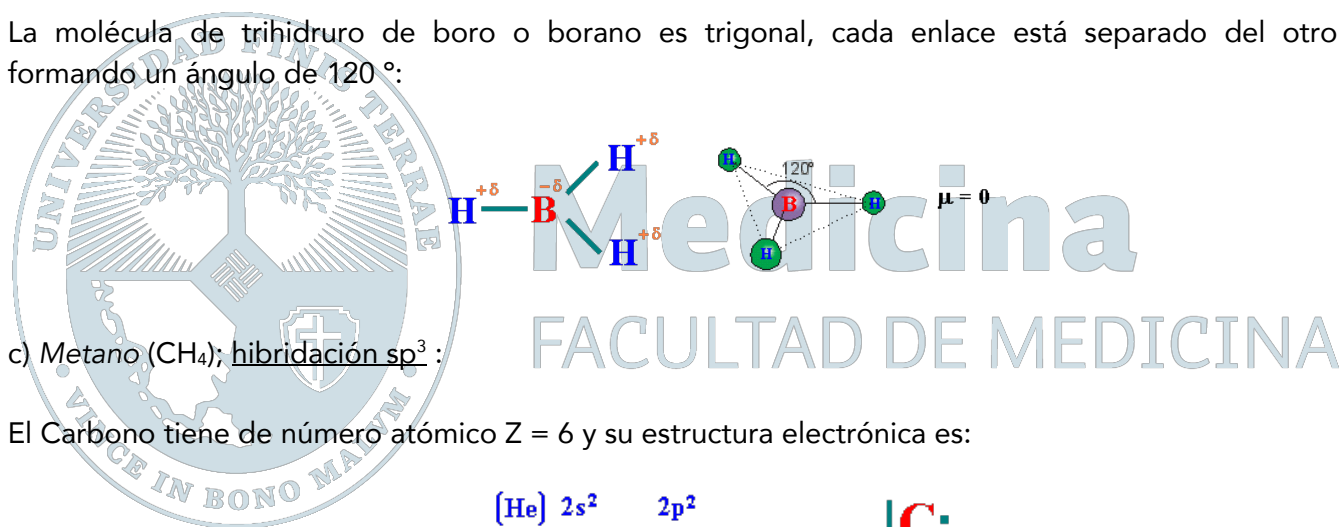
al tener un electrón desapareado, sólo podría formar un enlace. Sin embargo, por la misma razón que en el caso anterior, con un poco de energía, adquiere la siguiente configuración:



Así, al tener tres electrones desapareados puede formar tres enlaces covalentes. Pero, al igual que antes los tres enlaces son iguales a pesar de que los orbitales atómicos en los que están los electrones a compartir son distintos. En este caso se produce una homogeneización de un orbital s y dos p (hibridación sp^2). Se producen tres orbitales híbridos sp^2 :

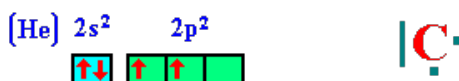


La molécula de trihidruro de boro o borano es trigonal, cada enlace está separado del otro formando un ángulo de 120° :



c) Metano (CH_4); hibridación sp^3 :

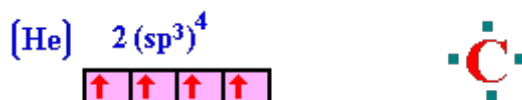
El Carbono tiene de número atómico $Z = 6$ y su estructura electrónica es:



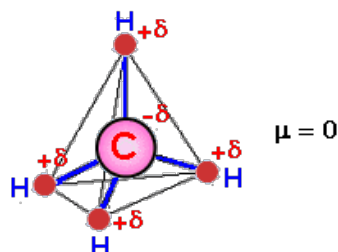
tiene dos electrones desapareados y puede formar dos enlaces. Así es su configuración cuando actúa con valencia 2. Pero la mayoría de los compuestos del carbono tienen lugar cuando éste actúa con valencia 4, adquiriendo la siguiente configuración:



Así, al tener cuatro electrones desapareados puede formar cuatro enlaces covalentes. Experimentalmente, también se ha comprobado que los cuatro enlaces son iguales, produciéndose una homogeneización de un orbital s y tres p (hibridación sp^3). Se producen cuatro orbitales híbridos sp^3 :



La molécula de tetrahidruro de carbono o metano es tetraédrica.



d) Hexafluoruro de azufre (SF_6); hibridación sp^3d^2 :

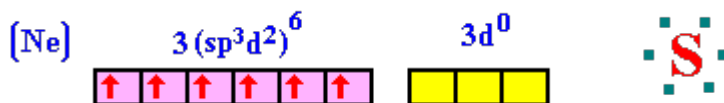
El Azufre tiene de número atómico $Z = 16$ y su estructura electrónica es:



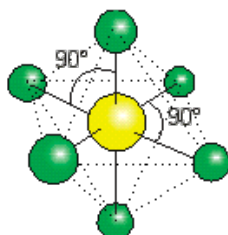
tiene dos electrones desapareados y puede formar dos enlaces. Así es su configuración cuando actúa con valencia 2. Pero, al tener los orbitales 3d una energía similar a la de los 3s y 3p, con un poco más de energía, desaparece todos sus electrones adquiriendo la configuración:



Los seis enlaces que puede formar son iguales, produciéndose una homogeneización de un orbital s, tres p y dos d, es decir, se forman seis orbitales híbridos sp^3d^2 :



La molécula de hexafluoruro de azufre tiene una estructura espacial octoédrica.



1.3.8.- Enlaces intermoleculares.

Entre las moléculas covalentes se establecen fuerzas de atracción eléctrica, cuya intensidad depende de la naturaleza de las mismas.

Vamos a diferenciar entre atracciones de dos tipos:

- a) Fuerzas de Van der Waals.
- b) Enlaces por puente de hidrógeno.

a) Fuerzas de Van der Waals: Fueron postuladas por este científico en 1873, y a pesar de que son mil veces menores que un enlace covalente, sin ellas no se podría explicar la licuación de determinados gases formados por moléculas no polares.

Las fuerzas de Van der Waals, son fuerzas débiles de atracción entre dipolos que pueden ser inducidos o permanentes.

El primer caso se produce entre sustancias no polares como el N_2 , O_2 , etc. e incluso entre átomos: He, Ne, etc. Si bajamos mucho la temperatura, los electrones de dichas sustancias pierden energía cinética, y entonces, es posible, que en un instante determinado exista más densidad de carga electrónica en un extremo de la molécula que en otro, creándose un dipolo inducido. Si esto ocurre en moléculas (o átomos) contiguos, puede hacer que se atraigan formando uniones entre ellas, pudiéndose llegar a la licuación de dichos gases. A medida que el átomo o la molécula sea más grande, este dipolo inducido será más fácil de crear.

En el segundo caso, si las moléculas ya son polares, los dipolos se orientan para atraerse con el polo de signo contrario de la molécula vecina, existiendo fuerzas de atracción entre ellas. Aunque estas fuerzas siguen siendo débiles, son mayores que las del primer caso en las que el dipolo tiene que ser inducido.

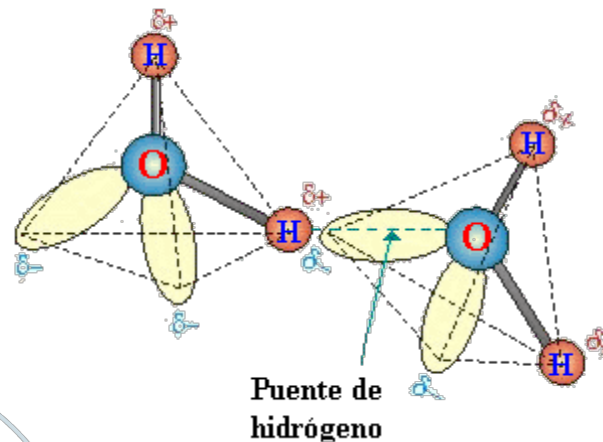


b) enlaces por puente de hidrógeno: Para que se produzca un enlace de este tipo, deben cumplirse dos condiciones:

- 1.- El hidrógeno se une a un elemento muy electronegativo (F, Cl, O o N), con lo que, al ser la diferencia de electronegatividad elevada, se forma un enlace covalente muy polar, donde el hidrógeno es el que se carga positivamente.
- 2.- El elemento al que se une el hidrógeno debe tener pares de electrones que no formen parte del enlace covalente polar con el hidrógeno.
- 3.- La molécula debe ser polar, es decir, debe carecer de simetría que anule los dipolos creados.

Entonces se produce una doble atracción de tipo electrostático entre:

1. dipolos de moléculas contiguas, es decir, el polo positivo de una molécula con el negativo de otra.
2. el polo positivo del dipolo de una molécula con los pares de electrones no enlazantes del elemento al que se une el hidrógeno, de otra molécula.



Este es el llamado enlace por puente de hidrógeno que es mucho más fuerte que las fuerzas de Van der Waals.

Hay que señalar también que los enlaces por puente de hidrógeno se pueden dar entre moléculas diferentes (intermoleculares) o dentro de una misma molécula si su geometría es la adecuada (intramoleculares).

Es importante que se entienda que tanto las fuerzas de Van der Waals como los enlaces por puente de hidrógeno son mucho más débiles que los enlaces covalentes, y de hecho, cuando calentamos una sustancia covalente, se rompen de forma relativamente fácil los enlaces intermoleculares pero nunca los enlaces covalentes que unen a los distintos átomos de la molécula. Por ejemplo, cuando hervimos agua, no obtenemos hidrógeno y oxígeno sino vapor de agua, es decir, se han roto los enlaces por puente de hidrógeno, pero no los enlaces covalentes que unen a los átomos de hidrógeno con el de oxígeno.

2.- ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.

2.1.- <u>Introducción.</u>	2
2.2.- <u>Nomenclatura termodinámica.</u>	2
2.2.1.- Capacidad calorífica molar.	3
2.3.- <u>Primer principio de la termodinámica.</u>	4
2.4.- <u>Calor de reacción.</u>	5
2.5.- <u>Distintos tipos de entalpías.</u>	7
2.5.1.- Entalpías de formación.....	7
2.5.2.- Entalpías de combustión.....	8
2.5.3.- Entalpías de disolución.....	8
2.6.- <u>Ley de Hess.</u>	9
2.7.- <u>Energías de enlace.</u>	11
2.8.- <u>Segundo principio de la termodinámica.</u>	12
2.8.1.- Concepto de entropía.....	13
2.8.2.- Segundo principio de la Termodinámica.....	14
2.9.- <u>Espontaneidad de los procesos químicos. Función de Gibbs.....</u>	15
2.9.1.- Cálculo de la variación de la función de Gibbs.....	16

2.1.- Introducción.

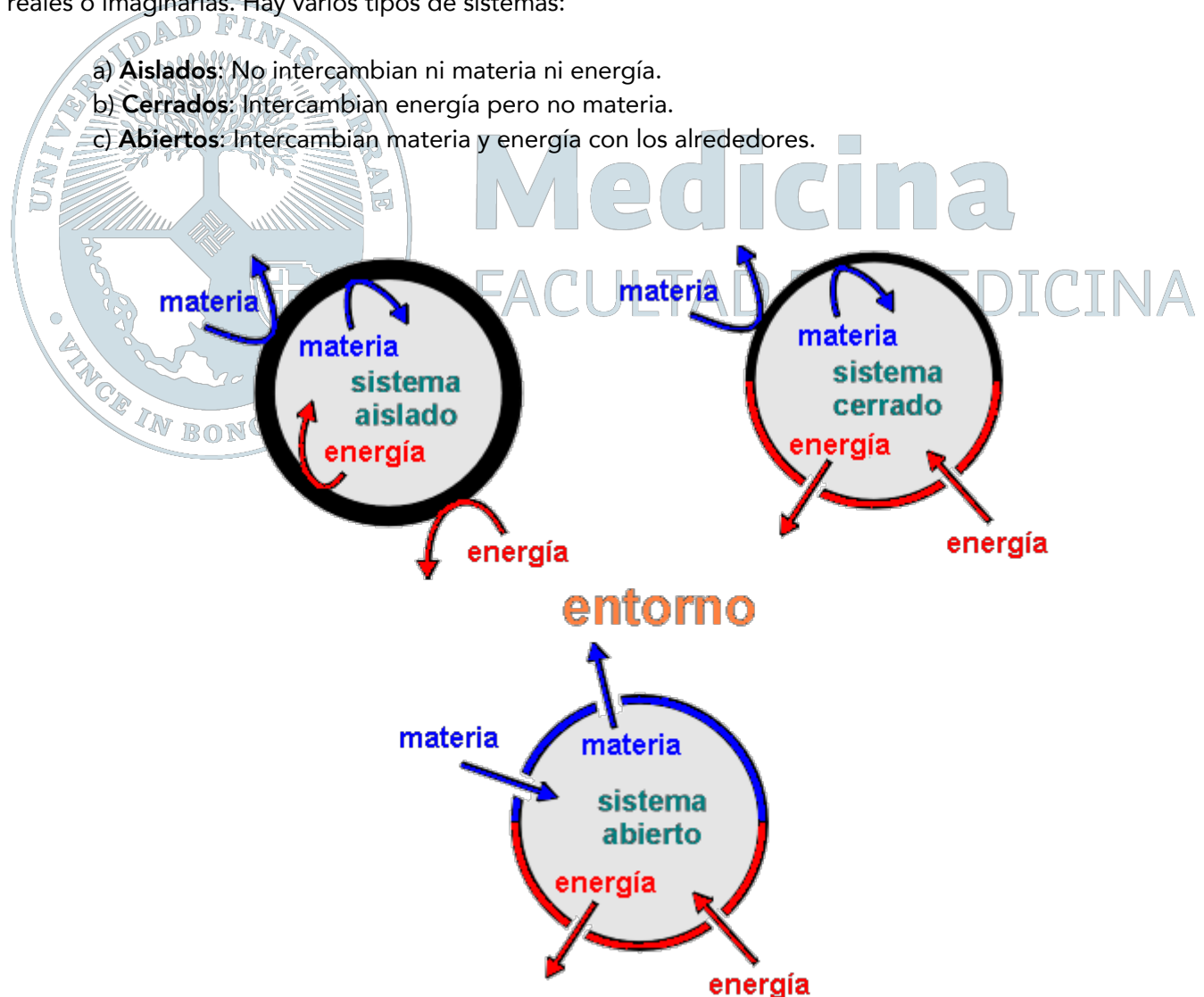
En toda reacción química se produce siempre una absorción o desprendimiento de energía. Sin embargo, esto no es del todo correcto, ya que la energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma, por lo tanto, lo que ocurre en una reacción química es la conversión de la energía química (la asociada a la formación y ruptura de enlaces químicos) en otros tipos de energía y viceversa.

Existe además una relación entre el aporte o desprendimiento de energía en una reacción química y la tendencia a que esta se produzca de forma espontánea que también estudiaremos a lo largo de este tema.

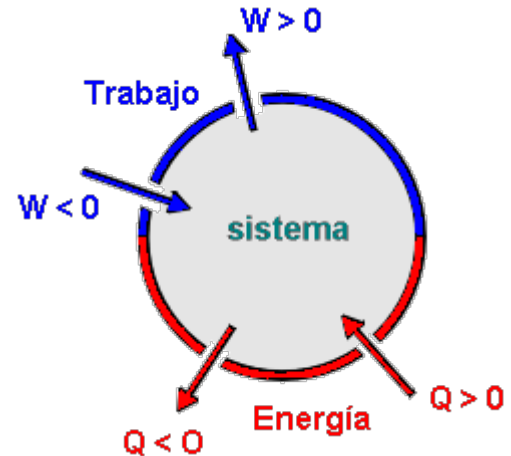
2.2.- Nomenclatura termodinámica.

La termodinámica es la parte de la física que estudia la relación entre el calor y el trabajo. Dicha ciencia entiende por un sistema termodinámico a aquella parte del universo separada del exterior por superficies reales o imaginarias. Hay varios tipos de sistemas:

- a) **Aislados:** No intercambian ni materia ni energía.
- b) **Cerrados:** Intercambian energía pero no materia.
- c) **Abiertos:** Intercambian materia y energía con los alrededores.



Todas las energías de un sistema, (mecánica, calorífica, eléctrica, etc.), pueden transformarse entre sí. Las que más nos interesan a nosotros son la mecánica y la calorífica. El trabajo y el calor pueden transformarse entre sí, son la misma cosa: energía. Dado que los sistemas pueden recibir o ceder tanto energía como trabajo, hay que establecer un criterio termodinámico de signos, que es el que está representado en la figura de la derecha.



El trabajo se mide en Joules y el calor en Calorías (cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gr de agua desde 14,5 °C a 15,5 °C). La equivalencia entre ambas es:

$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

Vamos a definir a continuación una serie de variables termodinámicas necesarias para el desarrollo de este tema:

2.2.1.- Capacidad calorífica molar.

La **capacidad calorífica** de un cuerpo de masa m , es la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura un grado centígrado.

Son de especial interés:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT}$$

para procesos a presión constante

$$- C_v = \frac{dQ_v}{dT}$$

para procesos a volumen constante

Más que capacidades caloríficas se acostumbra utilizar calores específicos, (capacidades caloríficas por mol o por gramo), c_p o c_v :

$$C_p = n \cdot c_p \quad y \quad C_v = n \cdot c_v$$

2.3.- Primer principio de la termodinámica.

Supongamos un sistema cerrado que evoluciona desde un estado 1 hasta el 2 y que durante el proceso recibe una cantidad de calor Q y realiza un trabajo W .

El primer principio de la Termodinámica dice:

"La cantidad de energía intercambiada permanece constante cualquiera que sea la transformación realizada, siendo igual a la variación total de energía del sistema".

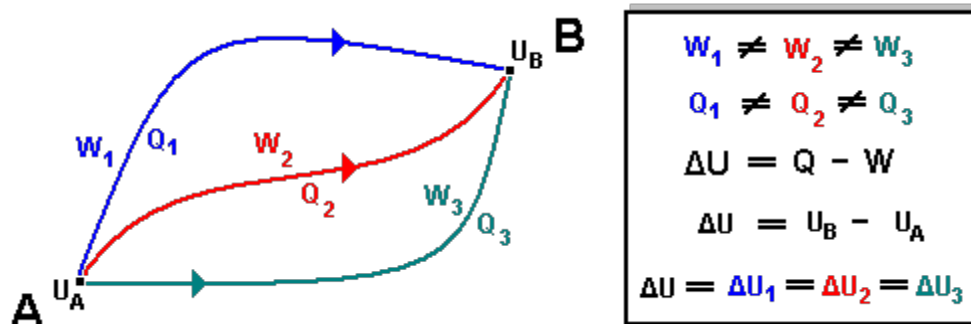
$$\Delta U = Q - W$$

donde ΔU es la llamada variación de la energía interna, Q el calor y W el trabajo intercambiados por el sistema con el entorno. Observa que el signo negativo del trabajo proviene del criterio termodinámico de signos antes mencionado.

La energía interna de un sistema es la suma de las energías que poseen las partículas microscópicas de las que está constituido, es decir, todas las energías cinéticas y potenciales, asociadas a sus partículas constituyentes. Por lo tanto, en la energía interna influyen energías tales como la energía térmica, la energía química, la energía de los electrones internos de cada uno de los átomos y la energía nuclear. En los procesos físicos y químicos más habituales, estas dos últimas no suelen intervenir, por lo que al no alterarse, la variación de la energía interna coincidirá con la variación conjunta de las energías térmica y química.

No se puede conocer el valor absoluto de la energía interna de un sistema, sólo sus variaciones en un proceso determinado.

La energía interna, U , es una función de estado, es decir, su valor sólo depende de los estados inicial y final del sistema y no del camino seguido para pasar de uno a otro. Por el contrario, el calor y el trabajo no son función de estado, su valor numérico depende tanto de las condiciones iniciales y finales como de los estados intermedios alcanzados para pasar de un estado a otro.



La variación de la energía interna, para un cambio infinitesimal se determina como:

$$dU = dQ - dW$$

Vamos a aplicar esta ecuación a un caso concreto:

a) **Si se trata de transformaciones a presión constante** donde el sistema evoluciona desde un estado₁ definido por las variables P ,V₁ ,T₁ , hasta un estado₂ definido por P ,V₂ ,T₂:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = P \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = P \cdot (V_2 - V_1)$$

y por lo tanto, la variación de energía interna quedará:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - W = Q_p - P \cdot (V_2 - V_1)$$

si despejamos el valor de Q_p:

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

A la función (U+P.V) se le llama entalpía y se representa por la letra H

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La energía intercambiada en forma de calor en un proceso a presión constante es igual a la variación de la entalpía en el transcurso de la transformación, y sólo depende del estado final e inicial (se trata de una función de estado).

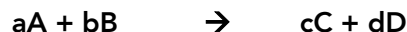
Muchos procesos físicos y químicos tienen lugar bajo estas condiciones (a presión constante) por lo que calor y variación de entalpía resultan términos equivalentes.

Si la presión no permanece constante, entonces:

$$\Delta H = (U_2 + P_2 \cdot V_2) - (U_1 + P_1 \cdot V_1)$$

2.4.- Calor de reacción.

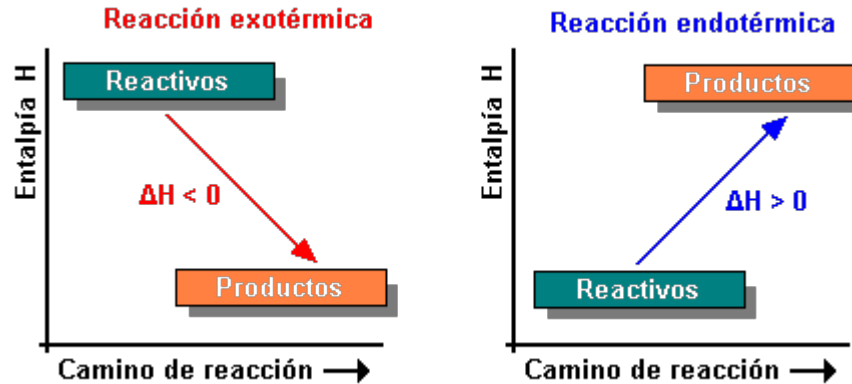
En un sistema termodinámico cerrado en el que tenga lugar una reacción:



se produce una rotura de enlaces y formación de otros, por lo que habrá una variación de la energía interna del sistema.

Se denomina calor de reacción a la cantidad de energía calorífica que el sistema ha de ceder o absorber para que la temperatura permanezca constante durante todo el proceso de la reacción química.

Si el medio exterior recibe energía la reacción se denomina exotérmica y si el sistema absorbe energía se llama endotérmica. En las reacciones exotérmicas, se necesita menos calor para romper los enlaces del que se desprender al formar los nuevos, y en las reacciones endotérmicas, ocurre al contrario, se necesita más calor para romper los enlaces del que se desprende al formar los nuevos.



De acuerdo con el criterio termodinámico de signos, para una reacción exotérmica, el calor de reacción será negativo y para una endotérmica será positivo.

Si la reacción es a volumen constante:

$$\Delta U = Q_v$$

reacciones de este tipo pueden ser:

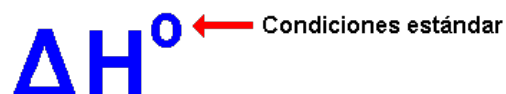
- Reacciones que se producen en un recipiente cerrado.
- Reacciones entre sólidos o líquidos sin desprendimiento de gases.
- Reacciones entre gases en las que el número de moles permanece constante.

Si la reacción se realiza a presión constante, el calor de reacción Q_p es igual a la variación de la entalpía:

$$Q_p = \Delta H$$

Ahora bien, para poder comparar los calores de reacciones distintas es preciso conocer bajo qué condiciones se están llevando a cabo y el estado físico de los distintos componentes de la reacción (gas, líquido o sólido). Para ello se define un estado estándar o condiciones estándar que corresponde a la forma física más estable de cualquier cuerpo puro a la presión de 1 atm y 25°C, (a diferencia de las condiciones normales que tienen lugar a presión 1 atmósfera y temperatura 0° C).

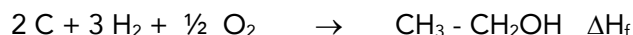
Las entalpías determinadas en condiciones estándar se denominan entalpías estándar y se representan de la siguiente manera: H° .



2.5.- Distintos tipos de entalpías.

2.5.1.- Entalpías de formación.

Es, por definición, la variación de entalpía que acompaña a la formación de un mol de compuesto a partir de los elementos que la componen a una presión y temperatura determinadas. Por ejemplo:



si las condiciones son las estándar será ΔH_f° .

Por convenio, la entalpía de formación de un elemento químico y la del $\text{H}^+(\text{ac})$ es nula, lo que se debe a la imposibilidad de medir tal calor experimentalmente. Ahora bien, si un elemento químico posee varios estados alotrópicos, sólo tiene entalpía de formación nula el más estable de todas ellas, por ejemplo:

$$\Delta H_f^\circ (\text{S r\u00f3mbico}) = 0 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{S monoc\u00ednico}) = 0,34 \text{ KJ/mol}$$

en este caso la reacci\u00f3n de formaci\u00f3n del azufre monoc\u00ednico ser\u00eda:



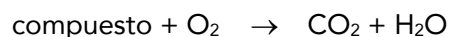
En la siguiente tabla se dan las entalp\u00edas de formaci\u00f3n en condiciones est\u00e1ndar de algunas sustancias:

Compuesto	ΔH_f° (KJ/mol)	Compuesto	ΔH_f° (KJ/mol)	Compuesto	ΔH_f° (KJ/mol)
Na (s)	0	N ₂ (g)	0	C (grafito)	0
NaF (s)	- 571	NH ₃ (l)	+ 292	C (diamante)	+ 1,9
NaCl (s)	- 411	NH ₃ (g)	- 46,1	CO (g)	- 115
NaBr (s)	- 359	P (s)	0	CO ₂ (g)	- 393
NaI (s)	- 286	PH ₃ (g)	+ 9,25	NO (g)	+ 90,1
I ₂ (s)	0	AsH ₃ (g)	+ 41,0	NO ₂ (g)	+ 33,7
F ₂ (g)	0	H ₂ O (l)	- 286	N ₂ O ₄ (g)	+ 9,65
Cl ₂ (g)	0	H ₂ S (g)	- 20,2	S (r\u00f3mbico)	0
Br ₂ (l)	0	Se (s)	0	S (monoc\u00ednico)	+ 0,34
IF (g)	- 94	H ₂ Se (g)	+ 85,6	SO ₂ (g)	- 296
ICl (g)	+ 17,5	Te (s)	0	CH ₄ (g)	-74,9
H ₂ (g)	0	O ₂ (g)	0	CaSO ₄ (s)	- 1430

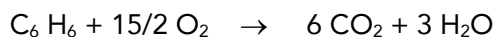
El valor de la entalp\u00eda de formaci\u00f3n est\u00e1ndar de un compuesto indica la estabilidad del mismo, ya que a mayor calor desprendido en su formaci\u00f3n ($\Delta H_f^\circ < 0$) mayor ser\u00e1 su estabilidad, ya que se necesitar\u00e1 m\u00e1s calor para su descomposici\u00f3n.

2.5.2.- Entalpías de combustión.

Es la variación de entalpía que se produce en la combustión de un mol de una sustancia:



por ejemplo:



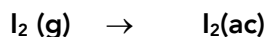
si el combustible (compuesto que se quema) posee C, se forma CO_2 (g); H se forma H_2O (l), N se forma N_2 (g); Cl, se forma Cl_2 y S, se forma SO_2 (g). Si además contiene cualquier otro elemento, se formará como producto de la reacción el óxido más estable correspondiente de dicho elemento. A continuación te presentamos una tabla con distintas entalpías de combustión de compuestos orgánicos:

Nombre	Fórmula	ΔH_c° (KJ/mol)
Metano	CH_4 (g)	- 889,5
Etano	C_2H_6 (g)	- 1558,3
Propano	C_3H_8 (g)	- 2217,9
Etileno	C_2H_4 (g)	- 1409,5
Benceno	C_6H_6 (l)	- 3264,6
Metanol	CH_3OH (l)	- 725,6
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (l)	- 1365,6
Eter etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (l)	- 1453,8
Ácido acético	CH_3COOH (l)	- 875,3
Glucosa	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (s)	- 2813,3
Sacarosa	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (s)	- 5638,4

Observa que todas las entalpías de combustión son negativas, ya que, en cualquier reacción de combustión, siempre se produce un desprendimiento de energía calorífica.

2.5.3.- Entalpías de disolución.

Es el calor desprendido o absorbido en la disolución de un mol de cualquier sustancia (sólida, líquida o gaseosa) en agua. Por ejemplo:



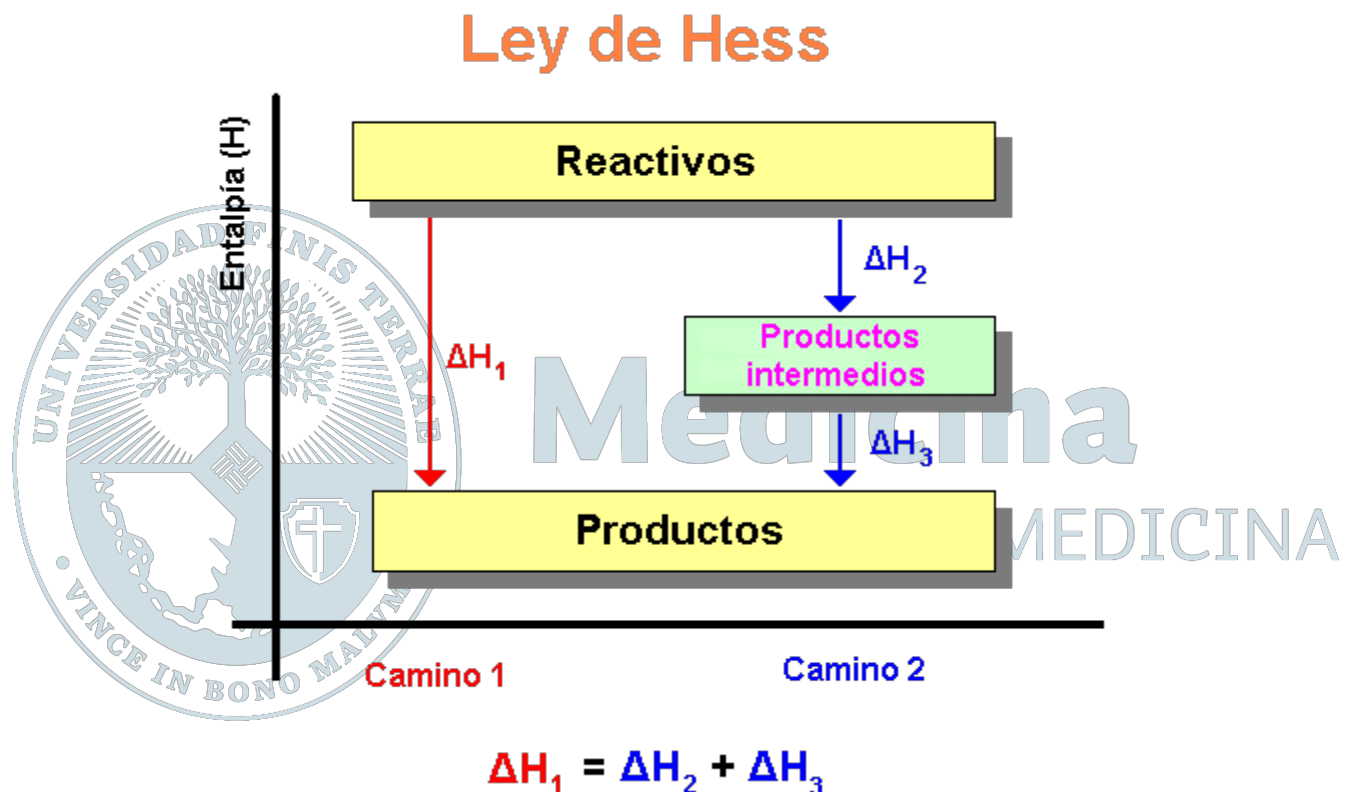
Aquí tienes algunos datos de entalpías de disolución:

Sustancia	ΔH_d° (KJ/mol)	Sustancia	ΔH_d° (KJ/mol)
HCl (g)	- 73,0	SO_3 (g)	- 156,0
H_2SO_4 (l)	- 74,2	NaNO_3 (s)	+ 21,0
SO_2 (g)	- 35,5	HI (g)	- 80,4
NaCl (s)	+ 5,4	NH_3 (g)	- 35,4
HBr (g)	- 82,9	NaOH (s)	- 43,1
HNO_3 (l)	- 30,9	Na_2SO_4 (s)	- 2,4

2.6.- Ley de Hess.

El paso de los reactivos a los productos finales puede hacerse directamente o a través de una serie de estados intermedios, y se cumple que: "la variación de la entalpía en la reacción directa es la suma de las entalpías de cada una de las reacciones intermedias", ya que al ser la entalpía una función de estado, no depende del camino seguido sino de las condiciones iniciales y finales.

Esto es lo que se conoce como la *ley de Hess*, formulada en 1840, y a través de ella podemos calcular variaciones de entalpía de una reacción con tal de que pueda obtenerse como suma algebraica de dos o más reacciones cuyos valores de variación de entalpía son conocidos.



Por lo tanto, para la Termodinámica, hay tres premisas que se deben cumplir siempre:

Primera: El valor de la variación de entalpía (ΔH) para una reacción que se realiza a una Temperatura y a una Presión determinadas, es siempre el mismo, independientemente de la que reacción transcurra en uno o varios pasos.

Segunda: El valor de la variación de la entalpía (ΔH) es directamente proporcional a la cantidad de reactivo utilizado o de producto obtenido.

Tercera: Los valores de la variación de entalpía (ΔH) para dos reacciones inversas, son iguales en magnitud pero de signo contrario.

Vamos a verlo con un ejemplo sencillo:

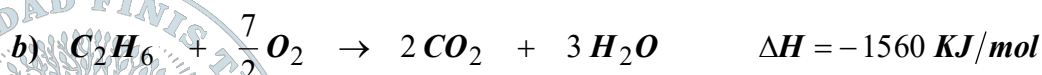
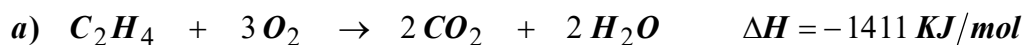
Calcula la variación de entalpía de la reacción de hidrogenación del eteno (C_2H_4) a (C_2H_6) etano a partir de las variaciones de entalpía de combustión del eteno (-1411 KJ/mol) y del etano (-1560 KJ/mol) y de la formación del agua (-286 KJ/mol).

Paso 1: Escribir ajustada la reacción problema:



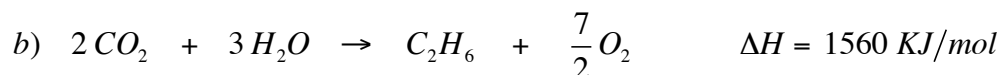
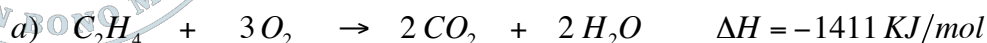
Paso 2: Escribir ajustadas todas las reacciones de los datos del problema con su correspondiente variación de entalpía:

Datos:



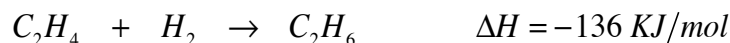
Paso 3: Obtener la reacción problema como combinación (por suma algebraica) de las reacciones que nos da como datos el problema:

Operaciones:



Paso 4: Sumar y obtener la reacción problema con su variación de entalpía que será la suma de las variaciones de entalpía de las reacciones de datos tal y como las hemos utilizado para obtenerla:

Resultado:



que es la variación de entalpía de la reacción problema.

2.7.- Energías de enlace.

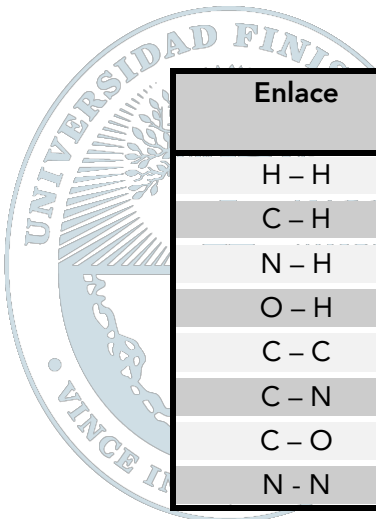
Una reacción química consiste en un nuevo reagrupamiento de los átomos de los reactivos para formar los productos. Esto supone la ruptura de ciertos enlaces y la formación de otros nuevos. Si se conocen las energías necesarias para romper dichos enlaces, se podría calcular la entalpía de la reacción.

Se llama **energía de enlace** a la energía necesaria para romper un mol de dichos enlaces.


Cuanto más alta sea la energía de enlace, querrá decir que más costará romperlo, por lo que el enlace será más fuerte y más estable.

Como en la mayoría de las ocasiones se suele trabajar a presión constante, la variación de las energías de enlace coincidirá con la variación de entalpía de la reacción.

En la siguiente tabla te damos las entalpías o energías de enlace más corrientes:



Enlace	Energía (KJ/mol)	Enlace	Energía (KJ/mol)
H – H	436	C = C	610
C – H	415	C = N	615
N – H	390	C = O	730
O – H	460	N = N	418
C – C	347	O = O	494
C – N	285	C ≡ C	830
C – O	352	C ≡ N	887
N – N	159	N ≡ N	946



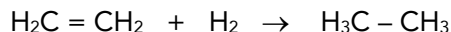
como se puede observar, todas las energías de enlace son positivas, ya que siempre hay que aportar energía para romper cualquier enlace. Por otro lado, las energías de formación de un enlace será la misma, pero con el signo negativo, ya que en este caso la energía será liberada.

A partir de estas energías medias de enlace pueden calcularse aproximadamente las entalpías de reacción entre sustancias gaseosas de la siguiente manera:

$$\Delta H_{reacción} = \Sigma(\text{energía de los enlaces rotos}) - \Sigma(\text{energía de los enlaces formados})$$

vamos a verlo con un ejemplo:

Calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del eteno para formar etano según la siguiente reacción:



Paso 1: Analizar los enlaces que se rompen y los enlaces que se forman en la reacción problema.

En nuestro caso:

- se rompe un enlace C = C y otro H – H
- se forma un enlace C – C y dos C - H

Paso 2: Buscar en los datos del problema (en nuestro caso los sacaremos de la tabla de la página anterior) las energías de los enlaces que se rompen y se forman en la reacción.

- energía de enlace C = C = 610 KJ/mol
- energía de enlace H – H = 436 KJ/mol
- energía de enlace C – C = 347 KJ/mol
- energía de enlace C – H = 415 KJ/mol

Paso 3: Restar las energías medias de enlace de los enlaces rotos menos las energías medias de enlace de los enlaces formados y con eso tendremos la entalpía que nos pide el problema:

$$\Delta H = (610 + 436) - (347 + 2 \cdot 415) = -131 \text{ KJ/mol}$$

2.8.- Segundo principio de la termodinámica.

En un sistema cerrado en el que transcurre una reacción, llega un momento en que las propiedades del sistema, (presión, temperatura, volumen, etc.), dejan de variar y permanecen constantes, se dice entonces que se ha alcanzado el equilibrio. No hay cambios macroscópicos, pero es un equilibrio dinámico, (con la misma velocidad con que se forman los productos, desaparecen para volver a dar los reactivos).

La variación de entalpía de una reacción, (ΔH), nos dirá si esa reacción es endotérmica o exotérmica, pero no nos dirá si la reacción tendrá lugar de forma espontánea desde los reactivos hasta la formación de productos.

Todos los procesos tienen una dirección espontánea de preferencia que no puede ser explicada por el primer principio de la termodinámica. Es pues importante establecer los criterios que permitan prever si una reacción química puede llevarse a cabo de forma espontánea y en caso afirmativo, determinar las proporciones de los productos de la reacción cuando se alcance el equilibrio. Para ello tendremos que definir una nueva función, la entropía y enunciar el segundo principio de la Termodinámica.

2.8.1.- Concepto de entropía.

El segundo principio de la Termodinámica se ocupa de la espontaneidad de los procesos, ya sean físicos y/o químicos. Para ello, se introduce una nueva función de estado que denominaremos Entropía y que representaremos por la letra "S". La entropía se define como:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

donde Q es el calor intercambiado por el sistema para que el proceso se realice a la temperatura T constante. Las unidades serán Joules/ Kelvin (J/K) o calorías/K (cal/K).

Si la transformación es reversible y el sistema pasa de un estado 1 a un estado 2, la variación de entropía correspondiente será:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Si el proceso se realiza a temperatura constante:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T}$$

siendo ΔQ la cantidad de energía calorífica intercambiada.

Dado que, a temperatura constante, (proceso isoterma), la variación de energía interna es nula:

$$\Delta U = 0 = Q_{rev} - W_{rev} \qquad Q_{rev} = W_{rev}$$

donde, posterior a un tratamiento matemático, se sustituye la presión su expresión dada por la ecuación de los gases ideales, por lo tanto:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Función de estado}$$

Prescindiendo de consideraciones matemáticas, y a escala microscópica, la entropía se interpreta como una medida del grado de desorden molecular del sistema, es decir, cuanto mayor sea el orden interno del sistema, menor será su entropía; si el desorden aumenta, la entropía aumenta y viceversa. Por ejemplo:

a) **Cambios de estado:** Para una misma sustancia siempre se cumplirá que:

$$S (\text{sólido}) < S (\text{líquido}) < S (\text{gas})$$

ya que las partículas del gas siempre estarán más desordenadas que las del sólido.

- b) **Disolución de un sólido en un líquido:** como al disolverse el sólido se rompe su estructura cristalina, el desorden aumenta y por tanto, la entropía de la disolución será mayor que la suma de las entropías de sus componentes:

$$S (\text{disolución}) > S (\text{sólido}) + S (\text{disolvente})$$

- c) **Mezcla de gases:** La entropía de la mezcla es mayor que la suma de las entropías de los gases por separado:

$$S (\text{mezcla de gases}) > S (\text{gas 1}) + S (\text{gas 2}) + \dots$$

- d) **Aumento de la temperatura:** Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de sus partículas por lo que aumentará el desorden, es decir:

$$S (\text{sustancia a } T \text{ alta}) > S (\text{sustancia a } T \text{ más baja})$$

- e) **Reacciones químicas en las que aumenta el número de moles:** Si, dados los coeficientes estequiométricos de una reacción química, se observa que el número de moles de los productos aumenta con respecto al de los reactivos, la entropía aumentará, por ejemplo, en la reacción genérica:



vemos que dos moles totales de reactivos (1 de A y 1 de B) se transforman en tres moles totales (2 de C y 1 de D), por lo que

$$S (\text{productos}) > S (\text{reactivos})$$

2.8.2.- Segundo principio de la Termodinámica.

El segundo principio de la termodinámica afirma que la entropía, o sea, el desorden, de un **sistema aislado** nunca puede decrecer. Por tanto, cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máxima entropía, ya no puede experimentar cambios: ha alcanzado el equilibrio.

$$\Delta S_{\text{sistema aislado}} \geq 0$$

Conviene destacar que el segundo principio de la termodinámica no se opone a que la entropía de un sistema disminuya, para ello, basta con disminuir la temperatura de dicho sistema (lo que por ejemplo ocurre en la congelación del agua), pero entonces, el entorno aumentará de entropía. Lo que exige el segundo principio de la Termodinámica es que la variación total de entropía sea positiva.

2.9.- Espontaneidad de los procesos químicos. Función de Gibbs.

Ni la entalpía (H) ni la entropía (S) nos dicen directamente si un proceso es espontáneo o no lo es. La función de Gibbs, (o energía libre), sí que nos da la medida de la espontaneidad del proceso. La función de Gibbs es una función de estado, es decir, sólo depende del estado final e inicial del sistema y no del camino seguido para pasar de uno a otro, y se define como:

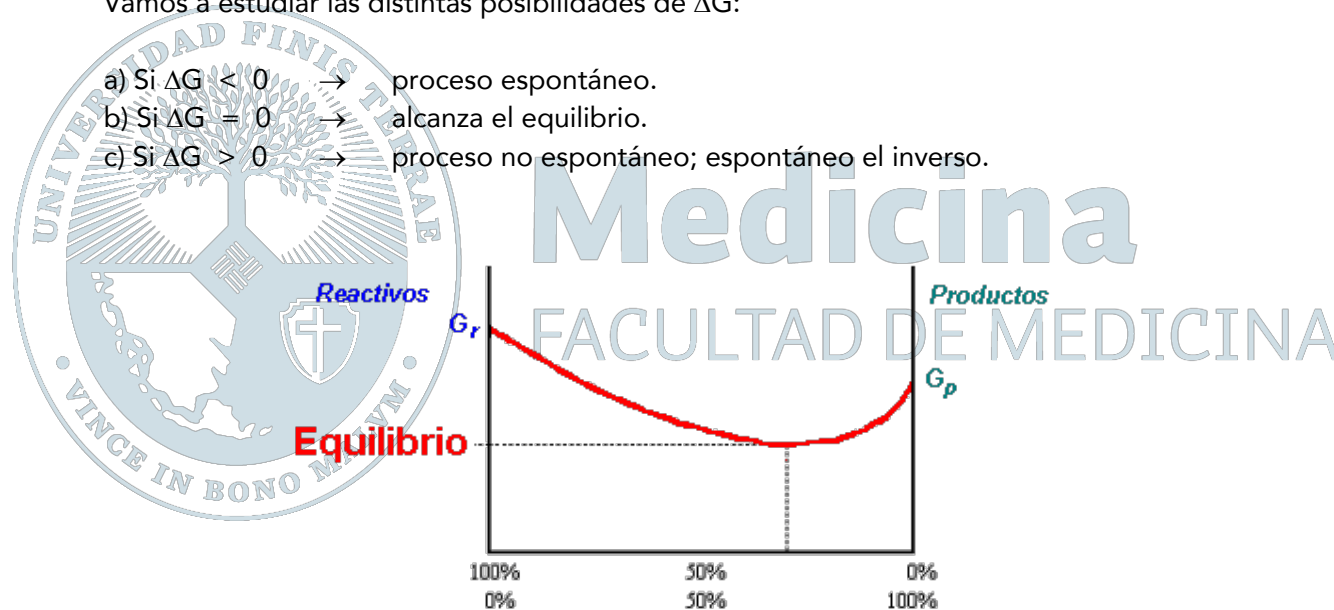
$$G = H - T \cdot S$$

La función de Gibbs también tiene unidades de energía y como en casos anteriores, no podemos determinar su valor absoluto y nos tenemos que conformar con calcular sus variaciones. En un proceso determinado a presión y temperatura constantes (condiciones habituales de trabajo en química), se cumplirá que:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Vamos a estudiar las distintas posibilidades de ΔG :

- a) Si $\Delta G < 0$ → proceso espontáneo.
- b) Si $\Delta G = 0$ → alcanza el equilibrio.
- c) Si $\Delta G > 0$ → proceso no espontáneo; espontáneo el inverso.

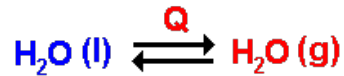


Todo sistema va a tender a evolucionar hacia el equilibrio. Teniendo en cuenta que la temperatura debe estar en la escala absoluta (Kelvin) y que por lo tanto no puede ser negativa, se pueden distinguir 4 casos diferentes:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Caso	ΔH	ΔS	Tipo de reacción	ΔG	Situación
1	< 0	> 0	exotérmica	-	espontánea a cualquier temperatura
2	< 0	< 0	exotérmica	+ / -	espontánea a temperaturas bajas
3	> 0	> 0	endotérmica	+ / -	espontánea a temperaturas altas
4	> 0	< 0	endotérmica	+	nunca será espontánea

Vamos a estudiar el paso del agua líquida a agua vapor a presión una atmósfera:



Para dicho proceso a T constante:

$$\Delta H = 9710 \text{ cal} \quad \Delta S = 26 \text{ cal/K}$$

Vamos a calcular ΔG a tres temperaturas:

a) $T = 500 \text{ K (227 } ^\circ\text{C)}$ $\Delta G = 9710 - 500 \cdot 26 = - 3290 \text{ cal}$

a $227 ^\circ\text{C}$ el agua líquida pasará a vapor de agua en un proceso que será espontáneo.

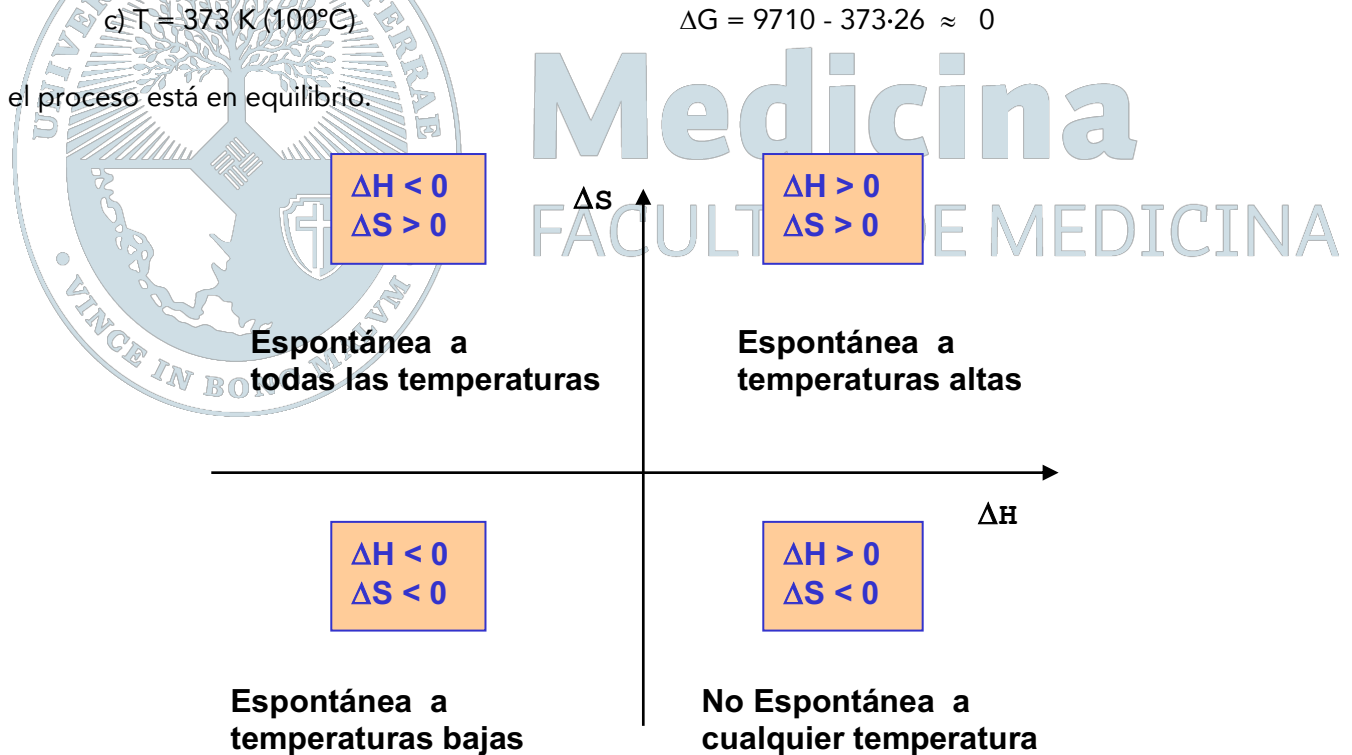
b) $T = 300 \text{ K (27} ^\circ\text{C)}$ $\Delta G = 9710 - 300 \cdot 26 = 1910 \text{ cal}$

el proceso espontáneo es el inverso, es decir, a $27 ^\circ\text{C}$, el vapor de agua pasaría a agua líquida de forma espontánea.

c) $T = 373 \text{ K (100} ^\circ\text{C)}$

$$\Delta G = 9710 - 373 \cdot 26 \approx 0$$

el proceso está en equilibrio.



2.9.1.- Cálculo de la variación de la función de Gibbs.

El proceso de cálculo de ΔG es el mismo que para calcular la entalpía ΔH .

Hay que definir de igual manera un estado estándar para poder comparar las funciones de Gibbs para distintas reacciones.

3.- LA MATERIA Y SUS TRANSFORMACIONES

3.1.- Clasificación de la materia.....	2
3.1.1.- Mezclas homogéneas.....	2
3.2.- La reacción química	4
3.2.1.- Reacciones de síntesis.....	4
3.2.2.- Reacciones de descomposición.....	5
3.2.3.- Reacciones de desplazamiento o sustitución.....	5
3.2.4.- Reacciones de intercambio.....	5
3.3.- Leyes ponderales	6
3.3.1.- Ley de la constancia de la masa.....	6
3.3.2.- Ley de las proporciones definidas.....	6
3.3.3.- Ley de las proporciones múltiples.....	6
3.4.- Teoría de Dalton	6
3.5.- Leyes volumétricas. Hipótesis de Avogadro	8
3.6.- Concepto de masa atómica	9
2.6.1.- Isótopos.....	11
3.7.- Fórmulas empíricas y fórmulas moleculares	12
3.8.- Concepto de mol. Número de Avogadro	12
3.9.- Volumen molar. Ecuación de los gases ideales	13
3.10.- Estequiometría de las reacciones químicas.....	16

3.1.- Clasificación de la materia.

La materia puede encontrarse en la naturaleza como sustancia pura o formando mezclas. Como la Química trata de estudiar la materia y sus transformaciones, a continuación te vamos a presentar unos conceptos sobre las distintas clases de materias que hay y las diferencias que existen entre ellas:

- **Fase:** Es una porción de materia física y químicamente uniforme. Es un concepto distinto al de estado, por ejemplo, una mezcla de líquido y aceite está constituida por dos fases a pesar de ser las dos sustancias líquidas.
- **Una Fase:** Las sustancias formadas por una sola fase pueden ser de dos tipos: sustancias puras o disoluciones (también llamadas mezclas homogéneas).
- **Más de una fase:** Cuando una mezcla está formada por más de una fase se denomina mezcla heterogénea. Las mezclas heterogéneas se pueden separar en sus distintas fases por métodos físicos o mecánicos (filtración, decantación, ...).

El estudio de las mezclas heterogéneas puede simplificarse analizando cada una de sus fases por separado, de ahí que no las estudiemos con profundidad y pasemos a detallar las mezclas homogéneas y las sustancias puras.

3.1.1.- Sustancias constituidas por una sola fase.

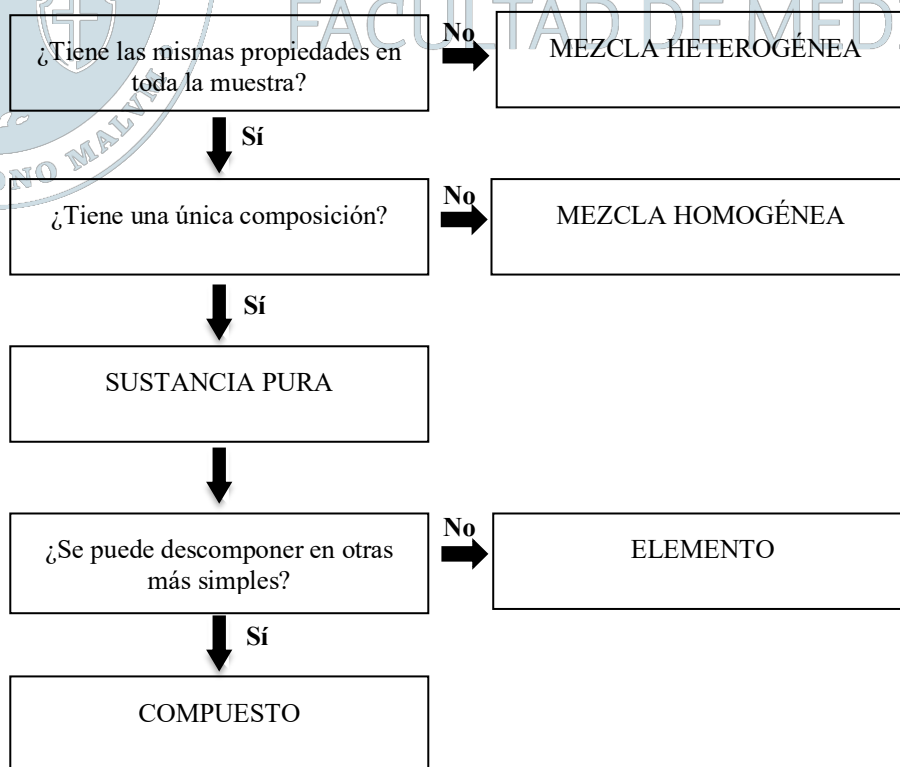
Las hay de dos tipos:

- **Disoluciones:** Son mezclas homogéneas en las que sus componentes pueden separarse por métodos físicos (calentamiento, destilación, ...). Hay varios tipos de ellas:
 - **Sólidas:** Aleaciones (por ejemplo el acero (Fe y C)).
 - **Líquidas:** Sales disueltas
 - **Gaseosas:** por ejemplo el aire (mezcla de gases, fundamentalmente oxígeno y nitrógeno).
- **Sustancias puras:** Las hay de dos tipos:
 - **Elementos:** Sustancias que no se pueden separar en otras más sencillas. Hay 109 elementos organizados convenientemente en la Tabla periódica)
 - **Compuestos:** Son sustancias puras que se pueden descomponer en otras más sencillas. Están formadas por la agrupación de varios elementos. Tienen las siguientes características:
 - Composición fija e invariable, independientemente de su procedencia, (por ejemplo, el agua siempre tendrá un 88,89 % de oxígeno y un 11,11 % de hidrógeno).
 - Tienen propiedades que las diferencian (al igual que los elementos) como puntos de fusión y ebullición, densidad, ...
 - Son siempre homogéneas, aunque todas las sustancias homogéneas no son compuestos o elementos (sustancias puras), también están las disoluciones.
 - En las mezclas los componentes mantienen sus propiedades, mientras que en los compuestos no.

En ocasiones existen verdaderas dificultades para poder diferenciar una disolución de un compuesto, por eso, en la siguiente tabla te resumimos las diferencias fundamentales:

Compuestos	Mezclas homogéneas
- Las proporciones en que están los elementos dentro de los compuestos es siempre constante.	- Las proporciones de las sustancias que se mezclan son variables.
- Tienen propiedades físicas (puntos de fusión y de ebullición, densidad,) constantes.	- Tienen propiedades físicas (puntos de fusión y de ebullición, densidad,) que varían en función de las proporciones en que están las sustancias mezcladas.
- Las propiedades de los elementos que forman un compuesto son radicalmente distintas a las del compuesto formado	- Las sustancias que se mezclan mantienen las propiedades.
- De los compuestos, sólo se pueden obtener los elementos que lo constituyen por métodos químicos (reacciones químicas).	- Las sustancias que forman una mezcla se pueden separar por métodos físicos (evaporación, filtración, imantación,...)

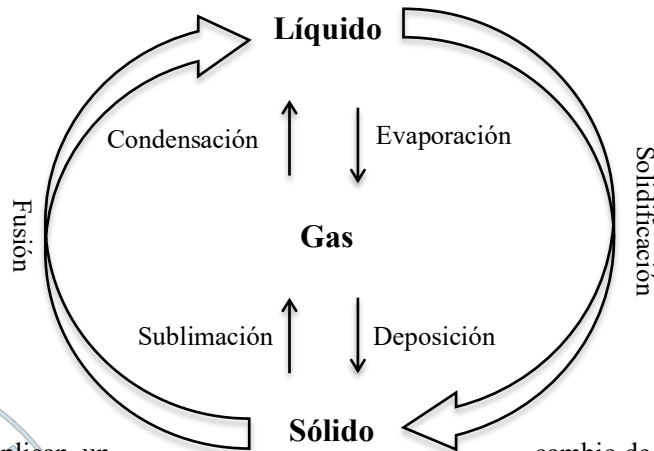
A continuación, te proponemos un algoritmo para que puedas clasificar cualquier sustancia según el tipo que sea: mezcla (homogénea o heterogénea) o sustancia pura (elemento o compuesto).



3.2.- La reacción química.

Antes de empezar debemos diferenciar claramente entre proceso físico y proceso químico:

- **Proceso físico:** No cambia la composición química de la sustancia, tan solo tiene lugar una separación de una sustancia de otra en una mezcla o un cambio de estado. Ejemplos de procesos físicos son: evaporación, fusión, destilación, filtración,... Los cambios de estado tienen nombres característicos que te presentamos en este diagrama:

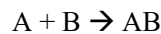


- **Proceso químico:** Implican un cambio de composición en la sustancia, es decir, tiene lugar una reacción química, en la que unas sustancias se transforman en otras de propiedades totalmente diferentes.

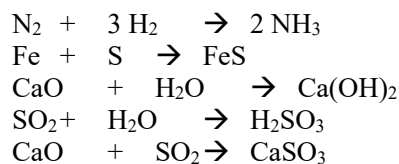
Hay muchos tipos de reacciones químicas, y aunque más adelante las clasificaremos atendiendo a su mecanismo y comportamiento químico (ácido-base, redox, precipitación,...) por el momento, sólo vamos a clasificarlas atendiendo a cómo se reagrupan los átomos:

3.2.1.- Reacciones de síntesis.

Dos o más sustancias reaccionan para dar otra más compleja. Tienen la siguiente estructura:



donde A y B pueden ser elementos (en cuyo caso también se pueden llamar reacciones de formación de la sustancia AB) o compuestos. Por ejemplo:

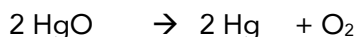
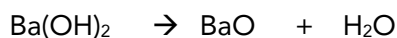


3.2.2.- Reacciones de descomposición.

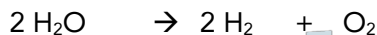
Una sustancia se descompone para dar dos más simples. La estructura es la siguiente:



donde A y B pueden ser elementos y/o compuestos. Por ejemplo:

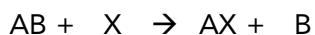


Si el proceso de descomposición se realiza con la ayuda de electricidad, las reacciones se denominan de Electrólisis, por ejemplo:

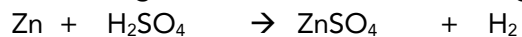
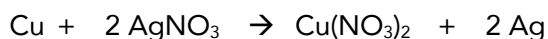


3.2.3.- Reacciones de desplazamiento o sustitución.

Uno de los elementos que forma parte de un compuesto es sustituido por otro. La estructura de la reacción es la siguiente:



por ejemplo:

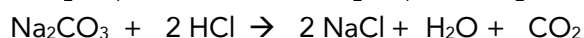
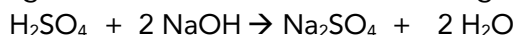
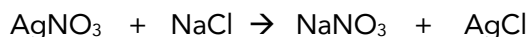


3.2.4.- Reacciones de intercambio.

Estas reacciones equivalen a una doble descomposición o un intercambio. La estructura general es:



por ejemplo:



3.3.- Leyes ponderales. (referentes al peso).

3.3.1.- Ley de la conservación de la masa.

- La enunció Lavoisier en 1789.
- En cualquier reacción química, la suma de la masa de los productos es igual a la suma de la masa de los reactivos, es decir, que la materia no se crea ni se destruye, sólo se transforma.



3.3.2.- Ley de las proporciones definidas.



- La enunció J. L. Proust en 1799.

Cuando dos elementos se combinan para formar un compuesto, lo hacen siempre en proporciones fijas y definidas, así, por ejemplo, el amoníaco siempre tiene un 82,36 % de N y un 17,64 % de H, sea cual sea su procedencia o el método utilizado para obtenerlo.

Medicina

FACULTAD DE MEDICINA

3.3.3.- Ley de las proporciones múltiples.

- La enunció Dalton en 1805.
- Cuando dos elementos se combinan para formar más de un compuesto, los pesos de un elemento que se combinan con una cantidad fija del otro, guardan entre sí una relación numérica sencilla.



3.4.- Teoría atómica de Dalton.

Las hipótesis atómicas fueron unas teorías emitidas por Dalton en el año 1808, tratando de explicar las tres leyes ponderales.

- Demócrito ya sostenía estas teorías (siglo IV a.d.C.).
- La teoría de Dalton puede resumirse en los siguientes puntos:

1°.- La materia está compuesta por partículas indivisibles llamadas átomos: "La materia, aunque divisible en grado extremo, no lo es indefinidamente, esto es, debe haber un punto más allá del cual no se puede dividir".

- 2°.- Todos los átomos de un mismo elemento son idénticos. Los átomos de distintos elementos, poseen masa y propiedades diferentes.
- 3°.- Los compuestos se forman por la unión de átomos de los correspondientes elementos que lo constituyen en una relación numérica sencilla (Regla de la máxima simplicidad).
- 4.- Las reacciones químicas sólo son una reestructuración de los átomos. Los átomos se agrupan de forma diferente a como lo estaban inicialmente, pero ni se forman ni se destruyen.

Con estas hipótesis, Dalton trata de explicar las tres leyes ponderales:

- a) Ley de la conservación de la masa: La cuarta hipótesis establecida por Dalton, es otra forma de enunciar la ley de conservación de la masa. Si los átomos no se crean ni se destruyen en una reacción química, es lógico que la masa de los productos y de los reactivos permanezca constante.
- b) Ley de las proporciones definidas: La tercera hipótesis de Dalton, sugiere que para la formación de un compuesto los átomos de los distintos elementos que lo forman deben estar en una proporción numérica sencilla y determinada. Si además, todos los átomos de un mismo elemento tienen la misma masa, es fácil deducir que la proporción en masa deberá ser constante.
- c) Ley de las proporciones múltiples: Si los átomos de un mismo elemento son idénticos y la proporción en que forman los compuestos es sencilla, es lógico deducir que, si dos elementos forman más de un compuesto, exista una relación numérica simple entre las cantidades del segundo elemento que se combinan con una cantidad fija del primero. Por ejemplo, entre el CO_2 y el CO , esa relación será de 2 ya que, para una cantidad fija de carbono, el dióxido de carbono tendrá el doble de oxígeno que el monóxido de carbono.

Hoy se sabe que existen algunos errores:

1. Los átomos no son indivisibles, poseen electrones, protones y neutrones. En la actualidad, se han descubierto muchas más partículas subatómicas clasificadas en dos grandes grupos: los leptones y los quarks.
2. La existencia de isótopos (átomos de un mismo elemento, pero con diferente masa ya que tienen distinto número de neutrones en el núcleo).
3. La Regla de la máxima simplicidad llevó a Dalton a asignar fórmulas erróneas a algunos compuestos, por ejemplo, al agua le asignó la fórmula HO y al amoníaco NH .
4. En las reacciones nucleares, los átomos pueden transmutarse unos en otros emitiendo partículas radiactivas y energía.

A pesar de los errores que tiene la teoría atómica de Dalton, supuso una gran revolución para los químicos del siglo XIX planteándoles nuevos retos, entre los que podemos destacar:

- a) La búsqueda sistemática de nuevos elementos químicos.
- b) La ordenación de los elementos químicos según sus distintas propiedades, lo que condujo al Sistema periódico.
- c) La obtención de fórmulas químicas de compuestos.

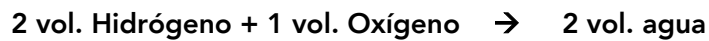
3.5.- Leyes volumétricas. Hipótesis de Avogadro.

El problema ahora consiste en conocer la forma de asignar fórmulas a los compuestos.

Dalton sugirió la regla de la máxima simplicidad, que llevó a errores como HO para el agua, NH para el amoníaco, etc.

En aquella época, sólo se conocían los % en peso de los elementos que formaban el compuesto, pero como todos los átomos no pesan lo mismo, estos datos no eran suficientes.

Gay-Lussac, trabajando con reacciones entre gases, dedujo lo siguiente: "los volúmenes de los gases que reaccionan y los de los productos gaseosos formados guardan entre sí una relación de números sencillos, siempre que estén medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura". Por ejemplo:



Avogadro dio una explicación en 1811: "*Volúmenes iguales de gases medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas.*".

Avogadro también supuso que en la mayoría de los elementos gaseosos, sus moléculas están formadas por la unión de dos átomos, es decir, son moléculas diatómicas.



Todo ello permitió deducir algunas fórmulas para compuestos gaseosos:

1 vol. Cloro

Cl

+ 1 vol. Hidrógeno

+

H

→

2 vol.

Cloruro de Hidrógeno

2 HCl

(si fuese así no cumpliría la 1ª ley ponderal)

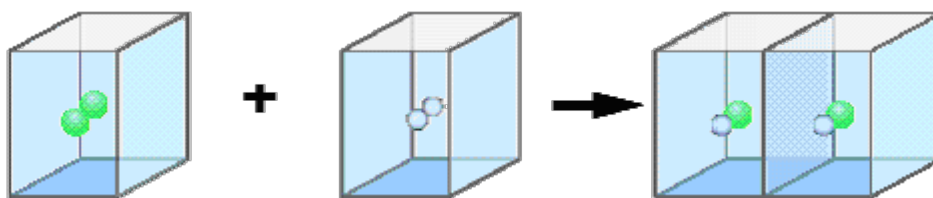
Cl₂

+

H₂

→

2 HCl



1 vol. Oxígeno

+

2 vol. Hidrógeno

→

2 vol. agua

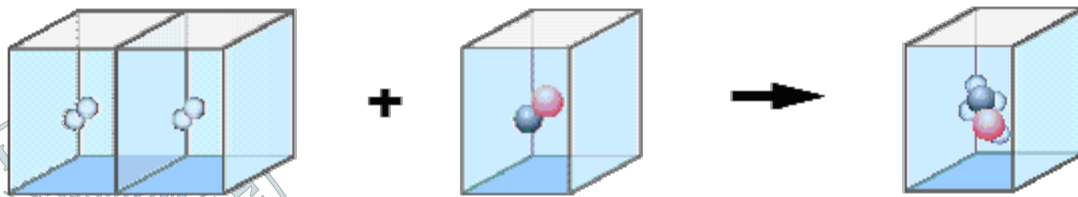
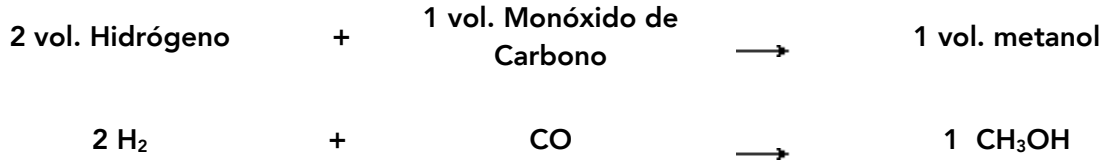
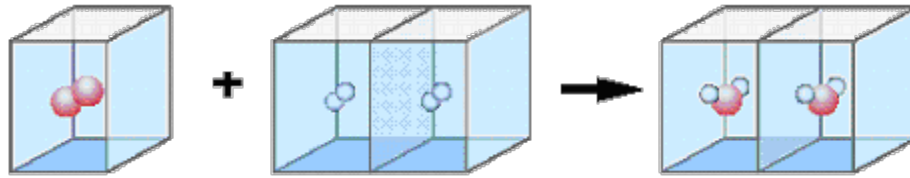
O₂

+

2 H₂

→

2 H₂O

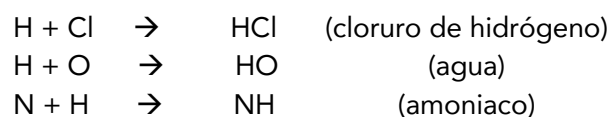


Hoy se sabe que salvo en gases nobles, los elementos gaseosos están agrupados en moléculas diatómicas, es decir, están formados por la unión de dos átomos (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ...)

Medicina
FACULTAD DE MEDICINA

3.6.- Concepto de masa atómica.

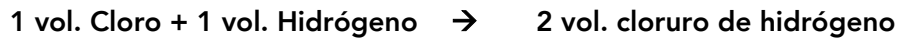
- Los conocimientos que tenían los científicos hasta mediados del siglo XIX, eran la teoría de Dalton y las hipótesis de Avogadro.
- Desde que Dalton enunció que la materia estaba constituida por átomos de diferentes clases y por tanto de diferente masa, los científicos cayeron en la cuenta de que el conocimiento de estas masas atómicas sería de gran utilidad para realizar cálculos químicos y determinar fórmulas.
- Dalton pensaba que cuando dos elementos se combinan para dar más de un compuesto, el más estable era el formado por moléculas diatómicas (regla de la máxima simplicidad de Dalton).
- Dado que creía que los gases eran monoatómicos:



y así asignó algunas fórmulas correctas y otras incorrectas.

- Cuando Avogadro emitió su hipótesis, Dalton la rechazó porque era incompatible con sus razonamientos.

- Gay-Lussac observó que:



era imposible que volúmenes iguales de gases diferentes contuvieran el mismo número de moléculas porque entonces se obtendría un volumen de cloruro de hidrógeno.

- Fue entonces cuando Avogadro pensó que los gases eran diatómicos (para defender su hipótesis).



todo esto fue un gran avance, pero todavía quedaba sin determinar la fórmula química de los compuestos, aunque datos experimentales apuntaban que los gases eran diatómicos.

- Cannizaro en 1858 ideó un método para calcular masas atómicas relativas. Al átomo de Hidrógeno le asignó el peso de 1 u.m.a. (unidad de masa atómica), luego el gas hidrógeno, al ser diatómico, tendría una masa de 2 u.m.as. Como volúmenes iguales contienen el mismo número de moléculas, sólo es necesario comparar el peso de volúmenes iguales de hidrógeno y de otro gas, puesto que la misma relación se obtendría pesando un átomo de cada uno de ellos, y como sabemos lo que pesa la molécula de hidrógeno, podemos calcular la masa atómica de los átomos del otro gas.

- De manera similar definió el peso molecular relativo de una molécula como las veces que esa molécula pesaba más que el átomo de Hidrógeno.

- Ejemplo: 1 volumen de NO pesa 15 veces más que 1 volumen de Hidrógeno medidos en las mismas condiciones de presión y de temperatura, luego 1 molécula de NO pesa 15 veces más que una molécula de H₂. Como H₂ tiene un peso de 2, NO pesa 30.

- El método propuesto por Cannizaro fue:

Sustancia	Peso molecular relativo	% de Oxígeno	Peso relativo de oxígeno en la molécula
Agua	18	89	16
Monóxido de nitrógeno	30	53	16
Monóxido de Carbono	28	57	16
Dióxido de carbono	44	73	32
Oxígeno	32	100	32
Ozono	48	100	48

3.6.1.- Isótopos.

- Los isótopos son átomos de un mismo elemento, pero con distinta masa. Los descubrió F. W. Aston en 1910 cuando demostró que el Ne natural era una mezcla de dos tipos diferentes de átomos, unos que pesaban 20 veces más que el hidrógeno y otros que pesaban 22 veces más.
- Todos los elementos naturales son mezclas de isótopos, pero, también se conoce que las proporciones de los isótopos de un elemento en la naturaleza son constantes. Actualmente se conocen más de 300 isótopos.
- Cuando se efectúa la medición del peso atómico relativo de un elemento, el valor obtenido es el peso ponderado de los diferentes isótopos que lo forman.
- Cuando se escribe el símbolo de un elemento, se indica, en ocasiones, de qué isótopo se trata:

^{12}C = átomo de Carbono de masa atómica relativa 12.

A continuación, tienes una tabla en la que te damos los isótopos que poseen algunos elementos con su masa atómica y su abundancia relativa:

Elemento	Isótopo	Masa*	Abundancia relativa	Peso atómico
Hidrógeno	^1H	1,007825	99,985	1,00797
	^2H	2,010423	0,015	
	^3H	3,023751	0,000	
Boro	^{10}B	10,01293	19,780	10,811
	^{11}B	11,00931	80,220	
Carbono	^{12}C	12,00000	98,892	12,01115
	^{13}C	13,00335	1,117	
	^{14}C	14,01270	0,000	
Nitrógeno	^{14}N	14,00307	99,631	14,0067
	^{15}N	15,00011	0,369	
Oxígeno	^{16}O	15,99491	99,759	15,9994
	^{17}O	16,99884	0,037	
	^{18}O	17,99726	0,204	
Cloro	^{35}Cl	34,96885	75,531	35,453
	^{37}Cl	36,96600	24,469	

Datos con relación al C^{12}

- Se pensó en cambiar el patrón de medida de masas relativas y a lo largo de la historia ha habido tres definiciones de u.m.a.:

1° : 1 u.m.a. = masa H

2° : 1 u.m.a. = 1/16 masa ^{16}O

3° : 1 u.m.a. = 1/12 masa ^{12}C

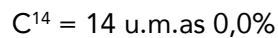
- Actualmente se define:

a) Peso atómico: Es el número que indica las veces que un elemento es más pesado que la doceava parte de un átomo de Carbono isótopo 12.

b) Peso molecular: Es el número que indica las veces que una molécula es más pesada que la doceava parte de un átomo de Carbono isótopo 12.

- Vamos a ver con un ejemplo cómo se determinan las masas relativas medias para un elemento como el Carbono:

El Carbono es una mezcla de tres isótopos:



¿Cuál es el peso atómico del carbono natural?.

$$\text{masa } C = 12 \cdot \frac{98,9}{100} + 13 \cdot \frac{1,1}{100} + 14 \cdot \frac{0}{100} = 12,01 \text{ umas}$$

no hay ningún átomo de C que pese 12,01 u.m.as, es una media ponderada y este es el valor que aparece en la tabla periódica.

3.7.- Fórmulas empíricas y fórmulas moleculares.

- Las fórmulas empíricas son aquellas que expresan las clases de átomos que existen en la molécula y su número relativo.

- Las fórmulas moleculares indican, además, el número absoluto de cada tipo de átomo presente en la molécula.

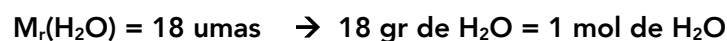
- Por ejemplo, para el benceno:



- Una vez conocidos los pesos atómicos, la deducción de las fórmulas empíricas es un proceso sencillo, siempre que se pueda conocer la composición centesimal del compuesto en cuestión.

3.8.- Concepto de mol. Número de Avogadro.

- Mol: Cantidad de un compuesto (o elemento) igual a su peso molecular (o atómico) expresado en gramos.



- 1 mol de cualquier sustancia contiene $6,023 \cdot 10^{23}$ partículas de esa sustancia (átomos si se trata de un elemento y moléculas si se trata de un compuesto). A dicho número se le conoce con el nombre de número de Avogadro.

- Es importante destacar que un mol no es una unidad de masa, simplemente es una cantidad de sustancia ($6,023 \cdot 10^{23}$ partículas) y que si dicha cantidad está referida a un elemento o compuesto químico, existe una relación directa con su masa.

- Parece evidente que para pasar de una cantidad de sustancia expresada en gramos a moles, tan solo hay que dividir por su peso atómico si se trata de un elemento o por su peso molecular si se trata de un compuesto, es decir:

a) Para un elemento:
$$n = \frac{\text{gramos}}{A_r}$$

b) Para un compuesto:
$$n = \frac{\text{gramos}}{M_r}$$

3.9.- Volumen molar. Ecuación de los gases ideales.

Hasta aquella época se conocían tres leyes:

- **Boyle y Mariotte:** Si tenemos un gas encerrado en un recipiente de volumen variable y mantenemos la temperatura constante, a medida que reducimos el volumen, la presión aumentará inversamente proporcional y viceversa, es decir:

si el $V \downarrow$, entonces $P \uparrow$, es decir: $P \times V = K_1$

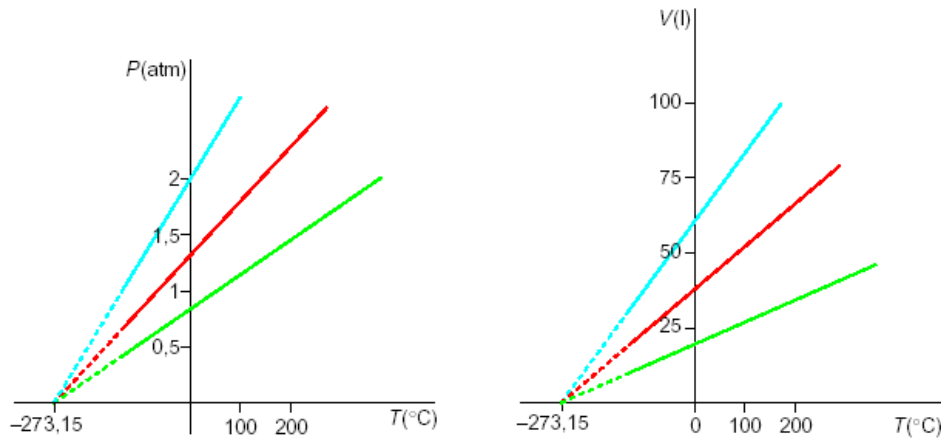
donde K_1 es una constante que solo depende del número de moléculas (cantidad de gas) y de la temperatura.

- **Charles y Gay-Lussac:** Si tenemos un gas encerrado en un recipiente y mantenemos la presión constante, si aumentamos la temperatura el volumen deberá aumentar (para que la presión no varíe), es decir:

si la $T \uparrow$, entonces el $V \uparrow$, es decir: $V = K_2 \times T$

donde K_2 es una constante que sólo depende del número de moléculas (cantidad de gas) y de la presión.

Si representamos $V = f(T)$, para cada una de las sustancias sale un recta; y si prolongamos cada una de ellas corta el eje de abscisas en $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ que es el cero absoluto, ya que, teóricamente, a esa temperatura, el volumen de cualquier sustancia sería nulo. Lo mismo ocurre si representamos en una gráfica $P = f(T)$:



Nunca se ha llegado a alcanzar esa temperatura de $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, por eso, se definió la escala Kelvin de Temperaturas, donde dicho valor se toma como cero absoluto. Es obvio que en esta escala no podrán existir temperaturas negativas ni nula.

- **Ley de Avogadro:** Si tenemos un gas encerrado en un recipiente y mantenemos la presión constante, si aumentamos la cantidad de gas (moles) el volumen deberá aumentar (para que la presión no varíe), es decir:

si la $n \uparrow$, entonces el $V \uparrow$, es decir: $V = K_3 \cdot n$

donde n es el número de moles de gas y K_3 es una constante que sólo depende de la presión y de la temperatura.

- De las tres expresiones se puede deducir:

$$(1) \quad PV = nRT$$

donde R es una constante cuyo valor sólo depende de las unidades elegidas para la presión, volumen, temperatura y cantidad de gas, por ejemplo:

$$R = 0,082 \text{ (atm} \cdot \text{ litro/mol} \cdot \text{K)}$$

$$R = 1,98 \text{ (calorías/mol} \cdot \text{K)}$$

$$R = 8,31 \text{ (joule/mol} \cdot \text{K)}$$

los gases que cumplen la ecuación (1), se llaman gases ideales o perfectos. No hay ningún gas que cumpla exactamente dicha ecuación, pero la mayoría se acercan bastante a ella.

- Las condiciones normales de operación se definen como:

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$$

sustituyendo en la ecuación de los gases ideales podemos determinar el volumen que ocupará 1 mol de un gas en condiciones normales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot V = 1 \cdot 0,082 \cdot 273 \quad \rightarrow \quad V = 22,4 \text{ litros}$$

un mol de cualquier gas en c.n. (condiciones normales) ocupa 22,4 litros

- **Ley de Henry:** La ley de Henry establece que la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a su presión parcial y a su coeficiente de solubilidad, asumiendo que la temperatura permanece constante.

$$V = k \cdot P_g$$

k = es la solubilidad del gas,
P_g=presión parcial del gas

Para el O₂ a 37°C: s = 0,225 mL · L⁻¹ · kPa⁻¹ o 0,03 mL · L⁻¹ · mmHg⁻¹

Por ejemplo, la cantidad de gas disuelto en un litro de agua o plasma, cuando la PO₂ es de 13,33kPa (100mmHg) es:

$$V = 0,225 \cdot 13,33 = 3 \text{ mL}$$

CO₂: P_{CO2}: 5,33 kPa (40 mmHg) por cada litro de plasma, k = 5,1 mL · L⁻¹ · kPa⁻¹ o 0,68 mL · L⁻¹ · mmHg⁻¹

$$5,33 \cdot 5,1 = 27,2 \text{ mL}$$

Esta relación solo es aplicable al gas disuelto. Cuando el gas se combina químicamente la cantidad total en la fase líquida es la suma de la cantidad unida químicamente más la que se halla en la solución física.

La ley de Henry explica, por ejemplo, la narcosis nitrogenada, o intoxicación que se manifiesta en los buceadores que respiran aire en botellas cuando la presión por la profundidad disuelve grandes cantidades de nitrógeno en la sangre. Altas concentraciones de este gas producen un efecto narcotizante. Además, la ley de Henry también explica porqué al retornar a la superficie los buceadores deben subir escalonadamente para permitir que el nitrógeno disuelto en la sangre se libere al disminuir la presión. De no hacerlo así, el buceador corre el riesgo de experimentar los síntomas de la descompresión, resultantes de las burbujas de gas que se desprenden de la sangre al retornar a la presión atmosférica.

3.10.- Estequiometría de las reacciones químicas.

- Una reacción química no sólo tiene un significado cualitativo, sino también cuantitativo si esta, está ajustada, es decir, nos da información de:
 - a) los reactivos y productos que intervienen en la reacción.
 - b) en qué proporción, en moléculas y moles (y si la reacción es gaseosa también en volúmenes si están medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura) reaccionan entre sí.
- Con la aplicación de estas relaciones cualitativas, se pueden resolver problemas de cálculos estequiométricos. Dichos cálculos nos permitirán averiguar la cantidad de un producto de la reacción que se va a obtener con una cantidad de reactivos dada o la cantidad de un reactivo que se necesita para obtener una determinada cantidad de producto.
- Antes de realizar los cálculos estequiométricos hace falta tener claros una serie de conceptos:
 - ✓ **Reactivo limitante:** A veces nos dan cantidades de dos reactivos que no guardan la relación estequiométrica. En estos casos hay que determinar de antemano cuál de ellos está en exceso (parte que queda sin reaccionar) y cuál es el reactivo limitante (reactivo que se agota, reacciona por completo)
 - ✓ **Reacción común de una mezcla:** Cuando una mezcla de dos sustancias reacciona con un mismo reactivo, cada reactivo verifica su reacción independientemente. Por lo tanto se trata de dos reacciones diferentes, aunque simultáneas. De los datos obtenidos en estos casos, puede determinarse la composición de la mezcla.
 - ✓ **Pureza de los reactivos:** Si hay alguna sustancia impura en los reactivos, sólo la parte pura de ellos intervendrá en la reacción (suponiendo impurezas inertes).
 - ✓ **Empleo de disoluciones:** Este caso podría reducirse al anterior, ya que tendremos que calcular la cantidad de sustancia disuelta que será la que verdaderamente reaccione.
 - ✓ **Rendimiento de la reacción:** En muchos casos, los cálculos teóricos no coinciden con las cantidades de productos que realmente se obtienen. El rendimiento de la reacción nos permite saber los gramos reales que se obtienen sabiendo los teóricos calculados, es decir, que si el rendimiento de la reacción es del 80 %, aplicando dicho porcentaje sobre los cálculos teóricos realizados, sabremos lo que realmente se obtendría.

$$R = \frac{\text{gramos reales}}{\text{gramos teóricos}} \cdot 100 = \frac{\text{moles reales}}{\text{moles teóricos}} \cdot 100$$

Para realizar correctamente los cálculos estequiométricos tenemos que seguir los siguientes pasos:

- a) Ajustar la reacción química.
- b) Pasar todos los datos a moles.
- c) Calcular el reactivo limitante en el caso de que sea necesario.
- d) Realizar los cálculos estequiométricos.
- e) Pasar los moles a las unidades que nos pidan.
- f) Aplicar el concepto de rendimiento de la reacción si tenemos datos.

4.- SOLUCIONES

4.1.- <u>Introducción</u>	2
4.2.- <u>Soluciones porcentuales</u>	2
4.2.1.- Solución porcentual m/m.....	2
4.2.2.- Solución porcentual m/v.....	3
4.2.3.- Solución porcentual v/v.....	3
4.3.- <u>Soluciones molares</u>	4
4.4.- <u>Electrolitos y no electrolitos</u>	5
4.5.- <u>Soluciones osmolares</u>	8
4.6.- <u>Soluciones isotónicas</u>	9
4.7.- <u>Calculo de diluciones</u>	9
4.8.- <u>Propiedades Coligativas</u>	11

4.1. Introducción.

Una solución es una mezcla homogénea de por lo menos dos componentes: una fase dispersa, que es el *soluto* (sustancia que se disuelve), y una dispersora que constituye el *solvente* o disolvente (la sustancia que disuelve al soluto) y que, generalmente, se encuentra en mayor proporción. Las soluciones más utilizadas en bioquímica son las que tienen agua como solvente. La solubilidad de un soluto en un solvente depende de la naturaleza de éstos, de la temperatura y, en el caso de un gas, de la presión. La solubilidad generalmente está dada en gramos de soluto por 100 g de solvente.

Se llaman *soluciones diluidas* las que contienen una proporción relativamente pequeña de soluto; se llaman *soluciones concentradas* las que contienen una gran cantidad de soluto. Sólo son posibles soluciones concentradas cuando el soluto es muy soluble.

Una *solución saturada* contiene la cantidad de soluto disuelto necesaria para la existencia de un equilibrio entre las moléculas disueltas y las moléculas en exceso que no están disueltas. Esta solución se forma por medio de una vigorosa agitación con exceso de soluto. Existe una *solución sobresaturada* cuando en la solución hay presente más soluto que en una solución saturada. Para prepararla se forma una solución saturada a temperatura elevada y se enfría cuidadosamente para evitar la cristalización. Las soluciones sobresaturadas son inestables y con facilidad se convierten en soluciones saturadas.

Las mencionadas soluciones son poco precisas y no indican, de manera cuantitativa, el soluto ni el solvente; los métodos cuantitativos más comunes, que sirven para expresar la concentración (la medida numérica de la cantidad relativa de soluto en la solución) de las soluciones, son las porcentuales, las molares y las normales.

4.2. Soluciones porcentuales

En las soluciones porcentuales no se toma en cuenta el peso fórmula del soluto. En este tipo de soluciones se debe especificar si la relación es peso a peso (p/p), peso a volumen (p/v) o volumen a volumen (v/v).

Ejemplos:

4.2.1. *Solución porcentual m/m*. Solución al 10% de NaCl contiene 10 g de la sal por 100 g de solución. El peso/peso porcentual expresa el número de gramos del soluto en 100 gramos de la solución final.

$$\%m/m = \frac{g. de soluto}{100 g de solución} * 100$$

4.2.2. *Solución porcentual m/v.* Solución de NaCl a 10% p/v: 10 g de NaCl en 100 ml de solución. Esto expresa el número de gramos de soluto en 100 ml de la solución final. En bioquímica, si no se especifica otra situación, las soluciones porcentuales deben entenderse como p/v.

$$\%m/v = \frac{g. \text{ de soluto}}{100 \text{ ml de solución}} * 100$$

4.2.3. *Solución porcentual v/v.* Se utiliza cuando el soluto y el solvente son líquidos. El v/v indica el número de volúmenes de soluto por 100 volúmenes de solución. Solución de etanol a 30% v/v: 30 ml de éste en 100 ml de solución. Esto quiere decir que por cada 100 ml de solución, 30 ml corresponden al soluto y el resto, hasta completar 100 ml, al agua destilada o al solvente empleado.

$$\%v/v = \frac{\text{volumen de soluto}}{100 \text{ volúmenes de solución}} * 100$$

Es importante insistir que los términos porcentuales expresan siempre una relación, es decir, podemos variar los volúmenes siempre y cuando no perdamos dicha relación. Por ejemplo, si nos pidieran preparar 50 ml de una solución de alcohol etílico a 20%, seguiríamos el siguiente planteamiento:

100 ml de sol. tienen 20 ml de alcohol puro
50 ml de sol. tienen x ml de alcohol puro

Medicina

$$X = \frac{20 * 50}{100} * 10$$

FACULTAD DE MEDICINA

Resultado: necesitamos 10 ml de alcohol puro y completar un volumen de 50 ml.

El alcohol etílico común es de 96% de pureza (v/v). Por lo tanto, si no contamos con alcohol puro y quisiéramos preparar una solución de alcohol a 20%, seguiríamos el siguiente planteamiento:

100 ml de sol. tienen 96 ml de alcohol puro X ml de sol. tienen 20 ml de alcohol puro

$$X = \frac{20 * 50}{96} * 10 = \text{ml de solución}$$

Resultado: necesitamos 20.83 ml de solución de alcohol a 96% y completar un volumen de 100 ml. Si tan sólo queremos 50 ml de esta nueva solución, entonces:

100 ml de sol. de alcohol a 20% tienen 20,83 ml de alcohol a 96%
50 ml de sol. de alcohol a 20% tienen X ml de alcohol a 96%

$$X = \frac{50 * 20,83}{100} = 10,41 \text{ ml}$$

Resultado: necesitamos 10,41 ml de alcohol de 96% y completar con agua destilada hasta un volumen final de 50 ml.

4.3. Soluciones molares

Una solución molar se define como el número de moles de soluto en un litro de solución:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ de moles de soluto}}{\text{litro de solución}}$$

donde un mol es igual al peso atómico o molecular expresado en gramos (átomo gramo o molécula gramo). Un mol contiene el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$) de partículas, átomos o moléculas.

Si un mol de una sustancia se disuelve en agua hasta un volumen de un litro, se obtiene una solución 1 molar (1M).

Por ejemplo, si quisiéramos preparar una solución 1 molar de NaCl, tendríamos que considerar, primero, su peso molecular (Na: 23 + Cl: 35,5 = 58,5) y este valor en gramos disolverlo en agua, hasta completar un litro.

Ahora bien, si nos piden preparar 400 ml de una solución 0,5 M de NaCl: ¿cuántos gramos de NaCl deben pesarse?

1. Sabemos que un mol de NaCl es de 58,5 g.
2. Haremos el siguiente planteamiento:
Una sol. 1M tiene 58.5g de NaCl.
Una sol. 0,5M tiene X g de NaCl.

$$X = \frac{0,5 * 58,5}{100} = 29,25 \text{ g de NaCl}$$

3. De acuerdo con la definición de solución molar, los 29,25 g de NaCl los consideramos en un litro de solución, pero como nos piden preparar 400 ml haremos el siguiente planteamiento:
En 1000 ml de sol. hay: 29,25g de NaCl
En 400 ml de sol. hay: X g de NaCl

$$X = \frac{400 * 29,25}{1000} = 11,70 \text{ g de NaCl}$$

Resultado: necesitamos 11,7 g de NaCl y disolverlo hasta completar un volumen de 400 ml.

En este ejemplo, como podemos ver, hemos multiplicado la molaridad del problema (0,5 mol/L) por el peso molecular de NaCl (58,5 g) y por el volumen del problema (400 ml). Posteriormente dividiremos entre 1 litro (1000 ml). Para simplificar el procedimiento podemos aplicar la siguiente fórmula:

$$\frac{V * PM * M}{1000} = \text{gramos de la sustancia}$$

En donde:

V = Volumen del problema en mililitros.

PM = Peso molecular de la sustancia en gramos.

M = Molaridad del problema.

4.4 Electrolitos y no electrolitos

Los solutos pueden clasificarse por su capacidad para conducir una corriente eléctrica. Cuando los electrolitos se disuelven en agua, se separan en iones que conducen electricidad. Cuando los no electrolitos se disuelven en agua, se disuelven como moléculas, no como iones. Las disoluciones de los no electrolitos no conducen electricidad.

Para saber si una disolución tiene iones, se puede usar un aparato que está formado por una batería y un par de electrodos conectados mediante alambres a una ampolla. La ampolla se enciende cuando fluye electricidad, lo que sólo puede suceder cuando los electrolitos proporcionan iones que se mueven entre los electrodos para completar el circuito

Electrolitos

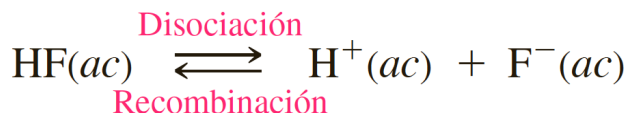
Los electrolitos pueden clasificarse como electrolitos fuertes y electrolitos débiles. En todos los electrolitos, parte o todo el soluto que se disuelve produce iones, un proceso llamado disociación. En un electrolito fuerte, como el cloruro de sodio (NaCl), hay 100% de disociación del soluto en iones. Cuando los electrodos del aparato de la ampolla se colocan en una solución de NaCl, la ampolla es muy brillante.

En una ecuación para la disociación, las cargas deben balancearse. Por ejemplo, el nitrato de magnesio se disocia para producir un ión de magnesio por cada dos iones de nitrato. Sólo los enlaces iónicos entre Mg^{2+} y NO_3^- se rompen; los enlaces covalentes dentro del ión poliatómico se conservan. La disociación de $Mg(NO_3)_2$ se escribe del modo siguiente:



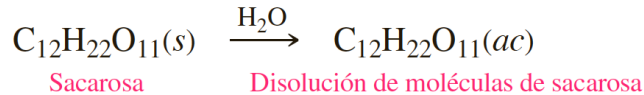
Electrolitos débiles

Un electrolito débil es un compuesto que se disuelve en agua principalmente en la forma de moléculas. Sólo algunas de las moléculas de soluto disueltas se separan, lo que produce un pequeño número de iones en disolución. En consecuencia, las disoluciones de electrolitos débiles no conducen corriente eléctrica tan bien como las disoluciones de electrolitos fuertes. Por ejemplo, una disolución acuosa del electrolito débil HF contiene principalmente moléculas HF y sólo algunos iones H^+ y F^- . Cuando los electrodos del aparato de la ampolla se colocan en una disolución de un electrolito débil, la ampolla brilla muy poco. A medida que se forman más iones H^+ y F^- , algunos se recombinan para producir moléculas HF. Estas reacciones dirigidas hacia los productos, de las moléculas a iones y de regreso, se indican mediante dos flechas entre reactivos y productos que apuntan en direcciones contrarias.



No electrolitos

Un no electrolito como la sacarosa (azúcar) se disuelve en agua en la forma de moléculas que no se disocian en iones. Cuando los electrodos del aparato de la ampolleta se colocan en una disolución de un no electrolito, la ampolleta no brilla, porque la disolución no contiene iones y no puede conducir electricidad.



Equivalentes

Los líquidos corporales contienen una mezcla de varios electrolitos, como Na⁺, Cl⁻, K⁺ y Ca²⁺. Cada uno de los iones se mide en términos de un equivalente (Eq), que es la cantidad de dicho ión igual a 1 mol de carga eléctrica positiva o negativa. Por ejemplo, 1 mol de iones Na⁺ y 1 mol de iones Cl⁻ son cada uno 1 equivalente o 1000 miliequivalentes (mEq) porque cada uno de ellos contiene 1 mol de carga. Para un ión con una carga de 2+ o 2-, hay 2 equivalentes para cada mol. En la tabla siguiente se muestran algunos ejemplos de iones y equivalentes.

Equivalentes de electrolitos

Ion	Carga eléctrica	Número de equivalentes en 1 mol
Na ⁺	1+	1 Eq
Ca ²⁺	2+	2 Eq
Fe ³⁺	3+	3 Eq
Cl ⁻	1-	1Eq
SO ₄ ²⁻	2-	2 Eq

En cualquier disolución la carga de los iones positivos siempre está balanceada con la carga de los iones negativos. Por ejemplo, una disolución que contiene 25 mEq/L de Na⁺ y 4 mEq/L de K⁺ tiene una carga positiva total de 29 mEq/L. Si Cl⁻ es el único anión en la disolución, su concentración debe ser 29 mEq/L.

Electrolitos en los líquidos corporales

Los electrolitos del cuerpo son muy importantes para mantener el funcionamiento adecuado de las células y de los órganos. Por lo general, en una prueba de sangre se miden los electrolitos sodio, potasio, cloruro y bicarbonato. Los iones sodio regulan el contenido de agua del cuerpo y son importantes para transportar impulsos eléctricos a través del sistema nervioso. Los iones potasio también participan en la transmisión de impulsos eléctricos y tienen una función muy importante en el mantenimiento de la uniformidad de los latidos cardiacos. Los iones cloruro equilibran las cargas de los iones positivos y también controlan el equilibrio de los líquidos del cuerpo.

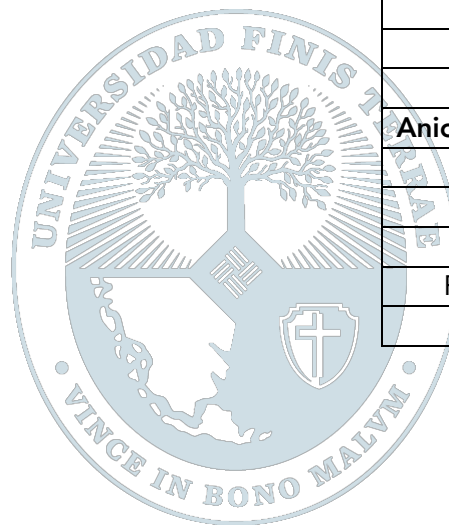
El bicarbonato es importante para mantener el pH adecuado de la sangre. En ocasiones, cuando hay vómito, diarrea o sudoración excesivos las concentraciones de algunos electrolitos disminuyen. Entonces pueden proporcionarse líquidos como Pedalyte® para que los niveles electrolíticos vuelvan a la normalidad.

Las concentraciones de electrolitos presentes en los líquidos corporales y en los líquidos intravenosos que se administran a un paciente con frecuencia se expresan en miliequivalentes por litro (mEq/L) de disolución: 1 Eq = 1000 mEq. Por ejemplo, un litro de Pedialyte® contiene los siguientes electrolitos: Na⁺ 45 mEq, K⁺ 20 mEq, Cl⁻ 35 mEq y citrato³⁻ 30 mEq.

La tabla siguiente muestra las concentraciones de algunos electrolitos comunes en el plasma sanguíneo. Existe un balance de carga porque el número total de cargas positivas es igual al número total de cargas negativas. La disolución intravenosa específica que se utilice depende de las necesidades nutricionales, electrolíticas y de líquidos de cada paciente.

Algunas concentraciones comunes de electrolitos en el plasma sanguíneo

Electrolito	Concentración (mEq/L)
Cationes	
Na ⁺	138
K ⁺	5
Mg ²⁺	3
Ca ²⁺	4
TOTAL	150
Aniones	
Cl ⁻	110
HCO ₃ ⁻	30
HPO ₄ ⁻	4
Proteínas	6
TOTAL	150



Medicina
FACULTAD DE MEDICINA

4.5. Soluciones osmolares

El fenómeno de la ósmosis se presenta cuando una solución está separada de su solvente por una membrana semipermeable.

La ósmosis es la difusión de solvente a través de la membrana desde la parte de menor a la de mayor concentración. La presión osmótica es la presión que debe aplicarse sobre la solución de mayor concentración a fin de impedir el paso del solvente (ósmosis) a través de la membrana.

Las membranas biológicas tienen permeabilidades distintas y se dice que son semipermeables, es decir, que son permeables de forma selectiva para las moléculas del solvente o pequeñas moléculas, pero no permiten el paso libre de todas las moléculas disueltas.

Las mediciones cuantitativas demuestran que la presión osmótica es proporcional a la concentración molar (para sustancias no dissociables) del soluto, por lo que una solución osmolar es aquella que contiene un mol de la sustancia en gramos en un litro de solución; el osmol es una medida del número total de partículas en solución. La concentración expresada en osmol por litro se llama osmolaridad; el osmol por kilogramo de disolvente se denomina osmolalidad; en las soluciones muy diluidas, como son las del cuerpo humano, las dos medidas son tan cercanas que con gran frecuencia se utilizan indistintamente.

La presión osmótica depende del número de partículas y no de su carga, ni de su masa; la misma fuerza osmótica es ejercida por una molécula grande, como una proteína, con peso molecular de varios miles y muchas cargas, como por una molécula de glucosa o un ion de Na^+ o de Cl^- . Así para determinar el efecto osmótico de una solución hay que sumar los efectos de todas las partículas incapaces de atravesar la membrana independientemente de su peso molecular. Por ejemplo: el cloruro de sodio en solución acuosa se disocia casi completamente en iones sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-). Por lo tanto, cada molécula da origen a dos partículas osmóticamente activas, y una solución osmolar contiene media molécula gramo (peso molecular expresado en gramos) por litro, o sea:

$$1 \text{ osm/l} = 58,5/2 = 29,25 \text{ g/l} \text{ ó también} \\ 1 \text{ mol de NaCl} = 2 \text{ osm/l}$$

En cambio, la glucosa en solución no se disocia y para esta sustancia la solución osmolar contiene un mol en gramos por litro:

$$1 \text{ mol de glucosa} = 180 \text{ g/l} = 1 \text{ osm/l}$$

La mayoría de los líquidos corporales tiene una presión osmótica que concuerda con la de una solución de cloruro de sodio a 0,9 % y se dice que esta solución es isosmótica con los líquidos fisiológicos.

4.6. Soluciones isotónicas

Las soluciones isotónicas con respecto unas a otras ejercen la misma presión osmótica; es decir, contienen la misma concentración de partículas osmóticamente activas. Cuando se habla de soluciones isotónicas en el laboratorio, suele tratarse de las que tienen la misma presión osmótica que el plasma sanguíneo, que es aproximadamente de 0,3 osmolar (300 miliosmoles). Las soluciones fisiológicas de concentración menor a 300 mosm/l se llaman hipotónicas; cuando su concentración es mayor de 300 mosm/l se denominan hipertónicas.

Una solución es isotónica con respecto a una célula viva cuando no ocurre ganancia ni pérdida neta de agua en la célula, ni se produce ningún otro cambio en ésta cuando entra en contacto con la solución.

El término isotónico, que significa: igualdad de tono, se emplea en medicina como sinónimo de isosmótico; pero los términos isotónico y tonicidad sólo deben emplearse en relación con un líquido fisiológico. Por ejemplo, una solución de ácido bórico que es isosmótica con la sangre y el líquido lagrimal, sólo es isotónica con el líquido lagrimal, ya que esta solución ocasiona hemólisis de los eritrocitos porque las moléculas de ácido bórico atraviesan libremente la membrana eritrocitaria a cualquier concentración. En consecuencia, isotonicidad connota compatibilidad fisiológica, mientras que isoosmoticidad, no necesariamente. En otras palabras, la tonicidad es una fracción de la presión osmótica total de la solución; por tanto, la tonicidad de una solución no se puede predecir únicamente por su composición ya que intervienen también las propiedades distintivas de la membrana limitante.

4.7. Cálculo y expresión de diluciones

La dilución consiste en preparar una solución menos concentrada a partir de una solución inicial más concentrada. Las diluciones se expresan usualmente como una razón matemática, como 1:10. Esto significa una unidad de solución original diluida a un volumen final de 10, esto es, 1 volumen de solución original con 9 volúmenes de solvente (volumen final = 10).

Para calcular la concentración de la solución diluida se multiplica la concentración de la solución original por la dilución expresada como fracción.

Ejemplo: una solución de 300 mg/100 ml se diluye en la razón 1:10. La concentración de la solución final es:

$$300 \times 1/10 = 30 \text{ mg /100 ml.}$$

Si se hace más de una dilución, a partir de una misma solución, la concentración de la solución final se obtiene al multiplicar la concentración original por el producto de las diluciones. Ejemplo: la solución anterior se diluye a su vez en la razón 1:100. La concentración de la solución será:

$$300 \times 1/10 \times 1/100 = 0,3 \text{ mg/100 ml.}$$

La dilución y redilución sistemáticas de una solución se llaman *diluciones seriadas*. Para encontrar la concentración en un tubo dado de la serie, se multiplica la dilución en ese tubo por cada una de las diluciones precedentes, incluida la del tubo original.

Ejemplo: hacer una dilución seriada 1:2, 1:4, 1:8, etcétera, a un volumen final de 1 ml.

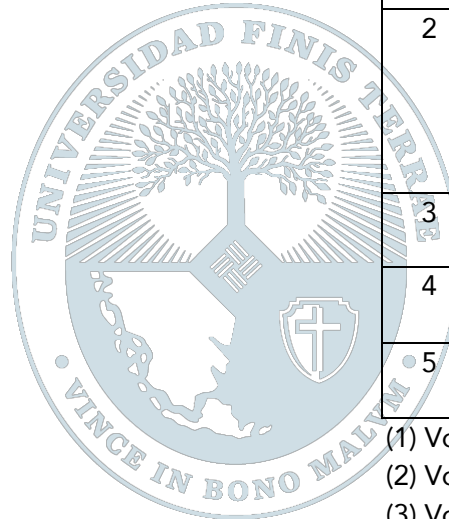
Paso 1: a 0,5 ml de la solución a diluir, añadirle 0,5 ml del diluyente y etiquetarlo como tubo 1 (dilución 1:2, volumen 1 ml).

Paso 2: transferir a otro tubo 0,5 ml de la dilución anterior y agregarle 0,5 ml de diluyente (dilución 1:2). La dilución final obtenida se calcula al multiplicar la dilución del tubo 1 (o anterior) con la nueva dilución ($1/2 \times 1/2$), igual a 1:4.

Los pasos siguientes se hacen igual que para el paso 2. En el siguiente cuadro se muestra un resumen de lo anterior.

Tubo	Dilución
1	$\frac{0,5 \text{ ml}_{(1)}}{0,5 \text{ ml}_{(1)} + 0,5 \text{ ml}_{(2)}} = \frac{0,5 \text{ ml}_{(1)}}{1 \text{ ml}_{(3)}} = 1:2$
2	$\frac{0,5 \text{ ml}_{(1)}}{0,5 \text{ ml}_{(1)} + 0,5 \text{ ml}_{(2)}} = \frac{0,5 \text{ ml}_{(1)}}{1 \text{ ml}_{(3)}} = 1:4$
3	$\frac{1}{2} * \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
4	$\frac{1}{4} * \frac{1}{2} = \frac{1}{8}$
5	$\frac{1}{8} * \frac{1}{2} = \frac{1}{16}$
	$\frac{1}{16} * \frac{1}{2} = \frac{1}{32}$

- (1) Volumen de la solución original a diluir.
- (2) Volumen del agua necesaria para la dilución.
- (3) Volumen final.
- (4) Dilución obtenida.
- (5) Volumen de la solución diluida 1:2 (o anterior).



Medicina
FACULTAD DE MEDICINA

4.8. Propiedades Coligativas

Son las propiedades físicas que presentan las soluciones, y que dependen del número de partículas de soluto en una cantidad de disolvente.

Estas propiedades son características para todas y cada una de las soluciones. Y se sabe que conociendo la variación experimental sufrida por una de ellas se conoce el cambio sufrido en las otras.

Ellas son:

- Disminución de la Presión del Vapor:** la cual es la más importante porque su variación es la que determina a las siguientes.
- Ascenso Ebulloscópico**
- Descenso Crioscópico o Disminución del Punto de Fusión.**
- Osmosis.**

a) **Disminución de la Presión del Vapor (ΔP):** esta propiedad surge del análisis de la relación solvente/soluto de la solución en la que estemos trabajando.

“Es una consecuencia de la disminución de la concentración efectiva del solvente, por la presencia de las partículas del soluto”.

Es decir, el número de partículas del solvente que pueden atravesar la superficie es menor debido a la presencia de partículas de soluto en la superficie de la solución. Lo cual físicamente lo expresamos por medio de la:

Ley de Raoult: la cual explica que:

“La disminución de la presión del vapor de la solución dividida por la presión del vapor del solvente puro, es igual a la concentración molar del soluto por una constante que es propia de cada solvente”

$$P_1 = x_1 \cdot P_1^\circ$$

P_1° : Presión del vapor del solvente puro.

P_1 : Presión del vapor de la solución.

x_1 : fracción molar de solvente.

Si la disolución contiene un solo soluto, $x_1 = 1 - x_2$, donde x_2 es la fracción molar de soluto; la ley de Raoult se puede escribir:

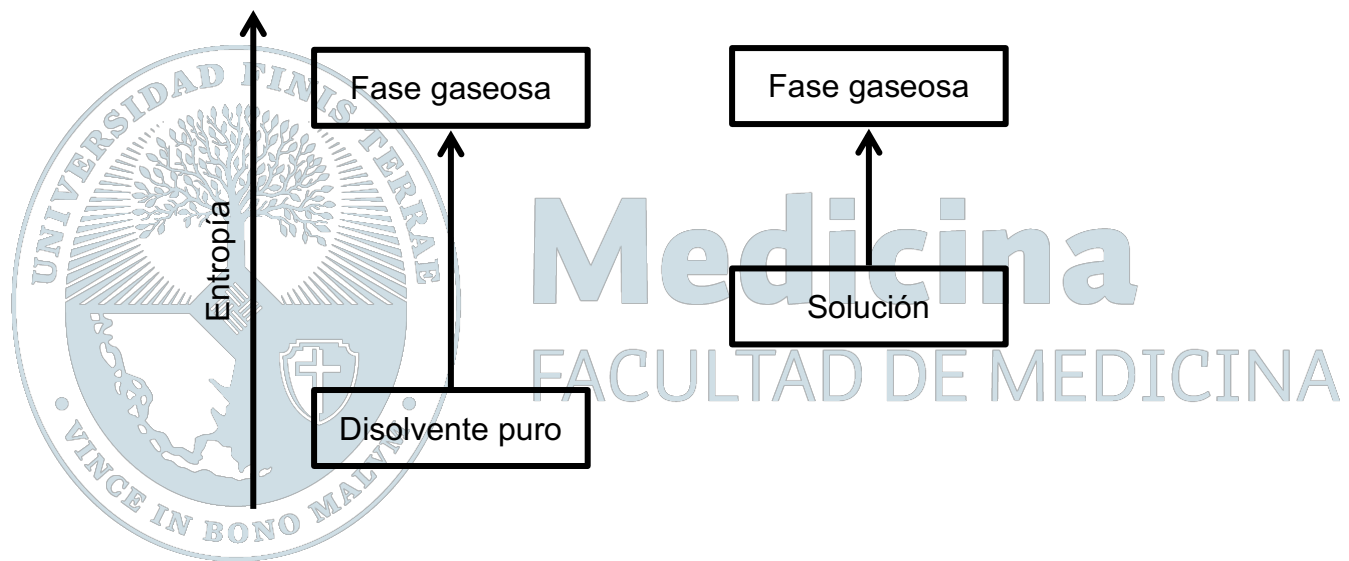
$$P_1 = (1 - x_2) \cdot P_1^\circ$$

o

$$\begin{aligned} P_1 &= P_1^\circ - x_2 P_1^\circ \\ P_1^\circ - P_1 &= \Delta P - x_2 P_1^\circ \end{aligned}$$

De esta manera, la disminución de la presión de vapor, ΔP , es directamente proporcional a la concentración de soluto expresada como fracción molar.

Para entender el fenómeno de disminución de la presión vapor, debemos entender el grado de orden asociado a los estados de la materia. Las moléculas en estado líquido representan un sistema bastante ordenado; es decir, tienen una baja entropía. En fase gaseosa tienen significativamente menos orden por lo que la entropía es alta. Debido a que existe una tendencia natural hacia aumento de la entropía, las moléculas tienen una cierta tendencia a dejar la región de baja entropía y entrar la región de mayor entropía. Esto corresponde a lo que ocurre cuando las moléculas del líquido pasan a la fase gaseosa. Cuando se añade un soluto a un líquido, el orden del líquido es alterado. Por lo tanto, la solución tiene mayor entropía que el líquido puro. Debido a que existe una menor diferencia de entropía entre la solución y la fase gaseosa que la que había entre el líquido puro y ésta fase, hay una tendencia de las moléculas de solvente a dejar la solución y entrar a la fase gaseosa, lo que resulta en una menor presión de vapor ejercida por el disolvente. Esta explicación cualitativa de la presión de vapor bajar se ilustra en la figura siguiente.

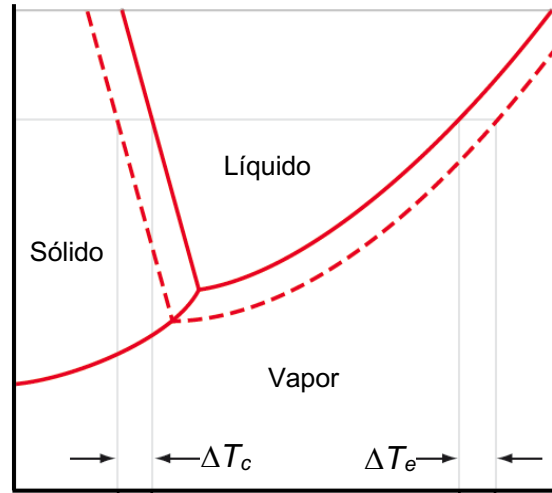


Recordar:

- Esta ley es válida solo para solutos no volátiles.
- La presión del vapor disminuye a medida que aumenta el soluto disuelto.

b) Ascenso Ebulloscópico (ΔT_e): un líquido entra en ebullición cuando su presión de vapor iguala a la presión atmosférica.

Recordemos que el punto de ebullición de una sustancia es la temperatura a la que su presión de vapor es igual a la presión atmosférica. Debido a la presencia de un soluto no volátil se reduce la presión de vapor de una solución, esto también afecta al punto de ebullición de la solución con respecto al punto de ebullición del líquido puro. La figura de la derecha muestra el diagrama de fases de agua y los cambios que ocurren cuando se añade un soluto no volátil a la misma. A cualquier temperatura la presión de vapor sobre una solución es menor que la del líquido puro, por lo que la curva de líquido-vapor para la solución se encuentra por debajo de la del disolvente puro. En consecuencia, la curva de la solución, de línea punteada, a $P=1$ atm presenta una temperatura mayor que el punto de ebullición normal del disolvente puro. Es decir, se necesita de una temperatura más alta para hacer que la presión de vapor del solvente sea igual a la presión atmosférica.



Punto de congelación de la solución, Punto de congelación del agua, Punto de ebullición del agua, Punto de ebullición de la solución

Por eso la introducción de un soluto no volátil al solvente puro disminuye la presión de vapor en una solución, lo que implica tener que administrar una mayor cantidad de calor para que la solución entre en ebullición; es decir, llegar a una atmósfera de presión.

- Un solvente puro necesita menor temperatura para llegar al punto de ebullición, es decir, a una atmósfera de presión; ya que su presión de vapor normal es mayor que la de la solución a igual temperatura; entonces al solvente puro le falta menos para llegar a una atmósfera de presión.
- Una solución necesita mayor temperatura (en relación al solvente puro) para llegar al punto de ebullición, es decir, a una atmósfera de presión. Lo que se debe a que su presión de vapor normal está disminuida por la presencia de soluto.
- Y esa diferencia de temperatura, registrada en el gráfico, es directamente proporcional a la concentración molal del soluto presente y a una constante K_e .

Es importante y más exacto trabajar con la *molalidad*; ya que la misma se independiza de la temperatura que modificaría los volúmenes y lo logra al relacionar directamente los gramos de soluto con los gramos de solvente.

$$T_e - T_e^\circ = \Delta T_e = m \cdot K_e$$

- T_e : temperatura de ebullición de la solución (es la temperatura mayor).
- T_e° : temperatura de ebullición del solvente puro (es la temperatura menor).
- ΔT_e : variación de temperatura que también se puede representar: $T_e = T_e^\circ + \Delta T_e$
- m : concentración molal; a su vez esta concentración molal es posible calcularla reordenando los términos a partir de la ecuación dada: $m = \frac{\Delta T_e}{K_e}$
- K_e : constante ebulloscópica que varía con el solvente utilizado. Por ejemplo, para el agua es de $0,515^\circ\text{C}$.

c) **Descenso Crioscópico (ΔT_c):** La administración de un soluto no volátil a un solvente puro además de convertirlo en una solución y disminuir su presión de vapor, hace que éste se congele a una temperatura inferior en comparación con el solvente puro.

Por ello decimos que las soluciones congelan a temperaturas inferiores a las del solvente puro.

La ley de Raoult: expresa que:

“Es descenso crioscópico es directamente proporcional a la molalidad y a la constante crioscópica del solvente” (con que se esté trabajando). Es decir:

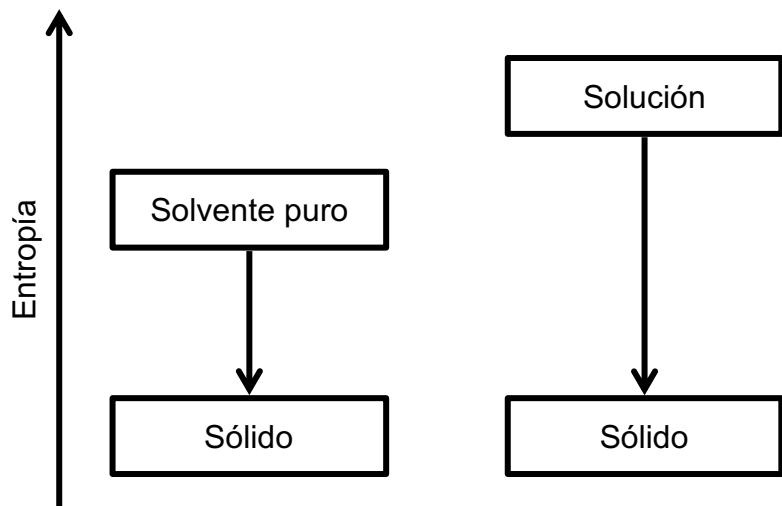
$$T_c^\circ - T_c = \Delta T_c = m \cdot K_c$$

- T_c : temperatura de congelación de la solución (es la temperatura menor)
- T_c° : temperatura de congelación del solvente puro (es la temperatura mayor).
- m : concentración molal .
- K_c : constante crioscópica. Varía con el solvente utilizado y es de 1,86 °C para el agua.
- ΔT_c : variación de temperatura de congelación. $T_c = T_c^\circ - \Delta T_c$

Puntos de congelación.

<ul style="list-style-type: none"> • Solvente: congela a... - Temperaturas mayores con respecto a la solución. - Menor presión del vapor con respecto a la solución. 	<ul style="list-style-type: none"> • Solución: congela a.... - Menor temperatura que el solvente puro. - Mayor presión del vapor que el solvente puro.
--	--

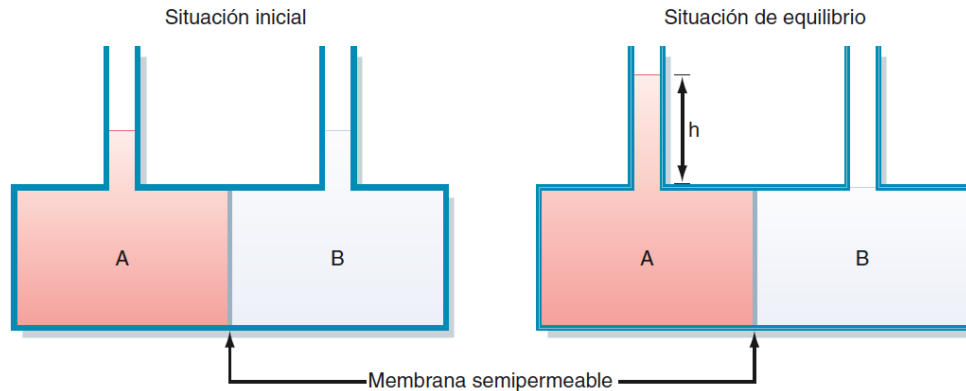
Al igual que el aumento del punto de ebullición, la disminución de la temperatura de congelación puede ser explicada en términos de diferencias de entropía. La congelación implica una transición desde el estado líquido, más desordenado, al estado sólido, más ordenado. Para que esto suceda, debe sacarse energía del sistema. Debido a que una solución tiene un mayor desorden que el disolvente, hay una diferencia más grande de la entropía entre la solución y el sólido que la que hay entre el disolvente y el sólido puro (figura de la derecha). Cuanto más grande diferencia de entropía significa que más energía se debe quitar para que suceda la transición líquido-sólido. Por lo tanto, la solución se congela a una temperatura más baja que a la que lo hace el disolvente puro. La elevación del punto de ebullición se produce sólo cuando el soluto es no volátil. Descenso crioscópico se produce independientemente de la volatilidad del soluto.



Recordar: La crioscopía es más usada en biología porque no destruye el material utilizado, por ejemplo, las proteínas.

d) **Osmosis:** Es el movimiento de moléculas de solvente desde una solución diluida a una más concentrada, es decir, de una que tiene mayor presión de vapor a una que tiene menor presión de vapor.

El desplazamiento del agua a través de la membrana celular se produce por el proceso de **ósmosis**. El movimiento del agua es pasivo y la energía que alimenta este desplazamiento es la diferencia de presión osmótica en la membrana celular. La figura siguiente ilustra el concepto de ósmosis y la medida de la presión osmótica en una solución.



Representación esquemática del desplazamiento osmótico del agua y de la generación de la presión osmótica. Los compartimentos **A** y **B** están separados por una membrana semipermeable (es decir, la membrana es muy permeable al agua, pero es impermeable a los solutos). El compartimento **A** contiene un soluto, mientras que el **B** sólo contiene agua destilada. Con el tiempo, el agua se desplaza por ósmosis del compartimento **B** hacia el **A** (advertencia: este desplazamiento del agua se debe al gradiente de concentración del agua. Dada la presencia de un soluto en el compartimento **A**, la concentración de agua en el mismo es menor que en el **B** y, por esto, el agua atraviesa la membrana semipermeable a favor del gradiente, pasando del compartimento **B** al **A**). Esto aumentará la cantidad de líquido en el compartimento **A** y la reducirá en **B**. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión hidrostática ejercida por la columna de agua (h) interrumpe el desplazamiento de agua de **B** a **A**. Esta presión se opone a la presión osmótica ejercida por las partículas de soluto del compartimento **A**, y su valor es igual a la misma.

La **presión osmótica** está determinada exclusivamente por el número de moléculas presentes en la solución y no depende de factores como el tamaño de las mismas, la masa o su naturaleza química (p. ej., valencia). La presión osmótica (π) se mide en atmósferas (atm) y se calcula mediante la **ley de van't Hoff**, que se formula del siguiente modo:

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

donde:

i = número de partículas dissociables por molécula

C = concentración total de solutos

R = constante de los gases

T = temperatura en Kelvin

En el caso de una molécula que no se ioniza en el agua, como la glucosa o la urea, una solución que contenga 1 mmol/l de estos solutos a 37 °C puede ejercer una presión osmótica de $2,54 \times 10^{-2}$ atm, según el cálculo de la ecuación anterior con los siguientes valores: $i = 1$, $C = 1 \text{ mmol/l} = 0,001 \text{ mol/l}$, $R = 0,082 \text{ atm l/mol K}$, $T = 37^\circ\text{C} + 273 = 310 \text{ K}$.

La presión osmótica también se puede expresar en mmHg, $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$, por lo que el valor de π resulta ser 19,3 mmHg. Otra forma de expresarla es en términos de osmolaridad, por tanto, independientemente del tipo de moléculas, una solución que contenga 1 mmol/l de soluto ejercerá una presión osmótica de 1 mOsm/l.

En el caso de moléculas que se ionizan en solución, la i de la ecuación tendrá un valor distinto de 1. Por ejemplo, una solución de NaCl de 150 mmol/l tiene una osmolaridad de unos 300 mOsm/l porque cada molécula de NaCl se disocia en un ión Na^+ y otro ión Cl^- (es decir, $i = 2$)*. Cuando la disociación de una molécula en sus iones componentes no es completa, i no será un número entero. Por tanto, se puede calcular la osmolaridad de una solución como:

$$\begin{aligned} \text{Osmolaridad} &= \text{concentración} \times \text{número de partículas disociables} \\ \text{mOsm/l} &= \text{mmol/l} \times \text{número de partículas/mol} \end{aligned}$$

Propiedades coligativas de soluciones de electrolitos fuertes.

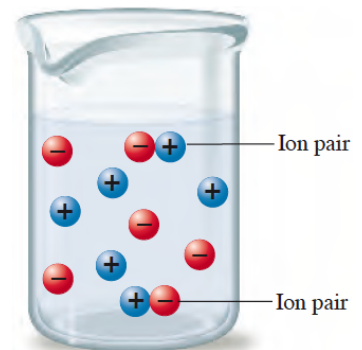
Coefficiente "i" de Van't Hoff:

Es un factor de corrección aplicable a la fórmula de Raoult, cuando ésta trabaja sobre sustancias que se ionicen; ya que éstas presentan una mayor concentración de partículas por lo que las propiedades coligativas se ven notablemente exageradas en comparación con las que no se ionizan.

Este factor lo expresamos como:

$$i = \frac{\text{n}^\circ \text{ de iones} + \text{n}^\circ \text{ de moléculas no disociadas}}{\text{n}^\circ \text{ de moléculas totales}} = \frac{\text{moles de partículas en solución}}{\text{moles de soluto disueltos}}$$

El valor esperado para i puede calcularse, para una sal, señalando el número de iones por unidad de fórmula. Por ejemplo, para el NaCl, es 2; de K_2SO_4 , i es 3; y para $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, es de 5. Estos valores calculados asumen que cuando una sal se disuelve, se disocia completamente en los iones que lo componen. Esta suposición no es siempre correcta. Por ejemplo, la disminución del punto de congelación observada en una solución de NaCl 0,10 m es 1,87 veces más comparada con una solución de glucosa de la misma concentración en lugar de dos veces como sería lo esperable. Es decir, para una solución 0,10 m de NaCl del valor de i observado para es 1,87 en lugar de 2. ¿Por qué? La mejor explicación es por que los iones en solución, con cargas opuestas, tienden a atraerse (véase Fig.).

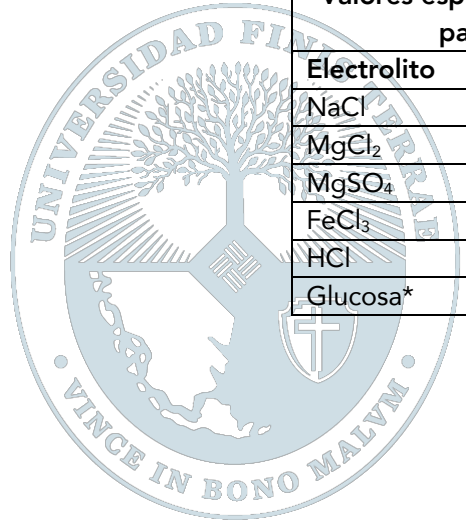


Por tanto, en un momento dado un pequeño porcentaje de los iones sodio y cloruro están enlazados y así se les cuenta como una sola partícula.

En una solución acuosa algunos pocos iones se unen, formando pares iónicos que se comportan como una unidad.

En general, los pares iónicos formados tienen mucha importancia en soluciones concentradas. A medida que la solución se vuelve más diluida, los iones están más separados y menos interacción entre los iones se produce se produce. Por ejemplo, en una solución NaCl 0,0010 m, el valor observado de i es 1,97, que es muy cercano al valor esperado. La formación de partículas por atracción de cargas opuestas se produce en cierta medida en todas las soluciones de electrolitos. Tabla siguiente muestra los valores de i esperados y los observados para una concentración dada de varios electrolitos. Hay que tener en cuenta que la variación de i con respecto al valor esperado tiende a ser mayor cuando los iones tienen más cargas.

Electrolito	i (esperado)	i (observado)
NaCl	2,0	1,9
MgCl ₂	3,0	2,7
MgSO ₄	2,0	1,3
FeCl ₃	4,0	3,4
HCl	2,0	1,9
Glucosa*	1,0	1,0



Medicina
FACULTAD DE MEDICINA

5.- CINÉTICA QUÍMICA.

5.1.- <u>Introducción.</u>	1
5.2.- <u>Velocidad de una reacción química.</u>	2
5.2.1.- Velocidad de una reacción química.	2
5.2.2.- Ecuación cinética de una reacción química. Órdenes de reacción.....	5
5.2.3.- Integración de la ecuación cinética.....	6
5.3.- <u>Mecanismos de reacción.</u>	7
5.4.- <u>Factores que influyen en la velocidad de una reacción.</u>	9
5.5.- <u>Teoría de las reacciones químicas.</u>	10
5.5.1.- Teoría de las colisiones.	10
5.5.2.- Teoría del estado de transición.....	11
5.6.- <u>Catalizadores.</u>	12

5.1.- Introducción.

La Termodinámica, como hemos visto en el tema anterior, nos da dos tipos de información sobre los procesos químicos de gran importancia:

- la variación de energía que se absorbe o se desprende en una reacción química.
- si una reacción química será espontánea o no, es decir, si puede transcurrir o no en unas determinadas condiciones por sí sola.

Sin embargo, la Termodinámica no nos proporciona información sobre la velocidad con la que va a transcurrir un proceso químico. Por ejemplo, la transformación del carbono diamante en carbono grafito es un proceso espontáneo; no obstante, el proceso es tan lento que no se aprecia cambio alguno aunque transcurran siglos.

Por otro lado, también podemos manipular las condiciones en las que va a tener lugar una reacción química para acelerarla o frenarla; por ejemplo, metemos los alimentos en el congelador para retardar el proceso de descomposición.

La cinética Química es la parte de la Química que estudia la velocidad de los procesos químicos y los factores, tanto internos como externos, que en ella pueden influir.

Es evidente la importancia que tiene la velocidad de un proceso físico y/o químico en el campo de la industria, para saber si será económicamente rentable o no; sin embargo, resulta muy difícil predecir entre dos procesos, cuál será el más rápido. Por esa razón, la cinética química es eminentemente experimental y tiene como finalidad encontrar expresiones matemáticas que relacionen la velocidad de una reacción química con los diferentes factores de los que depende como son, fundamentalmente, la concentración de los reactivos y la temperatura.

En este tema, además, abordaremos el estudio de los catalizadores, los distintos tipos que existen, cómo actúan y los efectos que producen sobre la velocidad de las reacciones.

5.2.- Velocidad de una reacción química.

5.2.1.- Velocidad de una reacción.

La velocidad de la reacción sería una expresión de la forma:

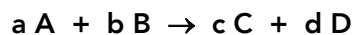
$$v_{media} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad \text{o} \quad v_{media} = \frac{[]_2 - []_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta []}{\Delta t}$$

es decir, se trata de ver la variación del número de moles "n" (o concentración "[]") de una sustancia, que intervenga en la reacción, con respecto al tiempo.

Ahora bien, hay que tener en cuenta dos aspectos:

1. Si la sustancia es un reactivo, su cantidad de moles (o concentración) disminuirá con el tiempo al ir transformándose en productos, por lo que, de acuerdo con la expresión anterior la velocidad será negativa, mientras que si se trata de un producto, a formarse más cantidad conforme transcurre el tiempo la velocidad sería positiva. Para unificar criterios, se prefiere poner a los reactivos un signo negativo delante para que todas las velocidades sean positivas.
2. Si el coeficiente del ajuste de la reacción es alto, significará que, si es un reactivo, desaparecerá muy rápidamente y, si se trata de un producto, se formará con mayor velocidad. Con la finalidad de que independientemente de la sustancia a la que nos refiramos, la velocidad sea la misma en una determinada reacción, se divide por dicho coeficiente estequiométrico.

Por lo tanto, la velocidad de una reacción, "v", es una magnitud positiva que nos permite determinar la variación que experimenta cualquier reactivo o producto con respecto al tiempo. Para la siguiente reacción genérica:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[n_A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[n_B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[n_C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[n_D]}{\Delta t}$$

Si el recipiente en el que transcurre la reacción es de volumen constante, como ocurre en la mayoría de los casos, y las sustancias están uniformemente repartidas en su interior, se divide toda la ecuación por el volumen y obtenemos una expresión similar en función de las concentraciones, tal y como aparece a continuación:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

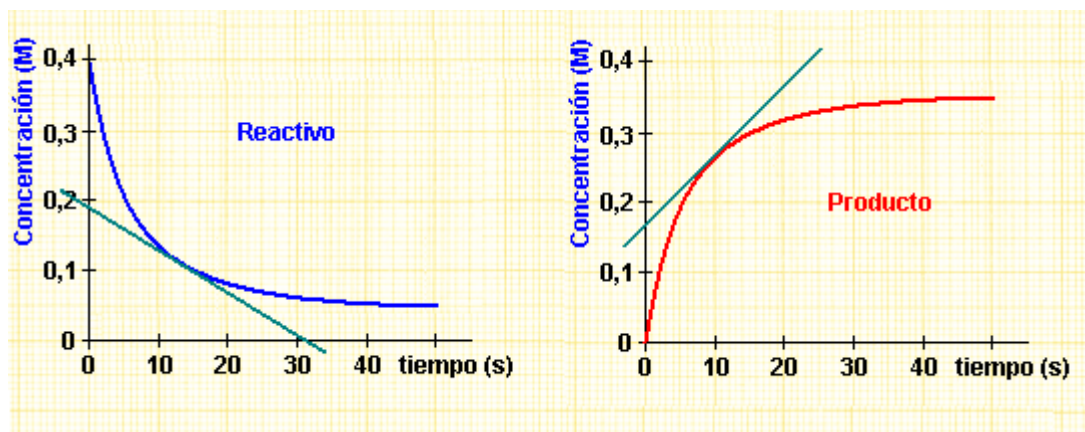
Es así como se define la velocidad, y por lo tanto, su unidad será Molaridad/seg, es decir, mol.L⁻¹.s⁻¹.

Si lo que queremos no es determinar velocidades medias sino instantáneas, no hay más remedio que recurrir al concepto de derivada.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

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

Si se representa gráficamente la variación de la concentración de un reactivo o de un producto en función del tiempo, salen gráficas del siguiente tipo:



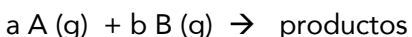
la velocidad de una reacción en un instante viene dada, como hemos visto anteriormente, por la derivada de la concentración de una sustancia que intervenga en la reacción con respecto al tiempo. Como sabrás de cursos anteriores, la derivada de una función es la pendiente de la recta tangente a la curva en un punto dado, por lo que, podemos concluir que:

- Para un reactivo**, se observa que la pendiente de la recta tangente a la curva (es decir, la velocidad) disminuye con el tiempo, por lo que la velocidad es máxima en el instante inicial, cuando la concentración de reactivos es mayor. Cabe resaltar que transcurrido un cierto tiempo la concentración de un reactivo apenas varía con el tiempo, es decir, la velocidad es casi nula.
- Para un producto**, la situación es muy similar con la diferencia de que su concentración es nula inicialmente y va aumentando con el tiempo, pero, de la misma forma que antes, la velocidad es máxima inicialmente y poco a poco va disminuyendo.

En general, la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos, y a medida que estos se consumen, la velocidad de reacción disminuye. Es importante destacar que, en la mayoría de las reacciones, los reactivos no se agotan nunca. Llega un momento en que la concentración de reactivos y productos no varía con el tiempo, a pesar de que la reacción siga transcurriendo. Lo que realmente ocurre es que la velocidad con la que los reactivos desaparecen para formar productos, es la misma con la que los productos reaccionan entre sí para formar de nuevo los reactivos (por eso no se agotan). Cuando esta situación se produce, decimos que se ha alcanzado el equilibrio.

5.2.2.- Ecuación cinética de una reacción química. Órdenes de reacción.

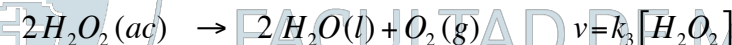
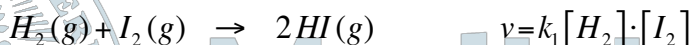
Una ecuación cinemática de una reacción, es una expresión matemática que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de las sustancias que intervienen en el proceso. Por ejemplo, para la reacción:



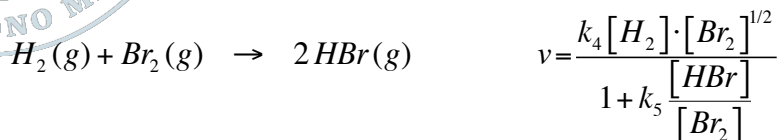
la ecuación cinética toma la siguiente forma:

$$v = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

donde "k" es una constante de velocidad, que depende fundamentalmente de la temperatura, y aparecen las concentraciones molares de los reactivos elevados a unos exponentes positivos (α , β , ...) que reciben el nombre de órdenes parciales de la reacción, que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos (de ajuste) de la reacción. Vamos a verlo con algunos ejemplos concretos para las siguientes reacciones:

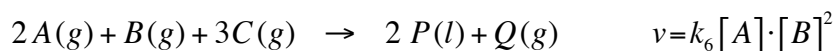


e incluso, hay algunas ecuaciones de velocidad extremadamente complejas como la de la reacción:



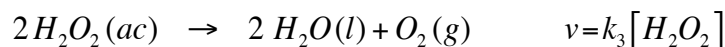
Las ecuaciones de velocidad de cualquier reacción sólo pueden determinarse experimentalmente.

Los órdenes parciales de reacción indican la dependencia de la velocidad respecto a la concentración de cada uno de los reactivos. A la suma de todos ellos se le llama **orden total de la reacción**. Por ejemplo, para la reacción genérica:



es de primer orden con respecto a A, de segundo orden con respecto a B y de orden 0 con respecto a C, y la reacción sigue una cinética de tercer orden (1+2+0), es decir, el orden total de la reacción es 3.

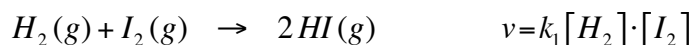
Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden total de la reacción, por ejemplo:



para esta reacción las unidades de la constante serán:

$$k_3 = \frac{v}{[H_2O_2]} \Rightarrow \frac{M/s}{M} = \frac{M}{M \cdot s} = \frac{1}{s} = s^{-1}$$

mientras que para esta otra reacción:

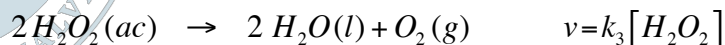


las unidades de la constante serán:

$$k_1 = \frac{v}{[H_2] \cdot [I_2]} \Rightarrow \frac{M/s}{M^2} = \frac{M}{M^2 \cdot s} = \frac{1}{M \cdot s} = M^{-1} \cdot s^{-1} = mol^{-1}L \cdot s^{-1}$$

5.2.3.-Ecuación integrada de la velocidad.

Si queremos conocer cómo varía la concentración de una sustancia con respecto a tiempo, no tenemos más remedio que integrar la ecuación de velocidad de dicha reacción. Por ejemplo:



por lo tanto, se cumplirá que:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_3 \cdot [H_2O_2]$$

que despejando, tenemos:

$$\frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = -2 \cdot k_3 \cdot dt$$

que integrando resulta:

$$\ln[H_2O_2] = -2 \cdot k_3 \cdot t + C$$

por lo que:

$$[H_2O_2] = e^{-2k_3t} + C$$

Si la ecuación de velocidad es de primer orden, su integración es relativamente sencilla, como acabamos de ver, pero si es de orden superior, los cálculos pueden ser bastante más complejos.

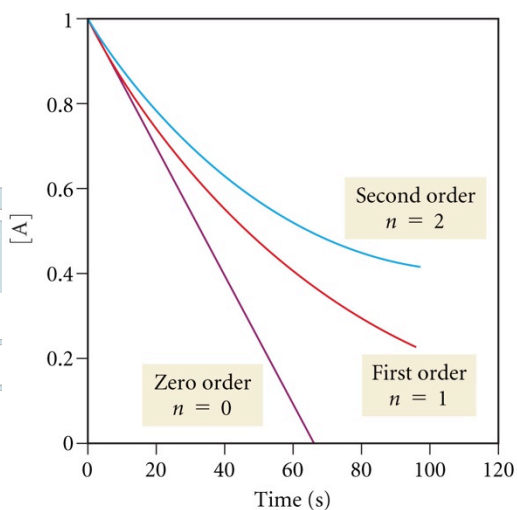
En general, para una ecuación de velocidad de primer orden, la ecuación que resulta de su integración tiene la forma:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

como podemos observar, en estos casos de reacciones de primer orden, la concentración de un reactivo, decae con el tiempo de forma exponencial a partir de una concentración inicial.

Se puede comprobar fácilmente que, si la reacción es de orden cero, la variación de la concentración con el tiempo es lineal y si es de orden superior a uno, la integración nos lleva a otro tipo de expresiones distintas, pero a medida que el orden sea mayor, la concentración de reactivos disminuirá más rápidamente como se puede deducir de la ecuación de velocidad de la reacción, tal y como se puede apreciar en la siguiente gráfica:

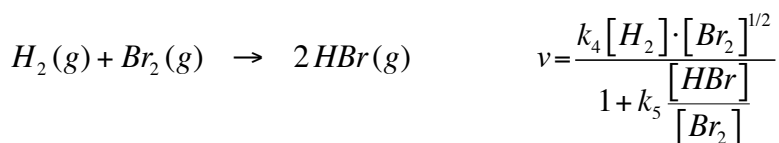
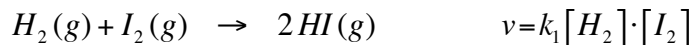
Reactant Concentration versus Time



5.3.- Mecanismos de reacción.

Una ecuación química ajustada, suele ser un proceso global de una combinación lineal de los múltiples procesos que tienen lugar. La velocidad de una reacción química dependerá, por tanto de la velocidad de ese conjunto de pasos intermedios existentes hasta obtener los productos de la reacción, es decir, si una determinada reacción tiene 4 procesos intermedios de los que tres son muy rápidos y uno de ellos es lento, la velocidad global de la reacción será baja.

Este es el motivo por lo que dos reacciones aparentemente similares tengan ecuaciones de velocidad completamente diferentes:

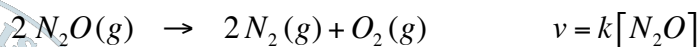


Se denomina **mecanismo de la reacción** a la secuencia de pasos intermedios simples que corresponden al avance de la reacción química a escala molecular, mientras que la ecuación química sólo indica los estados inicial y final. Si comparamos una reacción química con una vuelta ciclista por etapas, el mecanismo de la reacción nos daría información detallada de cada una de las etapas mientras que la ecuación química sólo nos indicaría desde dónde se parte en la primera etapa y a dónde se llega en la última.

Cada paso intermedio del mecanismo de la reacción se denomina **etapa o reacción elemental**, por el hecho de que cada etapa debe ser tan simple que no se puede simplificar más, es decir, cada etapa está indicando exactamente que especies están interaccionando entre sí a escala molecular.

A diferencia de lo que ocurre en la ecuación de velocidad global de la reacción, en la ecuación de velocidad de cada etapa, los ordenes parciales sí que coinciden con los coeficientes estequiométricos de las especies que intervienen en dicha etapa.

Vamos a estudiar el mecanismo de la reacción de primer orden:



Dicha reacción no puede tener lugar en una sola etapa ya que, si fuese así, tendría que ser de segundo orden y no lo es, por lo tanto, debe ser algo más compleja. En realidad, esta reacción global tiene lugar en dos etapas más simples (observa que los órdenes de reacción de cada una de las etapas sí coinciden con los coeficientes estequiométricos):

Reacción elemental 1:



Reacción elemental 2:



La primera etapa es muy lenta y por lo tanto limita la velocidad de la reacción ya que la segunda es bastante más rápida, ($k_2 > k_1$), por lo que la velocidad de la etapa 1 coincide con la velocidad global de la reacción. Hay mecanismos de reacción mucho más complejos que incluso tienen etapas que transcurren simultáneamente (en paralelo), por lo que la deducción de la ecuación cinemática de la reacción nada más que se puede obtener por vía experimental.

Si sumamos las dos etapas elementales, nos da la ecuación química global, pero en las etapas suelen aparecer algunas especies nuevas que no son ni reactivos ni productos (como el átomo de O generado en la etapa elemental 1 y consumido en la 2). Se llaman **intermedios de reacción** y son especies altamente reactivas que inmediatamente después de su formación en alguna de las etapas posteriores, siendo por tanto su vida muy breve.

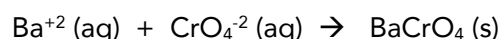
Al número total de especies (moléculas, átomos, iones, ...) que intervienen como reactivos en cada una de las etapas elementales chocando entre sí o con las paredes del recipiente, se le llama **molecularidad**. Siguiendo con el ejemplo anterior, la etapa 1 es unimolecular y la etapa 2 es bimolecular.

Existen etapas trimoleculares, pero se descartan las tetramoleculares debido a que es bastante improbable que cuatro o más especies interaccionen entre sí simultáneamente.

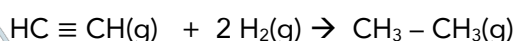
5.4.- Factores que influyen en la velocidad de una reacción.

Además de la concentración de los reactivos, como ya hemos visto anteriormente, hay otros factores que también influyen en la velocidad de una reacción y todos ellos quedan reflejados en el valor de la constante cinética. A continuación, pasamos a detallar las más relevantes:

a) De la naturaleza química del proceso: Es, después de la concentración, el factor que más influye a la velocidad de la reacción. Normalmente, aquellas reacciones que no implican una reestructuración de los enlaces suelen ser más rápidas, mientras que las que requieren la ruptura y/o formación de nuevos enlaces suelen ser más lentas, especialmente si hay enlaces covalentes múltiples que romper, por ejemplo:



es una reacción rápida ya que no requiere ninguna ruptura ni formación de nuevos enlaces, simplemente tiene lugar una atracción electrostática entre iones para formar un cristal iónico de cromato de bario, mientras que la reacción:



es muy lenta porque en su mecanismo de reacción, hay etapas en las que se tiene que romper un triple enlace $\text{C} \equiv \text{C}$ y 2 enlaces $\text{H} - \text{H}$, a la vez que se tienen que formar 4 enlaces $\text{C} - \text{H}$.

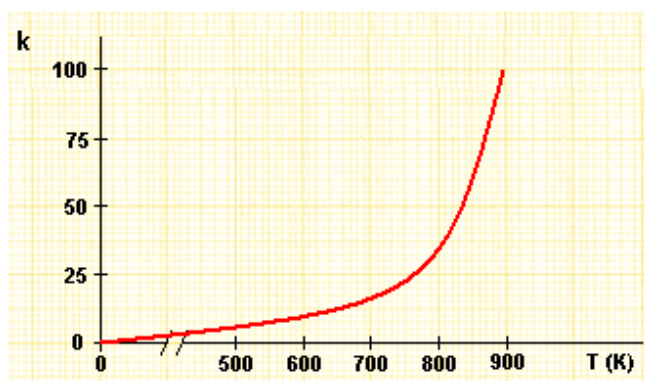
b) Del estado físico de los reactivos: En la medida en que los reactivos estén en estados físicos que favorezcan su mezcla, la velocidad de reacción será mayor. Suelen ser más rápidas aquellas reacciones en las que los reactivos son gases, las que los reactivos están disueltos suelen tener velocidades moderadas mientras que si interviene un sólido la velocidad suele disminuir bastante, por eso, es importante que los sólidos estén lo más triturados o pulverizados posible, con la finalidad de aumentar la superficie de contacto entre las sustancias reaccionantes.

c) De la temperatura: Salvo raras excepciones, la velocidad de una reacción aumenta bastante cuando subimos la temperatura, debido a que aumentamos la energía cinética de las especies que reaccionan y por lo tanto la frecuencia de colisiones entre ellas para poder interactuar.

En 1889, Svante August. Arrhenius demostró que la constante cinética tiene una dependencia exponencial con la Temperatura, de acuerdo con la expresión:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

donde A es constante para cada reacción química, R la constante de los gases perfectos, T la temperatura en la escala Kelvin (absoluta) y E_a es la llamada **energía de activación** que es la energía mínima que deben tener las sustancias reaccionantes que chocan, para que su interacción sea eficaz y haya reacción.



d) De la presencia de catalizadores e inhibidores: Un catalizador es una sustancia que se caracteriza por aumentar la velocidad de la reacción y recuperarse al final del proceso sin haber sufrido ningún cambio químico, por lo que nunca aparecerá en la ecuación global de la reacción, aunque si en alguna o varias de las etapas elementales del mecanismo de la reacción.

Los inhibidores son, por el contrario, sustancias que disminuyen la velocidad de la reacción. Los inhibidores suelen actuar en las primeras etapas del mecanismo de la reacción bloqueando algunos intermedios de la reacción lo que hace que el proceso no pueda avanzar con la velocidad habitual.

5.5. Teoría de las reacciones químicas.

No existe una correspondencia entre la espontaneidad de una reacción y su velocidad. Existen reacciones muy espontáneas ($\Delta G \lll 0$) y que sin embargo son muy lentas o, al contrario, reacciones poco favorables, termodinámicamente hablando, que cuando se producen son muy rápidas.

En general, no es posible determinar teóricamente las constantes cinéticas o las ecuaciones de velocidad de una reacción, por lo que deben ser obtenidas experimentalmente. Sin embargo, sí existen teorías que permiten explicar algunos aspectos importantes, como la relación que existe entre la temperatura y la constante cinética, entre otras. Vamos a exponer las dos más importantes.

5.5.1. Teoría de colisiones.

Se basa en la idea de que para que una reacción pueda tener lugar, las moléculas de las sustancias deben chocar previamente entre sí, y por lo tanto:

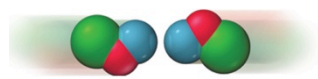
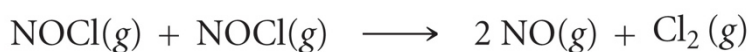
“La velocidad de una reacción es proporcional al número de colisiones producidas por unidad de tiempo entre las moléculas de los reactivos.”

De acuerdo con esta teoría, cualquier factor que haga aumentar la frecuencia con la que tienen lugar dichas colisiones, deberá aumentar la velocidad de la reacción (o lo que es lo mismo, su constante cinética).

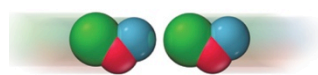
Sin embargo, no todas las colisiones que tienen lugar entre las moléculas de los reactivos van a dar lugar a productos, ya que no todas las colisiones son efectivas. Si así fuera, las reacciones entre sustancias líquidas o disueltas serían muy rápidas, ya que en estos estados, el número de choques es muy grande (entorno a 10^{30} por segundo), y en la práctica, muy pocas reacciones tienen lugar a altas velocidades. La mayoría son relativamente lentas debido a que muchas de las colisiones producidas no son efectivas y no se traducen en la formación de productos.

Para que las colisiones sean efectivas hay dos aspectos importantes que deben cumplirse:

- a) las moléculas, átomos, iones, ... de las especies reaccionantes deben tener una energía mínima necesaria (**energía de activación**), dado casi todas las reacciones implican una ruptura de enlaces que requieren un aporte energético.
- b) La **orientación** relativa de las especies que colisionan debe ser la adecuada para que la interacción sea efectiva.



Ineffective collision



Ineffective collision



Effective collision

-Por no alcanzar la energía suficiente (**Energía de activación**).

- Por no tener la **orientación** adecuada

5.5.2.- Teoría del estado de transición.

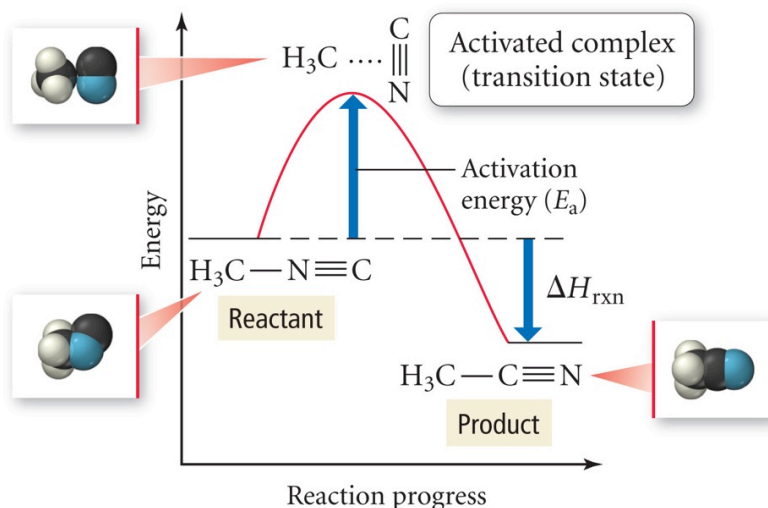
En esta teoría no se hace un estudio del movimiento de las partículas, sino de los cambios energéticos del sistema donde se realiza la reacción. La hipótesis postula la existencia de una especie llamada **complejo activado** que posee una estructura química entre los reactivos y los productos, en la cual se han debilitado los antiguos enlaces y se han empezado a formar los nuevos.

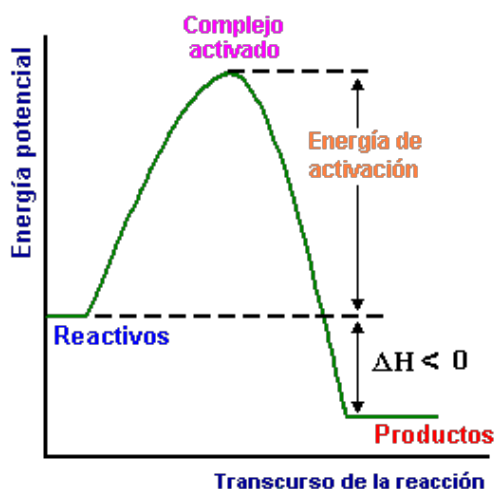
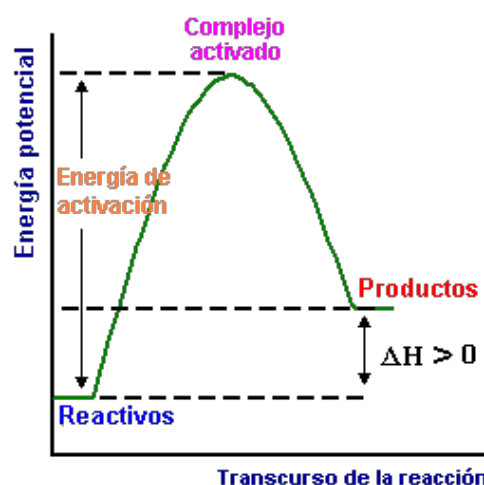
El complejo activado es muy inestable por su elevada energía y se descompone de forma casi instantánea en los productos de la reacción.

La región próxima al máximo de energía se llama **estado de transición** y la diferencia de energía entre el complejo activado y los reactivos es la **energía de activación**.

Si la energía de activación es pequeña, muchas moléculas alcanzarán el estado de transición y la reacción será rápida.

Por otro lado, si el estado energético de los reactivos es mayor que el de los productos, la reacción será exotérmica y, por el contrario, si el estado energético de los reactivos es menor que el de los productos, la reacción será endotérmica.



**Reacción exotérmica****Reacción endotérmica**

Si aumentamos la temperatura, aumentamos la energía de los reactivos y por lo tanto, más moléculas podrán alcanzar la energía del complejo activado y por lo tanto, mayor será la velocidad de la reacción.

5.6.- Catalizadores.

Una de las formas más simples de aumentar la velocidad de una reacción consiste en aumentar la temperatura, pero en algunas ocasiones no es aconsejable o bien porque disminuye el rendimiento de la reacción o bien porque los reactivos se descomponen formando otros productos no deseados. Hay otro proceso alternativo para aumentar la velocidad de la reacción sin alterar la temperatura y consiste en introducir en el medio una sustancia, llamada **catalizador**, que consiga el mismo efecto. También existen otras sustancias llamadas **inhibidores** que consiguen el efecto contrario, ralentizar la reacción.

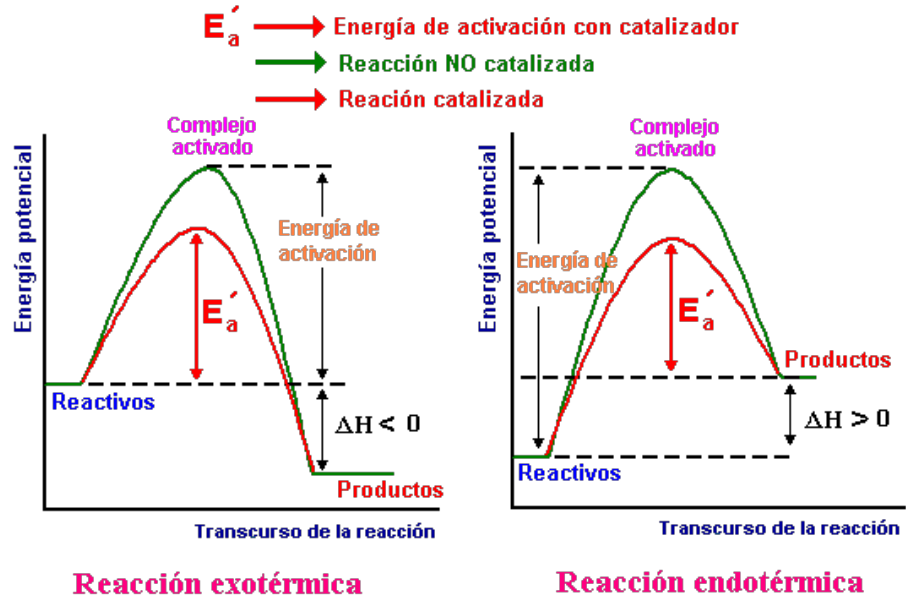
Un catalizador puede definirse como **una sustancia capaz de hacer que un sistema químico alcance más rápidamente su estado de equilibrio, sin alterar las propiedades de dicho equilibrio ni consumirse durante el proceso.**

Los catalizadores deben tener las siguientes características:

- No debe ser ni reactivo ni producto**, por lo tanto, no aparecerá en la ecuación global de la reacción química.
- Son eficaces incluso si existe en muy pequeñas cantidades** en el sistema químico.
- Se recupera al final del proceso** en el mismo estado en el que se ha introducido, es decir, que podría volver a utilizarse de nuevo.
- No altera las variables termodinámicas del proceso**, porque el catalizador ni aporta ni consume energía del sistema; no cambia ni ΔH ni ΔG ni ΔS de la reacción.
- Un proceso que no sea espontáneo no será favorecido** por la presencia de un catalizador.
- Acelera por igual la reacción directa e inversa.** El catalizador conduce la reacción más rápidamente al estado de equilibrio por ambos sentidos.
- En general, **los catalizadores son específicos**, es decir, aceleran sólo una reacción concreta y no el resto.

Un catalizador actúa sobre los estados intermedios del mecanismo de la reacción disminuyendo la energía de activación, tanto la directa como la inversa, tal y como se muestra en la figura.

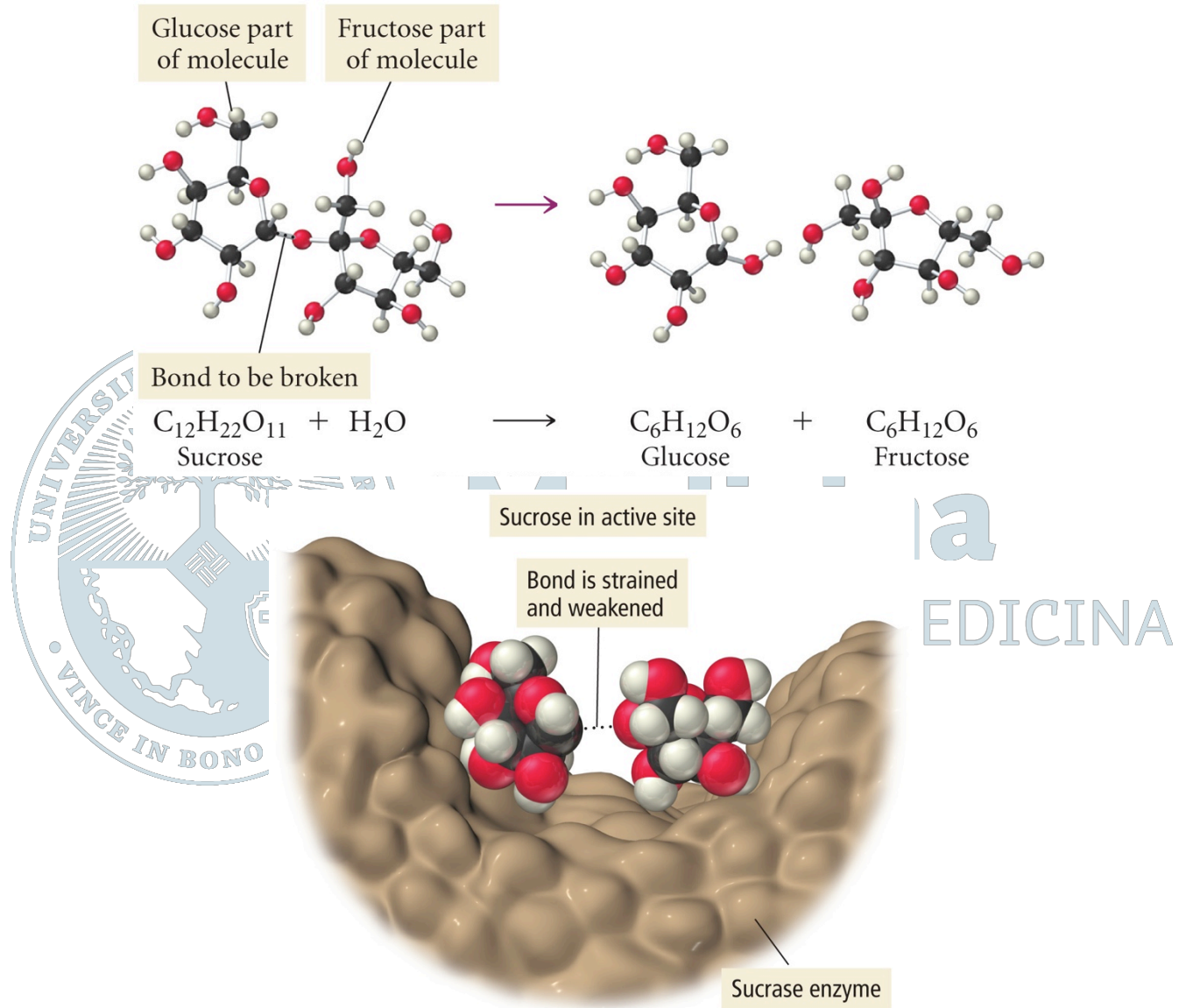
Por su parte, un inhibidor, lo que hace es aumentar la energía de activación, haciendo de esa manera que la velocidad de la reacción disminuya.



Hay varios tipos de procesos de catálisis:

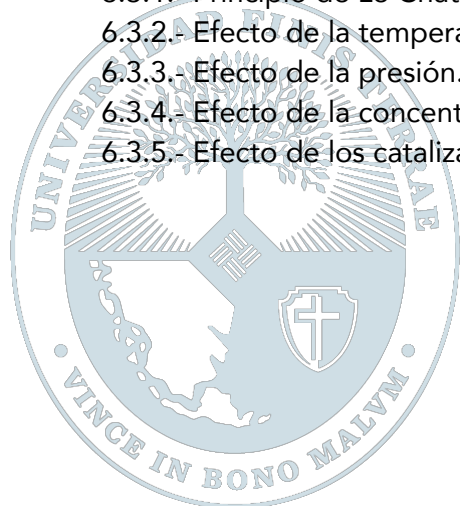
- a) **Catálisis homogénea:** En este caso, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos. Puede ser en fase gaseosa o en fase líquida, pero en cualquier caso es poco utilizada a nivel industrial, sin embargo, adquieren gran importancia en los estudios de los problemas medioambientales de la atmósfera. Por ejemplo, la reacción de destrucción del ozono (gas) es catalizada por la presencia de átomos de cloro o flúor (también gaseosos) procedentes fundamentalmente de los CFC (sustancias utilizadas en los propelentes de aerosoles y en los aparatos de refrigeración).
- b) **Catálisis heterogénea:** el catalizador se encuentra en una fase distinta a la que están los reactivos. Se utiliza mucho en procesos industriales y su mecanismo más común está basado en la **adsorción** de las moléculas reaccionantes (generalmente gases) en la superficie del catalizador (generalmente sólido). Algunos ejemplos son:
- c) **Catálisis enzimática:** Casi todos los procesos bioquímicos necesitan ser catalizados porque deben tener lugar a 37 °C, que es una temperatura relativamente baja. Las sustancias que catalizan las reacciones bioquímicas se llaman enzimas y son proteínas de elevada masa molecular. La catálisis enzimática presenta dos características diferenciadoras:
 1. Su eficacia es muy superior a cualquier otro tipo de catalizadores artificiales utilizados hasta la fecha.
 2. Son muy específicos, cada enzima, por lo general, sólo cataliza una reacción muy concreta.

En la catálisis enzimática, el reactivo o sustrato encaja perfectamente en un punto específico de la molécula del enzima, manteniéndose en esta posición por fuerzas intermoleculares. Después de esta adsorción, la configuración de la enzima puede debilitar el enlace clave del sustrato aumentando así la velocidad de la reacción, por ejemplo, la hidrólisis de la sacarosa



6.- EL EQUILIBRIO QUÍMICO

6.1.- <u>Reacciones químicas reversibles y equilibrio.</u>	2
6.2.- <u>Las constantes de equilibrio.</u>	3
6.2.1.- Ley de acción de masas.		3
6.2.2.- Equilibrios de sistemas heterogéneos.		4
6.2.3.- Magnitud de las constantes de equilibrio.		4
6.2.4.- Dirección de una reacción.		5
6.3.- <u>Factores que influyen en el desplazamiento del equilibrio.</u>	6
6.3.1.- Principio de Le Chatelier.		6
6.3.2.- Efecto de la temperatura.....		7
6.3.3.- Efecto de la presión.....		8
6.3.4.- Efecto de la concentración.....		8
6.3.5.- Efecto de los catalizadores.....		8

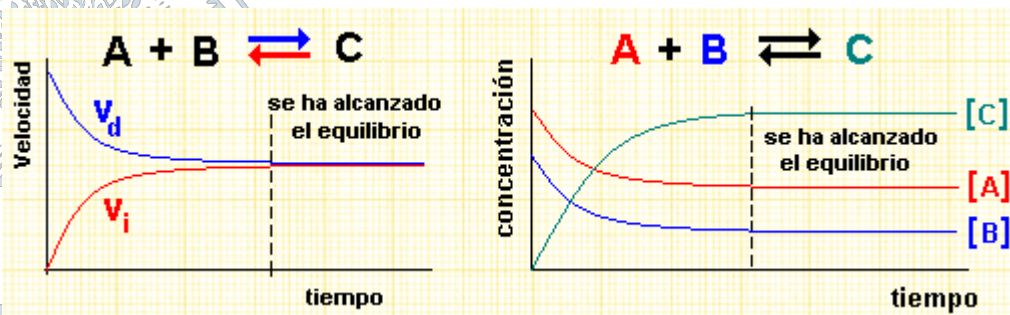


Medicina
FACULTAD DE MEDICINA

6.1.- Reacciones químicas reversibles y equilibrio.

Hasta ahora hemos estudiado las reacciones como si fueran totalmente desplazadas hacia la derecha, considerando que uno de los reactivos se agota al final (reactivo limitante); sin embargo, en la realidad, muy pocas reacciones se comportan de esta manera. Lo más habitual es que el proceso directo no llegue a completarse, porque el proceso inverso, conforme se vaya formando más cantidad de productos va adquiriendo más relevancia, reaccionando entre sí para volver a dar los reactivos.

Inicialmente la velocidad del proceso directo es máxima, pero a medida que la concentración de reactivos va disminuyendo, también lo hace su velocidad, sin embargo, la velocidad del proceso inverso (inicialmente nula si no hay productos), va creciendo conforme la concentración de productos va aumentando. Llega un momento en el que las velocidades del proceso directo y la del proceso inverso se igualan, es decir, con la misma velocidad que los reactivos desaparecen para formar productos, los productos reaccionan entre ellos para volver a dar los reactivos, y entonces, aunque la reacción se sigue produciendo, no se observan cambios globales. Al final se obtiene una mezcla de reactivos y productos en unas concentraciones molares constantes. Decimos entonces que la reacción ha alcanzado el equilibrio químico ($\Delta G = 0$).



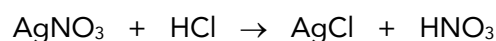
El estudio de estas reacciones reversibles (en las que tanto los procesos directo e inverso tienen lugar) y del estado de equilibrio que alcanzan, nos ha permitido determinar las concentraciones de todas las sustancias presentes en dicho equilibrio y los factores que favorecen el desplazamiento del equilibrio en el sentido que nos interesa.

Este tipo de procesos reversibles se representan con una doble flecha (\rightleftharpoons), por ejemplo:



Debemos insistir en el aspecto importante: las reacciones directa e inversa continúan produciéndose incluso después de alcanzarse el equilibrio químico. Se trata de un equilibrio dinámico.

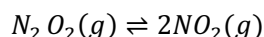
Existen reacciones irreversibles en las que es casi imposible detectar el equilibrio ya que las cantidades de reactivos al final del proceso son prácticamente insignificantes, por ejemplo:



6.2.- Las constantes de equilibrio.

6.2.1.- La ley de acción de masas.

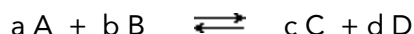
La idea fundamental sobre las constantes de equilibrio puede deducirse con los datos de la siguiente tabla referidos al equilibrio del proceso de descomposición del tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) en dióxido de nitrógeno (NO_2) según la siguiente ecuación química:



vamos a establecer varias veces este equilibrio a la misma temperatura, pero con distintas concentraciones iniciales tanto de reactivos como de compuestos y medir las concentraciones de las dos especies cuando se alcance el equilibrio. Los datos que se obtienen son:

Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
$[N_2O_4]_o$	$[NO_2]_o$	$[N_2O_4]_{eq}$	$[NO_2]_{eq}$	
0,670	0,000	0,643	0,055	$4,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
0,446	0,000	4,650,424	0,044	$4,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
0,500	0,030	0,491	0,048	$4,61 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
0,600	0,040	0,594	0,052	$4,60 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Se observa que, si la temperatura no cambia, independientemente de las concentraciones iniciales de las especies que intervienen en la reacción, el valor de la constante de equilibrio es el mismo. Por otro lado, comprobamos que los exponentes a los que están elevadas las concentraciones, coinciden con sus coeficientes estequiométricos. En general, como ya hemos visto antes, para una reacción general del tipo:



se debe cumplir que:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{o} \quad K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Esta expresión matemática se conoce como la **ley de acción de masas**. El valor de K_c (o K_p) es independiente de las concentraciones iniciales de reactivos y productos y **sólo depende de la temperatura**. Si la temperatura cambia, también lo hará el valor de la constante de equilibrio.

La ley de acción de masas (o también llamada del equilibrio químico) sólo se cumple para disoluciones diluidas o para gases a bajas presiones. Si en las reacciones intervienen sustancias con altas concentraciones o gases a presiones altas, las cantidades de sustancia deben multiplicarse por unos factores correctores denominados coeficientes de actividad.

6.2.2.- Equilibrios de sistemas heterogéneos.

Los equilibrios heterogéneos son los que tienen lugar con más de una fase, por ejemplo:



Aplicando la ley de acción de masas a dicho equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

se puede aumentar la concentración de dióxido de carbono con sólo añadir un poco más de cantidad de carbonato sódico en el recipiente de volumen constante (por lo que aumentará la presión), pero al añadir más cantidad de sólido, también aumentará su volumen por lo cual su concentración prácticamente permanece constante a lo largo de todo el equilibrio. De forma general, la concentración molar de cualquier sustancia pura sólida o líquida permanece constante, por ello, se incluyen en las constantes de equilibrio. En el ejemplo anterior, la constante de equilibrio sería:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

lo mismo ocurre para K_p :

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

y como $\Delta n = 1$ (sólo se cuentan los compuestos gaseosos):

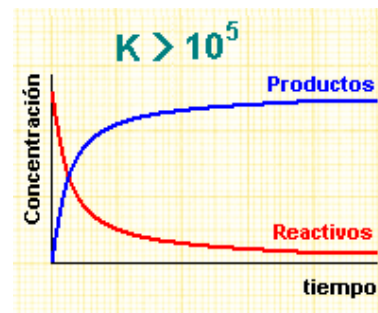
$$K_p = K_c \cdot (RT)$$

Como conclusión, debemos decir que **en la expresión de la constante de equilibrio, no se incluyen ni los sólidos ni los líquidos puros.**

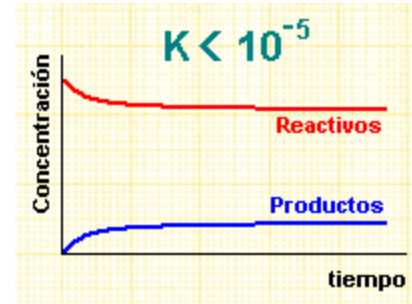
6.2.3.- Magnitud de la constante de equilibrio.

Las constantes de equilibrio se pueden utilizar como medida orientativa del avance de una reacción, es decir, en qué medida los reactivos se van a transformar en productos. Vamos a analizar tres casos posibles:

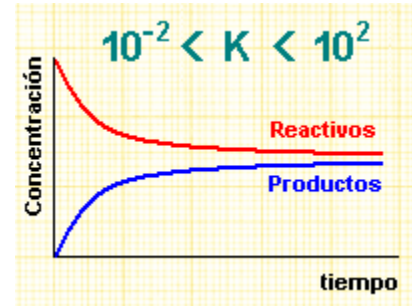
- Si K es muy grande, del orden de $(10)^5$ o mayor, cuando se alcance el equilibrio, a partir de los reactivos iniciales, se habrá producido una conversión casi completa de los reactivos en los productos de la reacción.



- b) Si K es muy pequeña, del orden de $(10)^{-5}$ o menor, cuando se alcance el equilibrio, únicamente se habrán transformado en productos una fracción muy pequeña de los reactivos presentes inicialmente.



- c) Para valores de la constante de equilibrio K comprendidos entre estos extremos, especialmente si $0,01 < K < 100$, los reactivos y los productos se encontrarán en el equilibrio en proporciones comparables, aunque esto depende en gran medida de la estequiometría de la reacción.



Hay que insistir en que, la constante de equilibrio nos da una idea de la extensión de la reacción, hasta donde avanza, pero no nos informa en absoluto acerca de su velocidad, es decir, lo rápido que se produce. Puede que una reacción que tenga una constante muy alta, que esté muy desplazada hacia la derecha, tarde un año en alcanzar el equilibrio transformando la práctica totalidad de sus reactivos en productos.

6.2.4.- Dirección de una reacción.

Si en un proceso químico, inicialmente solo tenemos reactivos, estaremos seguros de que el equilibrio se alcanzará desplazándose hacia la derecha, es decir, hacia la formación de productos, ya que la reacción inversa, inicialmente no se podrá dar. Si por el contrario, inicialmente sólo tenemos productos, la reacción tendrá que desplazarse hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio, es decir, los productos reaccionarán para dar los reactivos. Pero, ¿qué ocurre si inicialmente tenemos tanto reactivos como productos?, ¿hacia dónde se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio?.

Hay una forma de averiguarlo muy fácilmente, y es calculando una magnitud denominada **cuociente de reacción Q** que es la misma expresión que la constante de equilibrio pero donde las concentraciones no son las de equilibrio. Una vez determinada, sólo tenemos que comparar su valor con el de la constante de equilibrio, y pueden darse tres situaciones:

- si $Q < K$, la relación entre los productos y reactivos debe aumentar, por lo que el equilibrio deberá desplazarse hacia el lado de los productos, es decir, hacia la derecha.
- Si $Q > K$, la relación entre productos y reactivos debe disminuir, por lo que equilibrio deberá desplazarse hacia el lado de los reactivos, es decir, hacia la izquierda.
- Si $Q = K$, el sistema está en equilibrio, por lo que las concentraciones de productos y reactivos ya no se modificarán si no cambian las condiciones de operación.

Vamos a verlo con un ejemplo: Supongamos en un recipiente cerrado de medio litro de capacidad, tenemos una mezcla gaseosa de 1 moles de hidrógeno, 1 moles de yodo y 0,5 moles de yoduro de hidrógeno a 300 ° C. La ecuación química del proceso será la siguiente:



cuya constante de equilibrio a dicha temperatura toma el valor de $K = 52$.

Para averiguar el sentido en el que se desplazará la reacción, en primer lugar calcularemos las concentraciones de todas las especies y posteriormente el cociente de reacción:

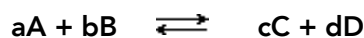
$$\left. \begin{aligned} [I_2] &= \frac{n}{V} = \frac{1}{0,5} = 2 M \\ [H_2] &= \frac{n}{V} = \frac{1}{0,5} = 2 M \\ [HI] &= \frac{n}{V} = \frac{0,5}{0,5} = 1 M \end{aligned} \right\} \rightarrow Q_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} = \frac{1^2}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4} = 0,25$$

El cociente de reacción toma el valor de 0,25, menor que el valor de la constante de equilibrio a la temperatura de operación que es de 52. Cuando se alcance el equilibrio el cociente de reacción debe valer lo mismo que la constante de equilibrio, por lo que como inicialmente es inferior, deberá aumentar. Para que una fracción aumente, debe hacerlo su numerador y disminuir el denominador, por lo que tendrá que aumentar la concentración de yoduro de hidrógeno y disminuir la de yodo e hidrógeno, por lo que el equilibrio se desplazará hacia la formación de productos, es decir, hacia la derecha. Estamos, por tanto, en condiciones de afirmar que, cuando se alcance el equilibrio habrá más cantidad de yoduro de hidrógeno de la que había inicialmente.

6.3.- Factores que influyen en el desplazamiento del equilibrio.

6.3.1.- Principio de Le Chatelier.

Dada la reacción:



si una vez alcanzado el equilibrio modificamos alguna de las variables que en él influyen como la presión, la temperatura, la concentración de productos y reactivos, etc., el sistema evolucionará hacia otro estado de equilibrio tendiendo a reducir el efecto de esta acción. Esto es lo que dice el **principio de Le Chatelier**.

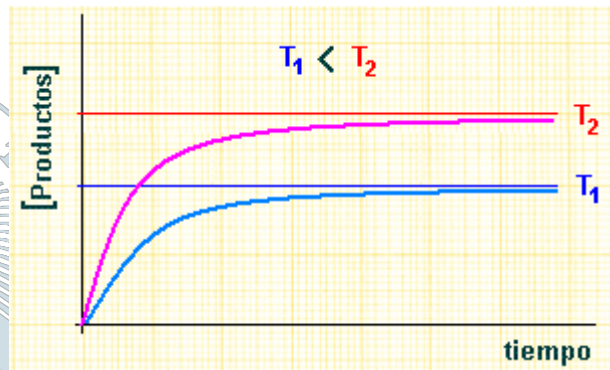
Vamos a ver cómo se modifica el equilibrio por efecto de la temperatura, presión, concentración y catalizadores.

6.3.2.- Efecto de la Temperatura.

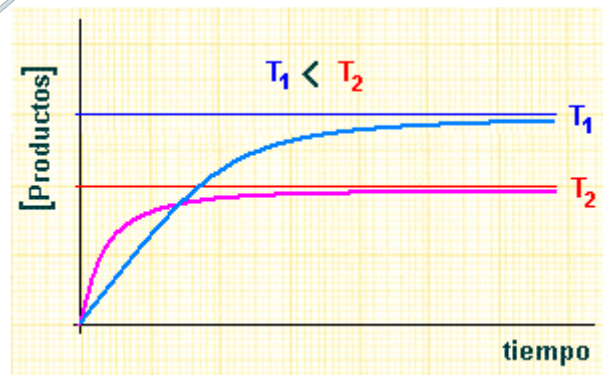
Si la reacción es endotérmica (necesita calor), al aumentar la temperatura se favorecerá que el equilibrio se desplace hacia la derecha (formación de productos), para así reducir la perturbación que hemos provocado disminuyendo la temperatura (ya que la reacción absorbe calor); y por el contrario, si la reacción es exotérmica se favorecerá que el equilibrio se desplace hacia la formación de reactivos (hacia la izquierda), es decir, disminuirá la concentración de los productos.

Si representamos a dos temperaturas distintas las curvas que dan la concentración de productos en función del tiempo:

- Para una reacción endotérmica ($T_2 > T_1$):



- Para una reacción exotérmica ($T_2 > T_1$):

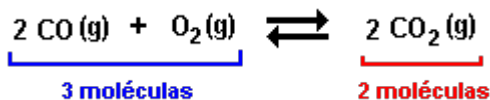


Hay que señalar que, en el caso de una reacción exotérmica, la concentración de productos alcanzada en el equilibrio es menor si se aumenta la temperatura como ya hemos indicado, pero la velocidad de reacción aumenta.

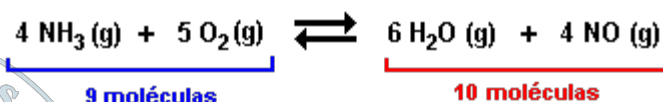
6.3.3.- Efecto de la Presión.

Sólo afecta a aquellas reacciones en las que intervienen gases. Al aumentar la presión el equilibrio se desplaza en el sentido adecuado para reducir esa presión.

Como la presión es proporcional al número de moléculas, el aumento de presión modificará el equilibrio en el sentido de disminuir el número total de moles, lo que contrarresta ese aumento de presión. Si la presión disminuye ocurrirá todo lo contrario. Vamos a verlo con algunos ejemplos:



si aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha y si disminuye hacia la izquierda.



en este caso ocurrirá todo lo contrario que en el primero.



en este caso la presión no influye para nada.

6.3.4.- Efecto de la concentración.

Si aumentamos la concentración de los reactivos, el equilibrio se desplazará de tal forma que se tienda a reducir ese aumento de concentración, es decir se desplazará hacia la derecha (formación de productos).

Si, por el contrario, aumentamos la concentración de los productos, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (formación de reactivos).

6.3.5.- Efecto de los catalizadores.

El catalizador no varía para nada la concentración de los productos en el equilibrio, tan sólo conseguirá que las concentraciones que se tengan que alcanzar en dicho equilibrio, lo hagan más rápidamente, es decir, aumenta la velocidad de la reacción, tal y como ya vimos en el tema anterior.

7.- REACCIONES ACIDO-BASE.

7.1.- <u>Introducción</u>	2
7.2.- <u>Concepto ácido-base según Arrhenius</u>	3
7.3.- <u>Teoría de Brönsted-Lowry</u>	5
7.4.- <u>Definición ácido-base según Lewis</u>	8
7.5.- <u>Autoionización del agua. Escala pH</u>	9
7.6.- <u>Cálculo del pH de disoluciones ácidas y básicas</u>	11
7.6.1.- <u>Ácidos y bases fuertes</u>	11
7.6.2.- <u>Ácidos y bases débiles</u>	11
7.7.- <u>Disoluciones amortiguadoras</u>	12

Medicina
FACULTAD DE MEDICINA

7.1.- Introducción.

Hay tres tipos fundamentales de reacciones químicas en función de su mecanismo de reacción:

- a) Ácido – base: tiene lugar una transferencia de protones.
- b) Redox: tiene lugar una transferencia de electrones.
- c) Precipitación: se forma un compuesto insoluble que precipita en estado sólido.

En este tema, vamos a estudiar las reacciones ácido-base y en los dos siguientes, las Redox y las de precipitación.

Los ácidos y las bases son familias de compuestos químicos. Todos los ácidos, al igual que las bases, poseen un similar comportamiento químico.

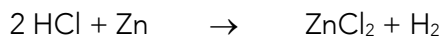
Los ácidos tienen un sabor característico agrio, enrojecen el papel de tornasol, son capaces de disolver el mármol y reaccionan fácilmente con las bases obteniéndose la sal correspondiente. Por ejemplo:



también los ácidos reaccionan con los óxidos de los metales (los llamados óxidos básicos), dando asimismo, la sal correspondiente, por ejemplo:



y reaccionan con muchos metales, disolviéndolos y desprendiendo hidrógeno; por ejemplo:



Por su parte, las bases o álcalis (del árabe "al kali" que significa cenizas vegetales), tienen un sabor amargo, una sensación jabonosa al tacto, colorean de azul el papel de tornasol y reaccionan con los ácidos para formar las sales correspondientes.

Este comportamiento químico similar tanto en los ácidos como en las bases, se debe a razones derivadas de la estructura química de sus moléculas.

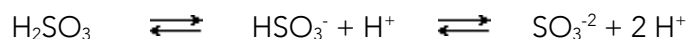
Vamos a ver en primer lugar cómo ha ido evolucionando el concepto de ácido y de base a lo largo de la historia.

7.2.- Concepto de ácido - base según Arrhenius.

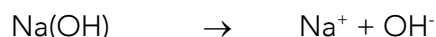
El concepto de ácido y base que, hoy en día sigue prevaleciendo con algunas mejoras, fue propuesto por Svante Arrhenius en 1884 como parte de otra teoría, también propuesta por él: la teoría de la ionización.



- Ácido: Es cualquier sustancia que en disolución acuosa es capaz de dar protones (H^+). Por ejemplo:



- Base: Es cualquier sustancia que en disolución acuosa es capaz de dar iones oxidrilo (OH^-). Por ejemplo:

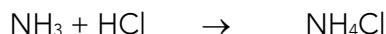


Fue la primera teoría que sugirió la causa de las propiedades comunes de los ácidos y las bases, (la producción de H^+ para los ácidos y OH^- para las bases) lo que conduce a identificar reacciones ácido-base por ser estos iones los causantes de las mismas. Sin embargo surgieron algunas dificultades:

- En disolución acuosa, el ion H^+ no existe ya que al tener un radio pequeño y no poseer electrones, se solvata con mucha facilidad:

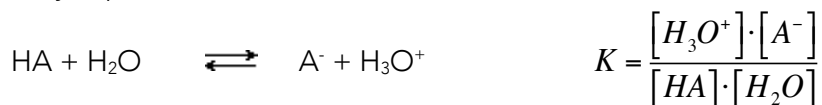


- Existen sustancias que no poseen grupos OH^- y son capaces de comportarse como las bases. Por ejemplo:



el NH_3 reacciona con los ácidos para dar una sal.

A pesar de todo, la teoría de Arrhenius permite dar una explicación satisfactoria de la fuerza de un ácido, por ejemplo, en la reacción:



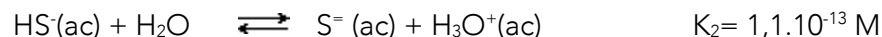
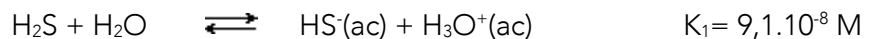
pero, el agua al ser el disolvente de una disolución acuosa diluida, está en exceso, siendo su concentración prácticamente constante, entonces se define una nueva constante de equilibrio llamada constante de acidez (K_a) como:

$$K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

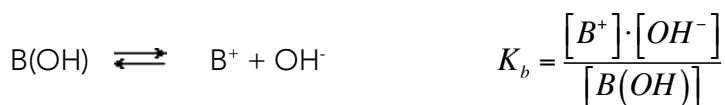
donde K_a es la constante de disociación de un ácido.

Un ácido fuerte será aquel que ceda muchos protones (H^+), por lo tanto, a mayor K_a , el ácido será más fuerte.

Los ácidos polipróticos poseen varias constantes de ionización, tantas como protones puedan ceder en disociaciones sucesivas, siendo cada vez más pequeñas. Por ejemplo:



De forma similar, la disociación de una base será:



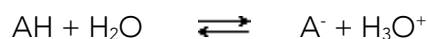
a mayor K_b , la base será más fuerte.

Con frecuencia se utiliza, en lugar de K_a y K_b , las constantes pK_a y pK_b , que se definen en una escala logarítmica decimal de la siguiente manera:

$$pK_a = -\log K_a \quad \text{y} \quad pK_b = -\log K_b$$

y al ser pK_a inversamente proporcional a K_a , también lo es la fuerza relativa del ácido. Lo mismo ocurre con las bases.

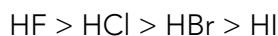
Existen ácidos y bases que se disocian totalmente. En este caso, la teoría de Arrhenius no da una explicación clara de su fuerza, ya que si:



cuando se alcance el equilibrio, la concentración de AH será igual a cero, ya que la reacción está totalmente desplazada, luego:

$$\text{si } [AH] = 0 \quad \text{entonces} \quad K_a = \infty$$

En líneas generales los hidrácidos son ácidos más fuertes que los oxoácidos, debido a que en los hidrácidos, la polaridad del enlace es muy grande y dicho enlace es más atacable, por lo que el protón se libera con mayor facilidad:



en cuanto a los oxoácidos, a medida que tienen más número de oxígenos, la unión X-O es más fuerte y la unión O-H es más débil, por lo que aumenta la fuerza del ácido, ya que el hidrógeno se puede desprender con mayor facilidad.

Un procedimiento que nos permite, de forma aproximada, determinar la fuerza de un oxoácido es la llamada "Fuerza relativa de ácido", o FRA. Consiste en restar al número de átomos de oxígeno el de los hidrógenos y establecer la siguiente relación:

F.R.A.	Fuerza del ácido	Ejemplos
3	Ácido muy fuerte	HClO ₄ ,
2	Ácido fuerte	HNO ₃ , H ₂ SO ₄
1	Ácido débil	H ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄
0	Ácido muy débil	H ₃ PO ₃ , H ₂ CO ₂

evidentemente, es una forma aproximada de comparar fuerzas relativas de unos ácidos con otros, pero no me permite saber cuál es más fuerte si el cálculo anterior es el mismo. Desde luego, la mejor forma de comparar la fuerza de los ácidos (o de las bases) es a través sus constantes de acidez (o de basicidad).

7.3.- Teoría de Brönsted - Lowry.

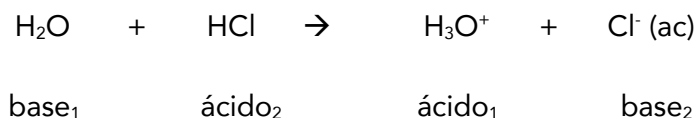
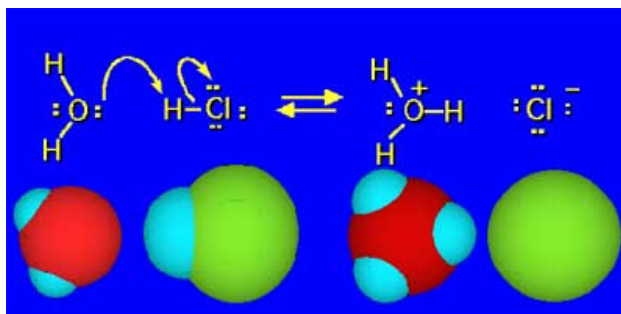


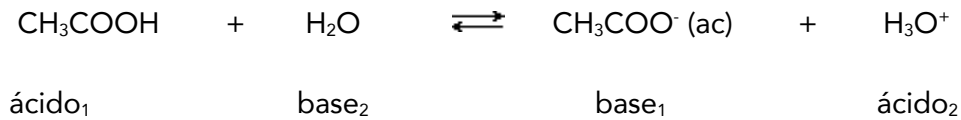
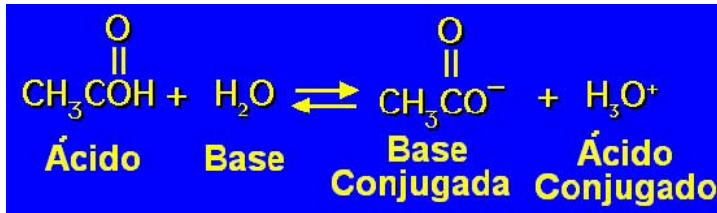
La teoría de Arrhenius sólo servía para ácidos y para bases en solución acuosa. En 1923, de forma independiente y casi simultánea, N. Brönsted (a la izquierda) y T. M. Lowry (a la derecha) elaboraron un concepto más amplio, que puede resumirse de la siguiente manera:



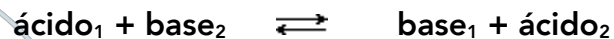
- Ácido: Sustancia que tiende a dar protones a otra.
- Base: Sustancia que tiende a aceptar protones cedidos por un ácido.

Por ejemplo:





Esta teoría plantea que cuando una sustancia pierde un protón, se está comportando como un ácido, pero una vez se ha desprendido de él, como las reacciones son de equilibrio, podría volver a cogerlo por lo que se transforma en una base, la base conjugada del ácido. De manera similar, una base acepta protones, pero una vez lo ha captado, puede desprenderse de él, transformándose en un ácido, su ácido conjugado:



el ácido₁ y la base₁ forman lo que se denomina un par ácido - base conjugado, (al igual que el ácido₂ y la base₂).

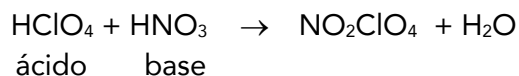
Según esta definición, en la reacción:



el amoníaco es una base ya que tiende a aceptar los protones cedidos por un ácido.

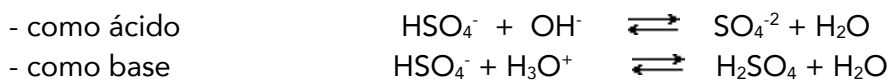
Estructuralmente una sustancia es un ácido en potencia si posee átomos de hidrógeno; mientras que, una sustancia es una base en potencia si posee algún átomo con un par o más de electrones no enlazantes, en los que el protón queda unido mediante un enlace covalente coordinado o dativo.

La principal ventaja de esta teoría es que permite ordenar de mayor a menor la fuerza de los ácidos. Toda sustancia capaz de ceder protones a otra, será un ácido más fuerte que ésta. Según la citada teoría, una sustancia actuará como ácido frente a otra de menor acidez y como base frente a otra de mayor acidez, es decir, que hasta un ácido puede actuar como base; por ejemplo:

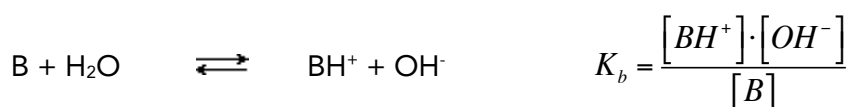
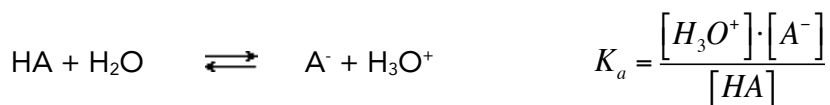


el ácido perclórico libera un protón por lo que se comporta como ácido, mientras que el ácido nítrico aquí actúa como base ya que lo capta. Por lo tanto, una sustancia actuará como base frente a cualquier otra sustancia que sea un ácido más fuerte que él, (en este caso, el ácido perclórico es más fuerte que el ácido nítrico).

Se denominan sustancias anfóteras o anfipróticas a aquellas que pueden actuar como ácido o como base según el medio en el que se encuentren. Este es el caso del agua o del ion bisulfato entre otros:



De forma análoga a la teoría de Arrhenius, también se definen las constantes de acidez y basicidad como:



que permiten ordenarlos según su fuerza relativa respecto al agua.

A continuación, te mostramos dos tablas con las constantes de acidez y basicidad de los ácidos y las bases más comunes:

Para los ácidos:

Fuerza	Ácido	Base conjugada	K _a	pK _a
ácidos fuertes K _a > 55,55	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-	-
	HCl, HBr, HI	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	-	-
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	-	-
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-	-
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	55,55	- 1,74
ácidos semifuertes 55,55 > K _a > 10 ⁻⁴	HIO ₃	IO ₃ ⁻	1,9·10 ⁻¹	0,72
	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,7·10 ⁻²	1,77
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,2·10 ⁻²	1,92
	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	1,0·10 ⁻²	2,00
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,5v10 ⁻³	2,12
	HCOOH	HCOO ⁻	1,8·10 ⁻⁴	3,74
ácidos débiles 10 ⁻⁴ > K _a > 10 ⁻¹⁰	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1,8·10 ⁻⁵	4,74
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,3·10 ⁻⁷	6,37
	H ₂ S	HS ⁻	9,1·10 ⁻⁸	7,04
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,2·10 ⁻⁸	7,21
	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,6·10 ⁻¹⁰	9,25
	HCN	CN ⁻	4,9·10 ⁻¹⁰	9,31
ácidos muy débiles K _a < 10 ⁻¹⁰	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	6,0·10 ⁻¹¹	10,22
	HIO	IO ⁻	1,0·10 ⁻¹¹	11,00
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	4,8·10 ⁻¹³	12,32
	HS ⁻	S ²⁻	1,0·10 ⁻¹³	13,00
	H ₂ O	OH ⁻	1,8·10 ⁻¹⁶	15,74

y para las bases:

Fuerza	Base	Ácido conjugado	K _b	pK _b
Bases fuertes	Li(OH), K(OH)	Li ⁺ , K ⁺	-	-
	Na(OH)	Na ⁺	-	-
	Ca(OH) ₂	Ca ⁺²	-	-
	Ba(OH) ₂	Ba ⁺²	-	-
Bases débiles	CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻	1,7 · 10 ⁻⁴	3,77
	CN ⁻	HCN	2,0 · 10 ⁻⁵	4,69
	NH ₃	NH ₄ ⁺	1,8 · 10 ⁻⁵	4,75
	N ₂ H ₄	N ₂ H ₅ ⁺	9,0 · 10 ⁻⁷	6,05
Bases muy débiles	NH ₂ OH	NH ₃ OH ⁺	1,0 · 10 ⁻⁹	9,00
	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	3,8 · 10 ⁻¹⁰	9,42

de las dos tablas anteriores se puede observar fácilmente que a medida que un ácido es más fuerte, su base conjugada será más débil y viceversa, si un ácido es muy débil, su base conjugada será muy fuerte.

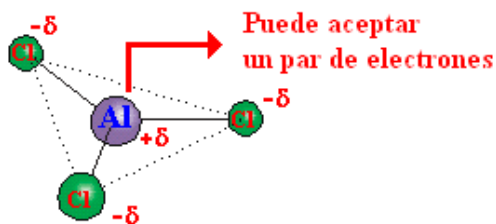
La teoría de Brönsted - Lowry también tiene sus limitaciones, ya que hay sustancias con un comportamiento típicamente ácido y que no poseen átomos de hidrógeno.

7.4.- Definición de Lewis.

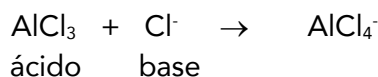
También en 1923, G. N. Lewis da una definición más amplia de ácido y de base:

- Ácido: Sustancia electrónicamente deficiente, capaz de aceptar un par de electrones.
- Base: Sustancia capaz de ceder un par de electrones.

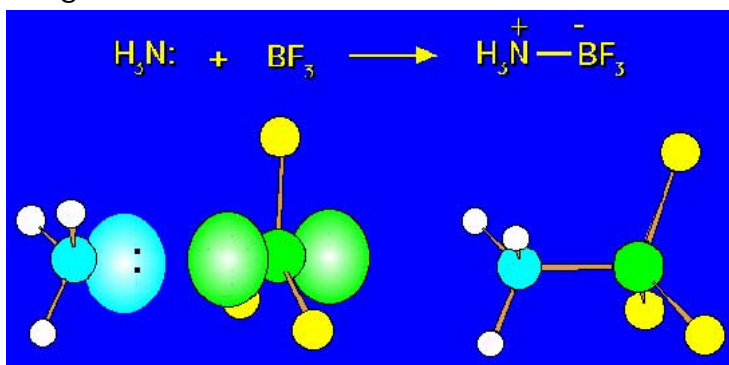
Vamos a ver un ejemplo: el tricloruro de aluminio (AlCl₃). Su estructura de Lewis será:



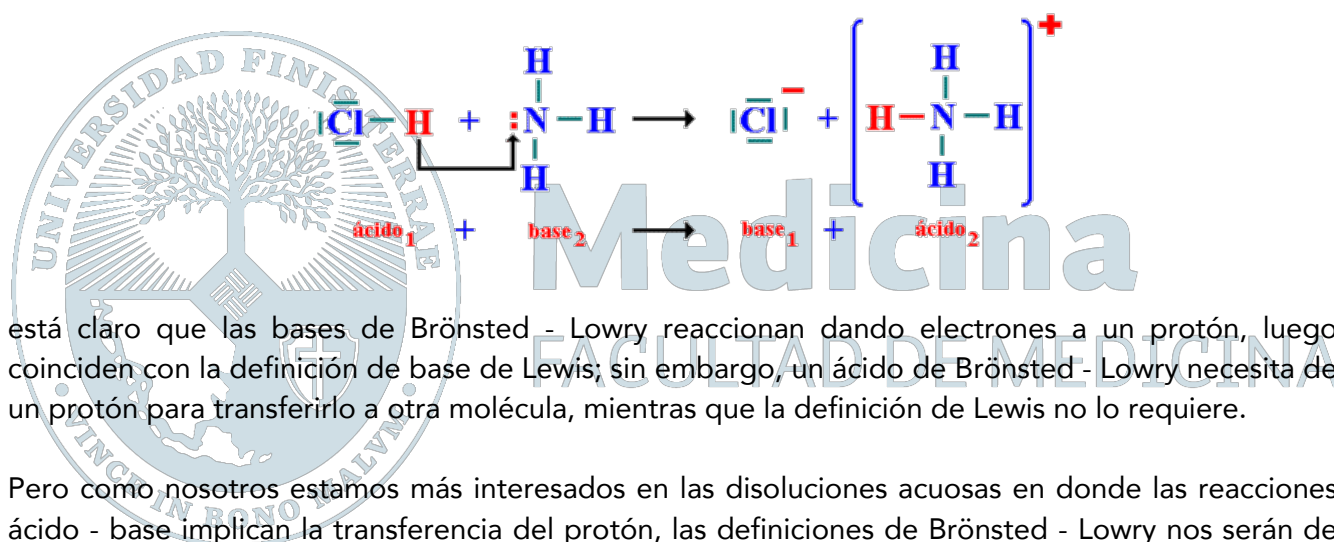
el Aluminio es deficitario en electrones, sólo tiene 6 de electrones a su alrededor, 3 suyos y otros tres compartidos por sendos átomos de cloro, por tanto, el átomo de Aluminio dispone de un orbital vacío que puede albergar electrones, por lo que actuará como un ácido de Lewis, por ejemplo:



Lo mismo le ocurre al trifluoruro de boro, ya que también es deficitario en electrones, tal y como se muestra en el siguiente gráfico:



Las reacciones ácido - base según la teoría de Brönsted - Lowry, también pueden explicarse con la teoría de Lewis, por ejemplo:

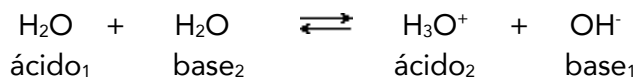


está claro que las bases de Brönsted - Lowry reaccionan dando electrones a un protón, luego coinciden con la definición de base de Lewis; sin embargo, un ácido de Brönsted - Lowry necesita de un protón para transferirlo a otra molécula, mientras que la definición de Lewis no lo requiere.

Pero como nosotros estamos más interesados en las disoluciones acuosas en donde las reacciones ácido - base implican la transferencia del protón, las definiciones de Brönsted - Lowry nos serán de mayor utilidad.

7.5.- Autoionización del agua. Escala de pH.

Según Brönsted-Lowry hay sustancias que actúan como bases y otras como ácidos, y esto depende de con quién actúen. Por ejemplo:



esta autoionización del agua es pequeña pero medible. Si escribimos la ley de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

considerando la $[H_2O]$ como constante, resulta:

$$K_w = K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

que es la constante de autoionización del agua, que a 25°C toma el valor de:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

En una disolución, se pueden dar las siguientes situaciones:

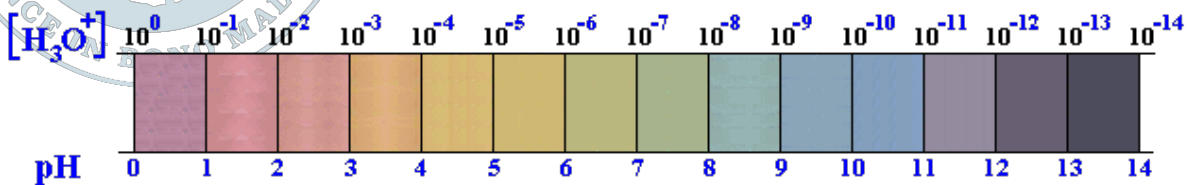
- si $[H_3O^+] > [OH^-]$, es decir $[H_3O^+] > 10^{-7}$ disolución ácida.
- si $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ disolución neutra.
- si $[H_3O^+] < [OH^-]$, es decir $[H_3O^+] < 10^{-7}$ disolución básica.

Sin embargo, para expresar la acidez o basicidad de una disolución, es más cómodo utilizar un parámetro llamado pH, que se define como:

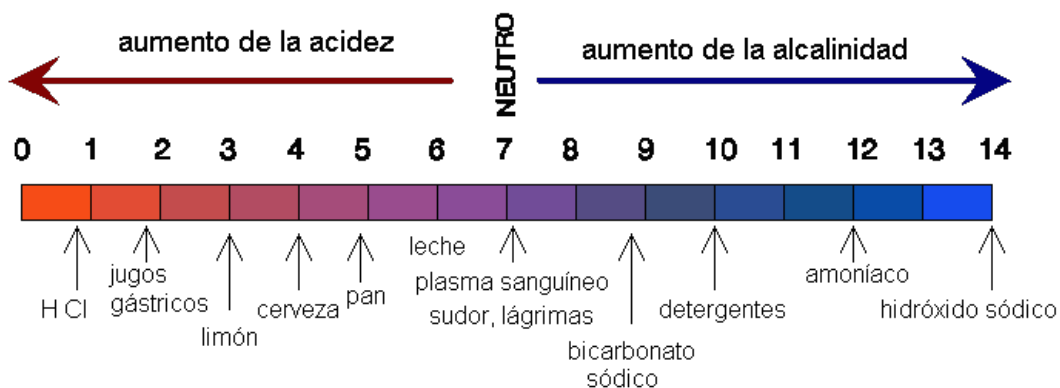
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

entonces:

- Para disoluciones neutras $pH = 7$
- Para disoluciones ácidas $pH < 7$
- Para disoluciones básicas $pH > 7$



En este esquema te mostramos el pH aproximado de algunas disoluciones de sustancias comunes:



También se puede definir el pOH como: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

y se debe cumplir la relación:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Cuando se trata de disoluciones acuosas de ácidos, la contribución de los iones H_3O^+ del agua, en general, es despreciable, siempre que la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ debida al ácido sea mayor o igual a 10^{-6} M.

Es importante saber que existe una relación entre la constante de acidez de un ácido (K_a) y la constante de basicidad (K_b) de su base conjugada:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

ecuación que demostraremos en el punto 8.7 cuando tratemos el problema de la hidrólisis de sales. De momento puedes limitarte a comprobar la veracidad de ésta ecuación con los datos de las constantes que te dimos en el punto 8.3.

7.6.- Cálculo del pH de disoluciones ácidas y básicas.

7.6.1.- Ácidos y bases fuertes.

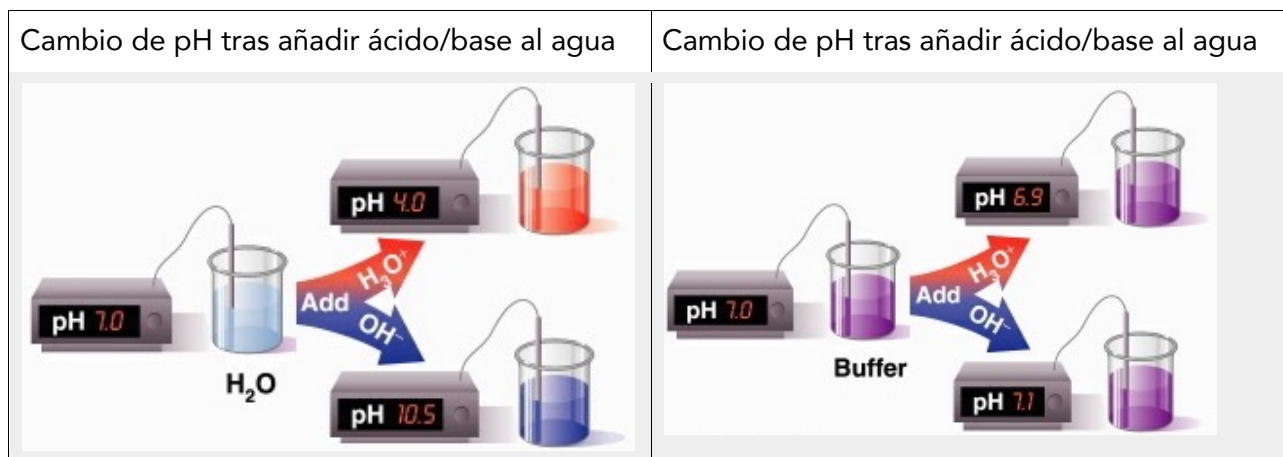
Los ácidos y bases fuertes se disocian completamente, por lo tanto, al final de la disolución no quedará nada del ácido (o de la base) y de acuerdo con la estequiometría de la reacción es fácil calcular la concentración de iones H_3O^+ (o de OH^-) y a partir de ahí su pH.

7.6.2.- Ácidos y bases débiles.

Si el ácido o la base son débiles, el problema se reduce a calcular la concentración de iones H_3O^+ (o de OH^-) teniendo en cuenta que se trata de un equilibrio que viene determinado por su constante de acidez (K_a) o de basicidad (K_b).

7.10.- Disoluciones amortiguadoras.

Mantener el pH constante es vital para el correcto desarrollo de las reacciones químicas y bioquímicas que tienen lugar tanto en los seres vivos como, a nivel experimental, en el laboratorio. Los amortiguadores (también llamados disoluciones amortiguadoras, sistemas tampón o buffers) son aquellas disoluciones cuya concentración de protones apenas varía al añadir ácidos o bases fuertes (Figura inferior).



Los buffers más sencillos están formados por mezclas binarias:

- un ácido débil y una sal del mismo ácido con una base fuerte (por ejemplo, ácido acético y acetato sódico)
- una base débil y la sal de esta base con un ácido fuerte (por ejemplo, amoníaco y cloruro amónico)

La concentración de protones del agua pura experimenta una elevación inmediata cuando se añade una mínima cantidad de un ácido cualquiera. A un litro de agua neutra (pH 7) basta añadirle 1 ml de HCl 10M para que el pH descienda 5 unidades. En cambio, si esta misma cantidad de ácido se añade a 1 litro de disolución amortiguadora formada por HAc/AcNa 1M, el pH desciende en una centésima, o sea, quinientas veces menos (Ver la tabla inferior).

Adición	Al agua			A un tampón 1M HAc + 1m NaAc		
	Concentración final	pH final	Δ pH	Concentración final	pH final	Δ pH
Nada	-	7	0	-	4,76	0
1 mL HCl 10M	[HCl]=0,01M	1	-5	[HAc]=1,01M - [NaAc]=0,99M	4,75	-0,01
10 mL HCl 10M	[HCl]=0,1M	2	-6	[HAc]=1,1 M - [NaAc]=0,9M	4,67	-0,09
20 mL HCl 10M	[HCl]=0,2M	0,7	-6,3	[HAc]=1,2 M - [NaAc]=0,8M	4,58	-0,17
1 mL NaOH 10M	[NaOH]=0,01M	12	+5	[HAc]=0,99 - [NaAc]=1,01M	4,77	+0,01
10 mL NaOH 10M	[NaOH]=0,1M	13	+6	[HAc]=0,9M - [NaAc]=1,1M	4,85	+0,09
20 mL NaOH 10M	[NaOH]=0,2M	13,3	+6,3	[HAc]=0,8M - [NaAc]=1,2M	4,93	+0,17

Suponga un amortiguador constituido por un ácido acético (ácido débil) y acetato sódico (sal de ácido débil y base fuerte). En este sistema:

- 1) El ácido estará parcialmente disociado según la ecuación:

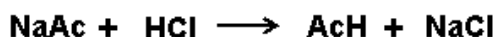


Aplicando la ley de acción de masas:
$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcH}]}$$

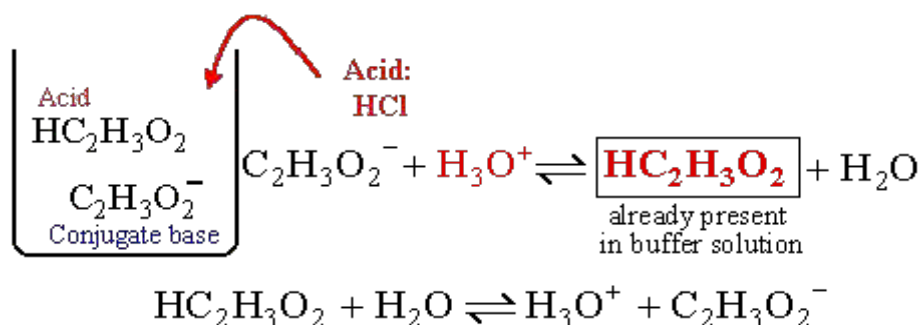
- 2) El acetato sódico, como todas las sales está completamente disociado, y por lo tanto, el ion acetato (Ac-) procedente de esta sal desplazará el equilibrio de disociación del ácido hacia la izquierda, haciendo que disminuya la [H+].
- 3) La presencia conjunta de la sal y el ácido hace decrecer la acidez libre, es decir, que el AcH apenas estará disociado y la [AcH] será la concentración inicial que hay en el sistema.
- 4) Como el AcH apenas está disociado, la [Ac-] en el sistema será la concentración de sal que hay en el sistema.

MECANISMO DE LA ACCIÓN AMORTIGUADORA

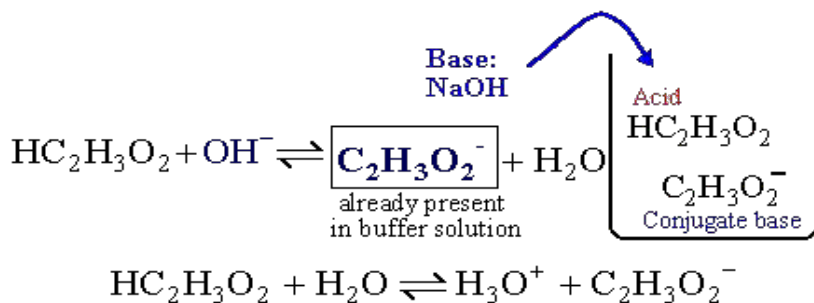
Si a este sistema añadimos un ácido fuerte como el HCl, se produce un aumento instantáneo de la [H+], y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, formándose AcH hasta recuperarse prácticamente la [AcH] inicial. Además, los iones acetato procedentes de la sal se pueden combinar con los H+ procedentes del HCl para formar más AcH. La reacción podría representarse así:



En resumen, el sistema amortiguador ha destruido el ácido fuerte, generando en su lugar una cantidad equivalente de ácido débil, cuyo equilibrio de disociación determinará la [H+] final (Figura inferior).



Si añadimos una base fuerte (NaOH), los iones OH⁻ consumen rápidamente los H⁺ del sistema para formar agua, con lo que el equilibrio de disociación del ácido se desplaza hacia la derecha para restaurar la concentración inicial de protones (Figura inferior). En otras palabras, la adición de una base provoca la transformación de una parte del acético libre en acetato:



La utilidad de los amortiguadores, tanto en la regulación del equilibrio ácido-base en los seres vivos como al trabajar en el laboratorio, estriba precisamente en la posibilidad de **mantener la [H⁺] dentro de límites tan estrechos que puede considerarse como invariable.**

ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH

El pH de una mezcla amortiguadora se puede conocer mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch. En la disociación del ácido acético:



la constante de equilibrio $K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcH}]}$ es:

Si tomamos logaritmos:

$$\log K_a = \log \left(\frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcH}]} \right) = \log \left(\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} \right) + \log [\text{H}^+]$$

Y cambiando de signos:

$$-\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcH}]} \right) = -\log \left(\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} \right) - \log [\text{H}^+]$$

o lo que es lo $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} \right)$ mismo:

y reordenando, que es la fórmula conocida como la **ecuación de Henderson-Hasselbalch.**

Teniendo en cuenta que el ácido acético es muy débil y, por tanto, el equilibrio de disociación está casi totalmente desplazado hacia la izquierda (desplazamiento favorecido por la presencia de cantidades notables de acetato) podremos sustituir en la ecuación de Henderson-Hasselbalch, sin introducir errores, la concentración de acético libre por la de acético total ($[AcH]=[ácido]$).

Análogamente, como el acetato sódico está completamente dissociado podemos considerar que la concentración del ión acetato coincide con la concentración de sal ($[Ac^-]=[sal]$).

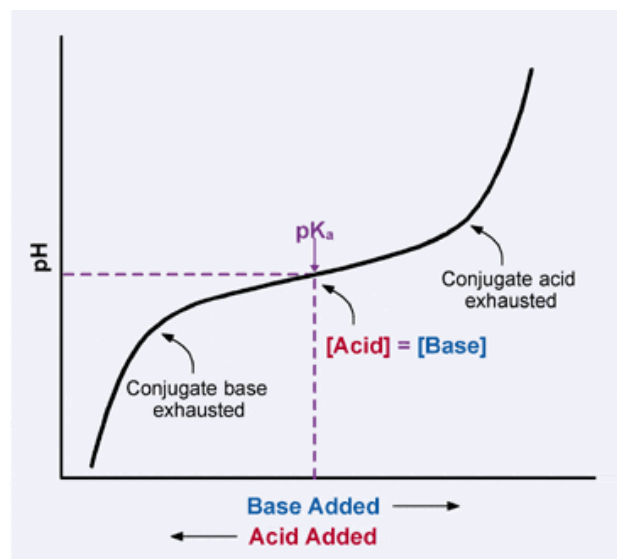
Con estas modificaciones podemos expresar la ecuación de Henderson-Hasselbalch de una forma válida para todos los amortiguadores (no sólo para el acético/acetato):

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[sal]}{[ácido]} \right)$$

A partir de esta fórmula se pueden deducir fácilmente las **propiedades de los amortiguadores**:

- 1) El pH de una disolución amortiguadora **depende de la naturaleza del ácido débil** que lo integra (de su pK), de modo que para cantidades equimoleculares de sal y de ácido, el pH es justamente el pK de este ácido. Dicho de otra forma, se puede **definir el pK** de un ácido débil como el **pH del sistema amortiguador que se obtiene cuando $[sal] = [ácido]$** (Figura de la derecha).
- 2) El pH del sistema amortiguador **depende de la proporción relativa entre la sal y el ácido, pero no de las concentraciones absolutas** de estos componentes. De aquí se deduce que añadiendo agua al sistema, las concentraciones de sal y ácido disminuyen paralelamente, pero su cociente permanece constante, y el pH no cambia. Sin embargo, si la dilución llega a ser muy grande, el equilibrio de disociación del ácido se desplazaría hacia la derecha, aumentando la $[sal]$ y disminuyendo $[ácido]$, con lo cual el cociente aumenta y el pH también, de forma que se iría acercando gradualmente a la neutralidad (pH 7).

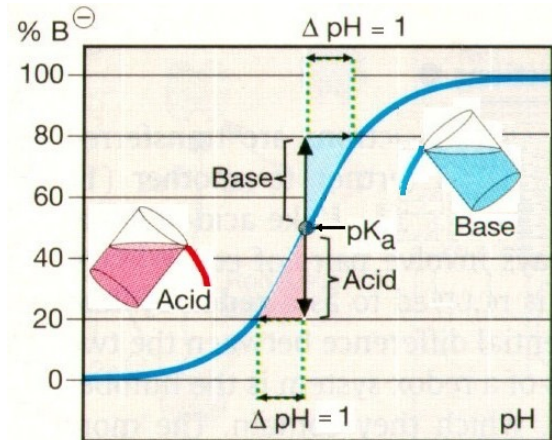
- 3) **Cuando se añaden ácidos o bases fuertes** a la disolución amortiguadora, el equilibrio se desplaza en el sentido de eliminar el ácido añadido (hacia la izquierda) o de neutralizar la base añadida (hacia la derecha). Este desplazamiento **afecta a las proporciones relativas de sal y ácido** en el equilibrio. Como el pH varía con el **logaritmo de este cociente**, la **modificación del pH resulta exigua hasta que uno de los componentes está próximo a agotarse**.



EFICACIA AMORTIGUADORA

Podemos definir la **capacidad amortiguadora** de un tampón como la cantidad de ácido o base fuerte que puede neutralizar sufriendo un desplazamiento de pH de una unidad (Figura de la derecha). Resulta evidente que la eficacia amortiguadora **está vinculada a dos factores:**

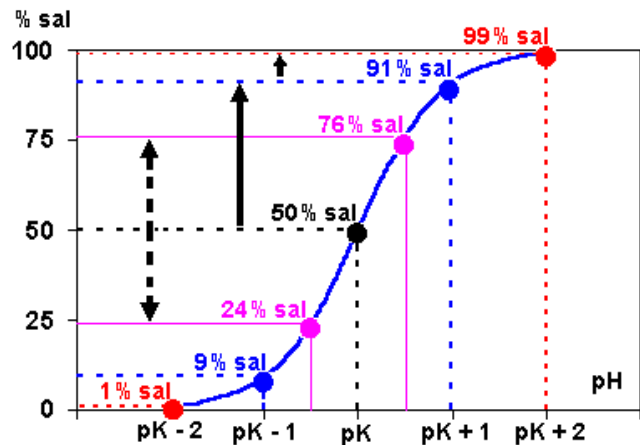
- la **concentración absoluta** del sistema.
- la **proporción relativa de las formas disociada y sin disociar.**



Un sistema de acético y acetato concentrados (1M en cada componente, por ejemplo) tendrá el mismo pH que el mismo sistema a concentración 0,01M (100 veces más diluido). Sin embargo, **la capacidad amortiguadora será mayor en el sistema más concentrado.** En efecto, si añadimos 0,1 moles de HCl al sistema 1M (cuyo pH es 4,76), se transforman 0,1 moles de NaAc en HAc, y su pH baja a 4,67. En cambio, en el sistema 0,01M, la adición de HCl lo desborda por agotamiento del NaAc y queda HCl libre, lo que provocará un fuerte descenso del pH.

La capacidad amortiguadora es máxima cuando el cociente sal/ácido es próximo a la unidad (Figura de la derecha). Si tenemos 50 moléculas de acético y 50 de acetato, el pH será igual al pK. A partir de este punto:

- Si añadimos 41 moléculas de NaOH, después de reaccionar con el ácido habrá 91 moléculas de sal (50 + 41) y nueve de ácido (50 - 41). La relación sal/ácido ha pasado de un valor 1 a un valor aproximado de 10, con lo cual, el pH habrá variado en una unidad ($\text{pH}=\text{pK}+1$).
- Si en este momento añadimos 8 moléculas de NaOH, reaccionaran con otras tantas de acético, y tendremos un total de 99 moléculas de sal (91+8) y 1 molécula de ácido (9 - 8). La relación sal/ácido es aproximadamente de 100, y el $\text{pH}=\text{pK}+2$
- Con una molécula más de NaOH se agota el sistema (100% sal)
- cualquier adición de NaOH provocará grandes cambios en el pH



De modo análogo, se observa que partiendo de un valor sal/ácido de uno ($\text{pH}=\text{pK}$),

- al añadir 41 moléculas de HCl se obtiene un $\text{pH} = \text{pK} - 1$.
- con 8 moléculas más, el $\text{pH} = \text{pK} - 2$.
- La siguiente molécula de HCl agotaría el sistema (100% ácido),
- cualquier adición de HCl provocará grandes cambios en el pH

La **eficacia máxima** del amortiguador, tanto para neutralizar ácidos como bases está **en la zona de pH de mayor pendiente**, que es la zona que abarca la flecha discontinua de la figura superior:

- el **máximo** de la curva de la eficacia del amortiguador **frente a bases** está en el punto $\text{pH}=\text{pK}-1/2$. En este punto, la proporción de sal es del 24%, y hay que añadir un 52% de NaOH para que el pH suba a $\text{pK}+1/2$, donde el porcentaje de la base es del 76%.
- el máximo de la curva de la eficacia del amortiguador **frente a ácidos** está a $\text{pH}=\text{pK}+1/2$, donde el % de la sal es del 76%, y admite un 52% de ácido para disminuir el pH en una unidad ($\text{pH}=\text{pK}-1/2$). donde el porcentaje de la sal es del 24%.

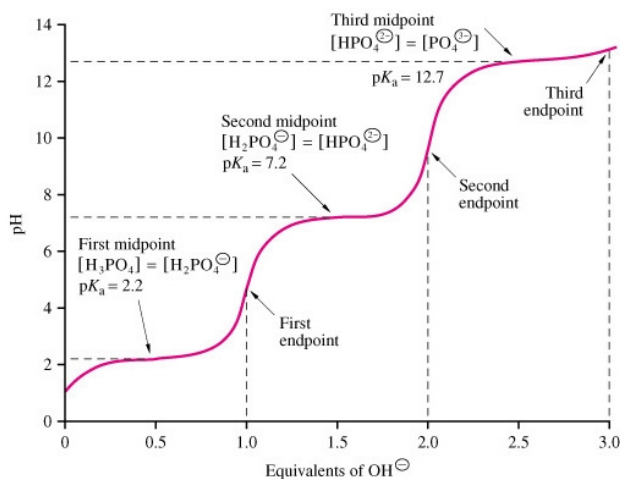
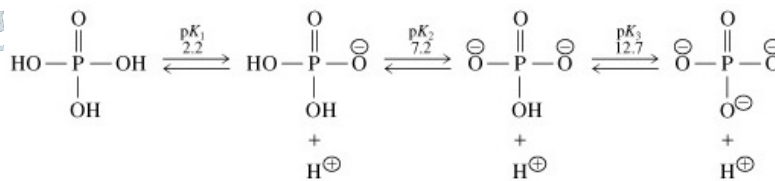
A medida que nos alejamos de esa zona, la capacidad amortiguadora decrece.

AMORTIGUADORES FISIOLÓGICOS.

ÁCIDO FOSFÓRICO

El **ácido fosfórico** (H_3PO_4), además de formar parte de numerosos **compuestos orgánicos** (ácidos nucleicos, fosfolípidos, azúcares, etc.) también se encuentra **en forma libre**, aunque en pequeña proporción. La concentración de iones fosfato en el plasma sanguíneo es de unos 2 mEq/litro.

El ácido fosfórico tiene **tres protones disociables** según las reacciones:



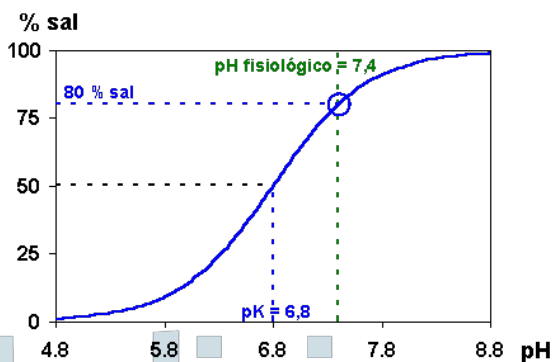
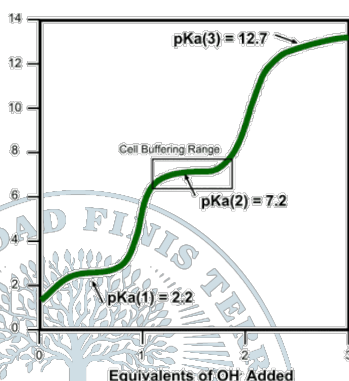
Cada forma, molecular o iónica actúa como ácida respecto a la que tiene a su derecha y como básica respecto a la que tiene a su izquierda. Se pueden establecer, por tanto, **tres equilibrios de disociación**, cada uno con una constante característica a 25°C (figura de la derecha):

- $K_1 = 5,7 \times 10^{-3}$ ($\text{pK}_1 = 2,2$)
- $K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$ ($\text{pK}_2 = 7,2$)
- $K_3 = 2,2 \times 10^{-13}$ ($\text{pK}_3 = 12,7$)

Estos valores indican que el primer H⁺ se desprende con facilidad aún a pH ácido (a pH=2,1 la mitad del H₃PO₄ se ha disociado para formar H₂PO₄⁻), lo que quiere decir que el H₃PO₄ es un ácido moderadamente fuerte.

El pK de la segunda disociación (7,2) es el más próximo al pH del medio interno y por lo tanto, **es esta segunda disociación la que tiene lugar reversiblemente en el medio interno**, y la que posee acción amortiguadora (figura inferior izquierda). El tercer H⁺ se disocia en medio muy alcalino (pH=12,7), y por tanto no tiene interés biológico.

A la temperatura del organismo, y teniendo en cuenta la fuerza iónica del plasma en condiciones fisiológicas ordinarias, se acepta generalmente el **valor de 6,8 para el pK_a** de la segunda ionización del fosfato (figura inferior derecha).

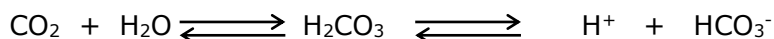
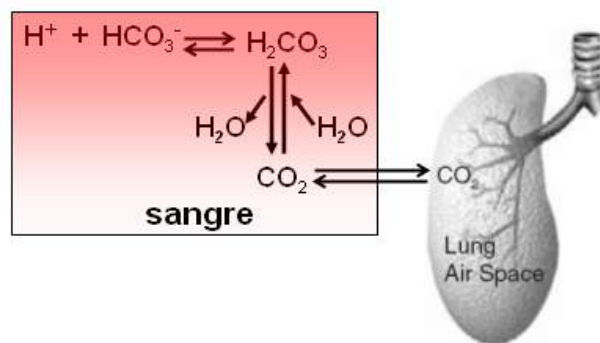


A partir de este valor se puede calcular que en el plasma (a pH 7,4) la concentración del HPO₄²⁻ es cuatro veces superior a la de H₂PO₄⁻ y, por tanto, el sistema es **más eficaz para amortiguar ácidos fuertes** que para amortiguar bases fuertes (figura superior), lo cual supone una ventaja biológica, ya que en el organismo predomina la tendencia a las variaciones hacia el lado ácido.

Tanto en condiciones normales como en condiciones fisiológicas, las proporciones relativas de las otras dos especies iónicas son despreciables, y no participan en la actividad amortiguadora del sistema.

ÁCIDO CARBÓNICO-BICARBONATO

En los **animales con pulmones**, el sistema amortiguador carbónico/bicarbonato es especialmente efectivo. En estos animales, el H₂CO₃ del plasma sanguíneo está en equilibrio con el CO₂ gaseoso presente en el espacio aéreo de los pulmones, lo que supone una reserva prácticamente ilimitada de CO₂ que puede participar en el equilibrio. En este sistema tampón tienen lugar 3 equilibrios reversibles entre el CO₂ gaseoso de los pulmones y el bicarbonato disuelto en la sangre (Figura de la derecha y Figura inferior).



En este sistema amortiguador, la forma ácido es la suma de la $[CO_2]$ y de la $[H_2CO_3]$, y la forma sal es la $[HCO_3^-]$. El H_2CO_3 es un ácido moderadamente fuerte, con un pK aproximado de 3,1. Sin embargo, como sólo una milésima parte del CO_2 disuelto en agua se transforma en ácido carbónico, y como la $[CO_2]$ se incluye en la ecuación de disociación, resulta un pK de 6,1 (una constante de equilibrio mil veces menor). Por lo tanto, **el pK, tomando en consideración la totalidad del ácido, es de 6,1.**

La ecuación que se aplica a este sistema amortiguador es:

$$pH = 6,1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2] + [H_2CO_3]}$$

de donde resulta que al pH fisiológico de 7,4:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2] + [H_2CO_3]} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = 20$$

En estas condiciones, la $[H_2CO_3]$ puede considerarse como despreciable frente a la $[CO_2]$. Todo cambio en la proporción HCO_3^-/CO_2 se verá reflejado en una variación del pH.

Para determinar las concentraciones de las formas sal y ácido presentes en el sistema amortiguador se transforma todo el bicarbonato en CO_2 mediante la adición de un ácido (AH). La reacción es la siguiente:

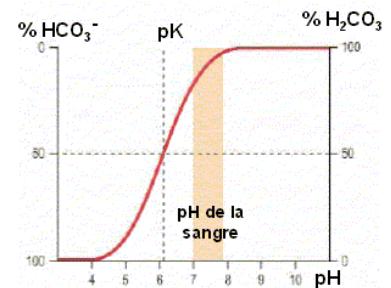


El CO_2 liberado se puede medir experimentalmente y corresponde a la suma del CO_2 procedente de la transformación del HCO_3^- (forma sal) y del CO_2 originalmente disuelto en el plasma (forma ácido). A este valor (**la suma de las formas sal y ácido**) se le llama **reserva alcalina**. En condiciones normales, el plasma tiene una reserva alcalina de 25,2 miliequivalentes (mEq) de CO_2 por litro. Como a pH 7,4 la proporción entre la forma sal y la forma ácido es de 20, resulta que:

- $[HCO_3^-] = [\text{sal}] = 24 \text{ mEq/l (95,24\%)}$
- $[CO_2] = [\text{ácido}] = 1,2 \text{ mEq/l (4,76\%)}$

En los pulmones, la $[CO_2(g)]$ que está en equilibrio con el CO_2 disuelto en la sangre se puede expresar en forma de **una presión parcial de CO_2** que, en estas condiciones, es de 40 mm Hg. Según la ley de Henry, la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a su presión parcial:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{[CO_2]_1}{[CO_2]_2}$$



Así, conociendo la presión parcial del CO₂ en los pulmones, la ley de Henry nos permite conocer cuánto CO₂ va a estar disuelto en el plasma:

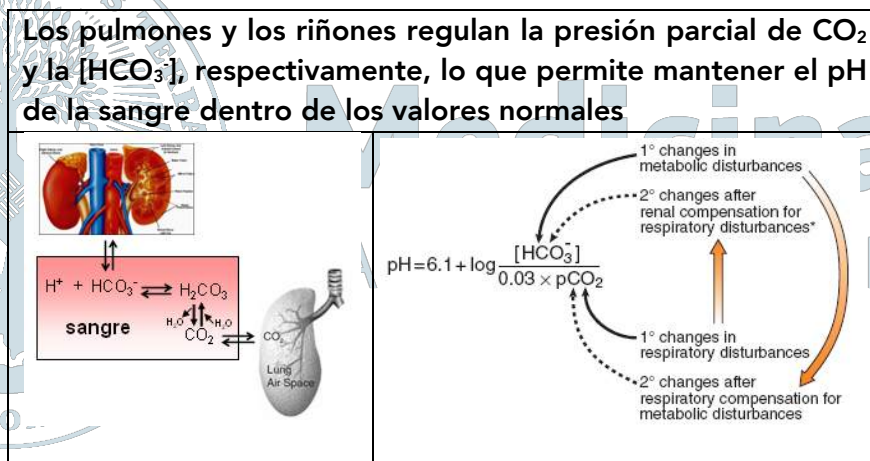
$$[\text{CO}_2] = 0,03 \cdot P_{\text{CO}_2}$$

Y viceversa, si conocemos la [CO₂] disuelta en la sangre, podemos saber cuál será la presión parcial del CO₂ gaseoso en equilibrio con ese plasma.

Regulación del pH sanguíneo

El pH normal de la sangre se sitúa entre 7,35 y 7,45, lo que corresponde a una [H⁺] en torno a 40 nM. Como el pK del tampón bicarbonato es 6,1, bastante alejado del pH normal de la sangre, su eficacia amortiguadora es muy reducida. Sin embargo, su importancia fisiológica es enorme ya que:

- el sistema respiratorio permite controlar la presión parcial de CO₂ en los pulmones.
- los riñones permiten ajustar la [HCO₃⁻] en el plasma.



Papel del sistema respiratorio

El sistema respiratorio puede compensar eficientemente y **en cuestión de minutos** cambios de pH. Modificando la frecuencia respiratoria se puede variar la [CO₂] disuelta en la sangre y corregir así las desviaciones de pH. Sin embargo, su capacidad para compensar estas alteraciones es limitada.

El aparato respiratorio tiene **quimiorreceptores sensibles a la concentración de H⁺** ubicados en el bulbo raquídeo, en la aorta y en la bifurcación de las carótidas:

- La **acidemia** estimula a estos receptores y provoca un aumento de la actividad ventilatoria, lo que produce una mayor eliminación de CO₂. La presión parcial de CO₂ en los pulmones descenderá, y disminuye la cantidad de CO₂ disuelta en sangre. El cociente HCO₃⁻/CO₂ aumentará, al igual que su logaritmo y el pH, con lo que se corrige la acidemia (ver tabla inferior).

Cambios en la frecuencia respiratoria corrigen desviaciones del pH	Hiperventilación
<p style="text-align: center;"> $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ </p> <p> Increase respiratory rate \uparrow CO_2 (Lungs) \downarrow Decrease respiratory rate Removal of H^+ (blue arrow) Addition of H^+ (red arrow) </p>	$\text{pH} = 6.1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0.03 \times \text{pCO}_2} \downarrow$
	<p style="text-align: center;">Hipoventilación</p> $\text{pH} = 6.1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0.03 \times \text{pCO}_2} \uparrow$

- La **alcaemia** provoca una menor ventilación, con lo que la presión parcial de CO_2 en los pulmones aumentará y habrá más CO_2 disuelto en la sangre. El cociente $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ disminuirá, al igual que el pH, con lo que se corrige la alcaemia (ver tabla superior).

Papel de los riñones

Cuando la variación del pH es de origen respiratorio, este aparato no puede servir para compensar la alteración. Los riñones también contribuyen a corregir los cambios en el pH a través de **diversos mecanismos**:

- es capaz de excretar los excesos de HCO_3^- o de reabsorber el HCO_3^- filtrado, si fuese necesario.
- es capaz de excretar H^+ en forma de H_2PO_4 y de NH_4^+ .
- durante este proceso se genera nuevo HCO_3^- lo que permite reemplazar el que se ha consumido.

La acidemia estimula la excreción de H^+ y la retención de bicarbonato a nivel renal. La alcaemia tiene el efecto contrario.

Estas funciones compensatorias son lentas. Por lo tanto, el riñón es un **mecanismo de compensación a largo plazo** (entre 12 y 72 horas), incapaz de reaccionar ante cambios bruscos en la $[\text{H}^+]$.

Si el pH de la sangre cae por debajo de 7,35 se produce una **acidosis** y si sube por encima de 7,45 se produce una **alcalosis**. Como el origen de las desviaciones del pH puede ser de tipo metabólico o de tipo respiratorio, se distinguen cuatro tipos de desajustes:

- Acidosis respiratoria
- Acidosis metabólica
- Alcalosis respiratoria
- Alcalosis metabólica

Acidosis respiratoria

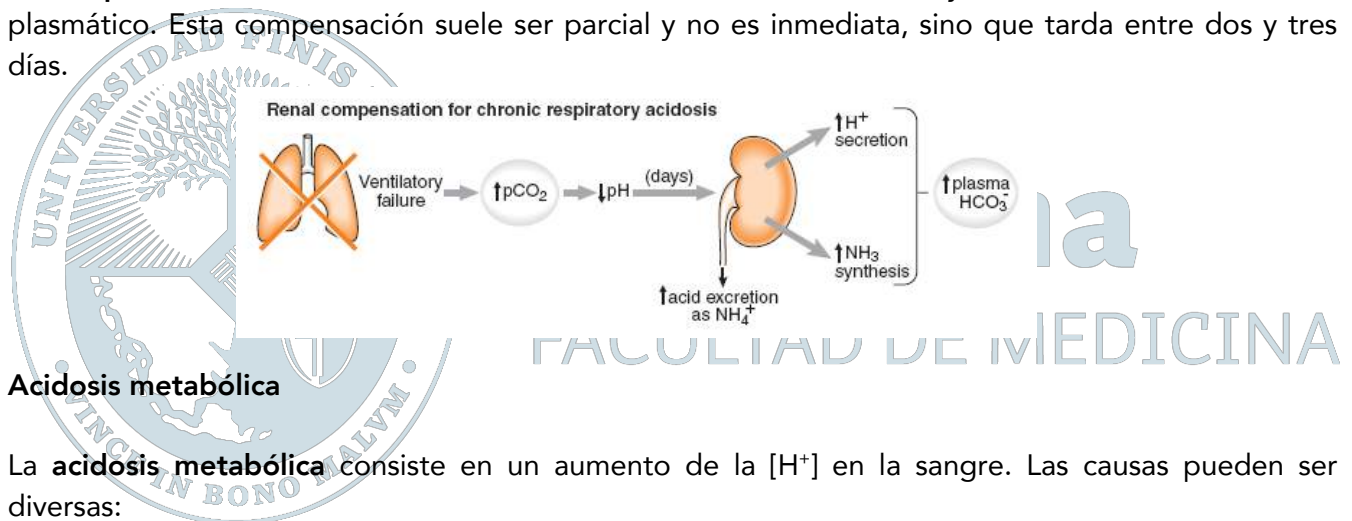
Si **contenemos la respiración**, aumenta la presión parcial de CO₂ en los pulmones y la cantidad de CO₂ que se disuelve en sangre. El cociente HCO₃⁻/CO₂ disminuirá, al igual que su logaritmo, y el pH (figura de la derecha). Si el pH disminuye por debajo de 7,35 se provoca una **acidosis respiratoria**.

$$\text{pH} = 6.1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0.03 \times \text{pCO}_2} \uparrow$$

La reducción del ritmo respiratorio se puede deber a:

- la administración de anestésicos o barbitúricos.
- enfermedades como la bronquitis crónica o el enfisema pulmonar.
- enfermedades que afectan a los músculos implicados en la respiración.
- apneas (pesca submarina).

La **compensación renal**, consiste en un aumento en la secreción de H⁺ y en la reabsorción del HCO₃⁻ plasmático. Esta compensación suele ser parcial y no es inmediata, sino que tarda entre dos y tres días.



Acidosis metabólica

La **acidosis metabólica** consiste en un aumento de la [H⁺] en la sangre. Las causas pueden ser diversas:

- la ingestión directa de ácidos (aspirina)
- la práctica de deporte (genera ácido láctico)
- el metabolismo excesivo de las grasas genera cetoácidos (en diabéticos o en condiciones de ayuno)
- la pérdida de bicarbonato (diarreas)
- insuficiencia renal (no se eliminan H⁺ o no se recupera HCO₃⁻)

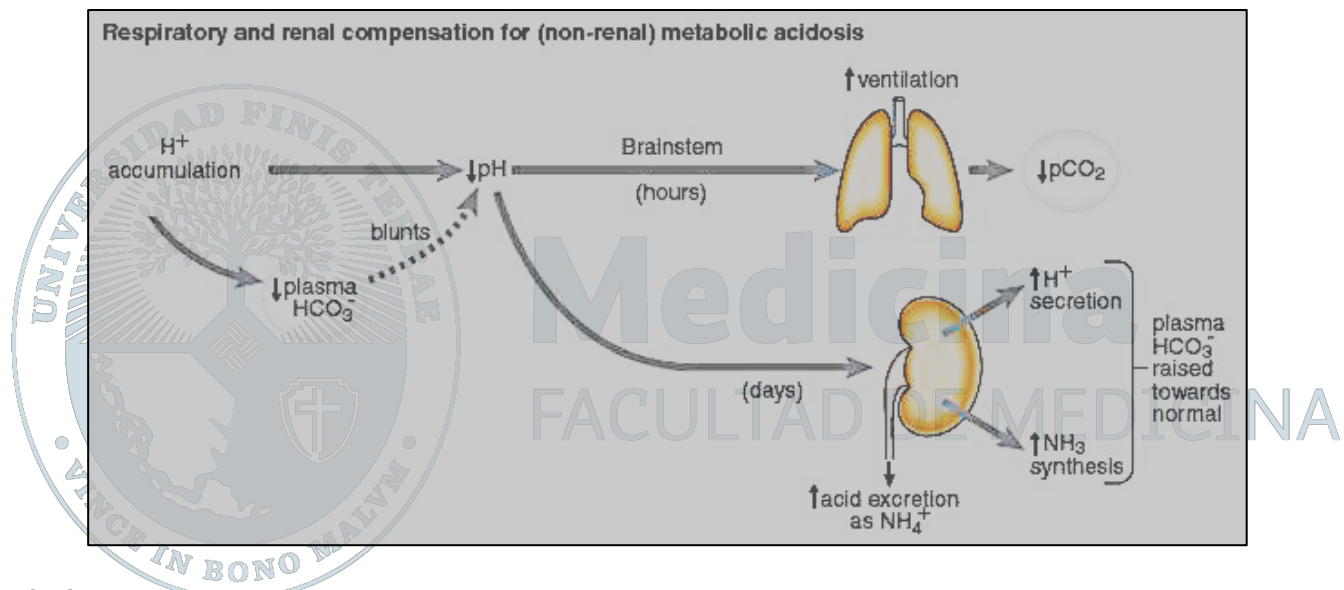
Compensación mediada por el sistema respiratorio

El equilibrio de ionización del ácido carbónico se desplaza hacia la izquierda (flechas de color rojo en la figura inferior), aumentando la [H₂CO₃] y la [CO₂] disuelto en el plasma. Este aumento se traduce en un aumento de la presión parcial del CO₂ gaseoso en los pulmones. Este exceso de CO₂ se elimina fácilmente aumentando la frecuencia respiratoria. Si **forzamos la respiración**, la presión parcial de CO₂ en los pulmones descenderá, y con ella la cantidad de CO₂ que se disuelve en sangre. El cociente HCO₃⁻/CO₂ aumentará, al igual que su logaritmo y con él, el pH (ver tabla inferior).

Problema: Acidosis metabólica	Respuesta: hiperventilación
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ <p style="text-align: center;">Addition of H⁺</p> <p style="text-align: center;">Increase respiratory rate CO₂ (Lungs)</p>	<p>Una disminución en la [CO₂] baja la [H₃O⁺] y sube el pH</p> <p style="text-align: center;">Alcalosis respiratoria</p> $\text{pH} = 6.1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0.03 \times \text{pCO}_2} \downarrow$

Compensación mediada por los riñones

En el riñón se estimula la secreción de H⁺ y la reabsorción de HCO₃⁻.



Alcalosis respiratoria

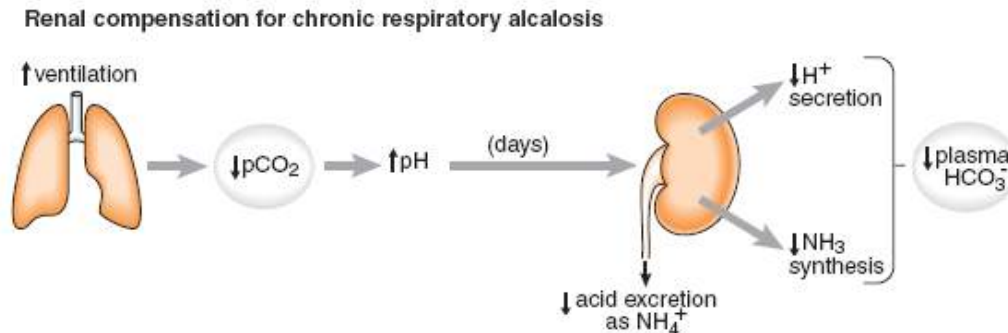
Si forzamos la respiración, disminuye la presión parcial de CO₂ en los pulmones y la [CO₂] disuelta en sangre. El cociente HCO₃⁻/CO₂ aumentará, al igual que su logaritmo, y el pH (figura de la derecha). Si el pH aumenta por encima de 7,35 se provoca una **alcalosis respiratoria**.

$$\text{pH} = 6.1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0.03 \times \text{pCO}_2} \downarrow$$

La hiperventilación se puede deber a:

- estados de ansiedad, estrés emocional, dolor, fiebre, hipotensión, embarazo.
- insuficiencia hepática.
- en alta montaña, la falta de oxígeno provoca una hiperventilación.

La **compensación renal**, consiste en una disminución en la secreción de H^+ y en una disminución en la reabsorción del HCO_3^- plasmático. Esta compensación no es inmediata (tarda entre dos y tres días), pero es bastante eficaz, ya que la disminución del HCO_3^- restablece los valores normales de pH.



Alcalosis metabólica

La **alcalosis metabólica** consiste en una disminución de la $[H^+]$ en la sangre. Las causas pueden ser diversas:

- pérdida de ácidos gástricos (vómitos)
- ingestión de álcali, bicarbonato o de antiácidos para facilitar la digestión
- abuso de diuréticos (se retiene un exceso de HCO_3^- y se pierden K^+ y H^+)

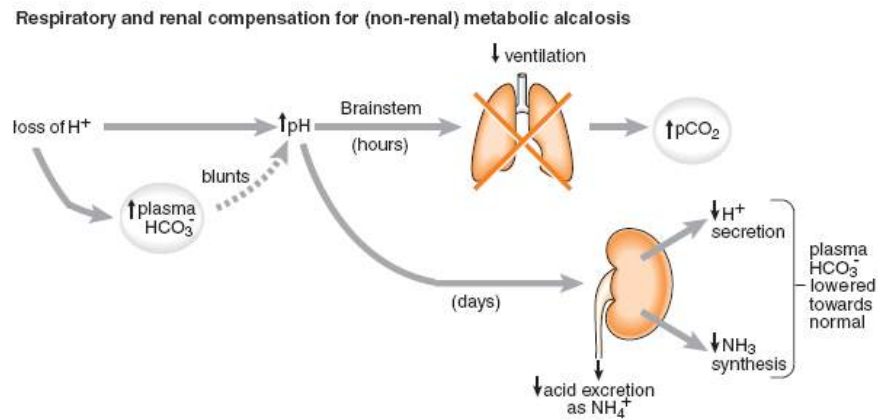
Compensación mediada por el sistema respiratorio

Al disminuir la $[H^+]$ el equilibrio de ionización del ácido carbónico se desplaza hacia derecha (flechas de color azul en la figura inferior), aumentando la disociación del H_2CO_3 . Al disminuir la $[H_2CO_3]$, el CO_2 disuelto en el plasma se combina con el agua para formar H_2CO_3 . La disminución del CO_2 disuelto en la sangre provoca que el CO_2 en estado gaseoso en los pulmones se disuelva en el plasma para restablecer el equilibrio. Se puede evitar que disminuya la presión parcial del CO_2 en los pulmones mediante una disminución de la frecuencia respiratoria. **Si contenemos la respiración**, la presión parcial de CO_2 en los pulmones aumentará, y con ella la cantidad de CO_2 que se disuelve en sangre. El cociente HCO_3^-/CO_2 disminuirá, al igual que su logaritmo, y el pH descenderá.

Problema: Alcalosis metabólica	Respuesta: contenemos la respiración
<p style="text-align: center;">Removal of H^+</p> $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ <p style="text-align: center;">Decrease respiratory rate ↓ CO_2 (Lungs)</p>	<p>Un aumento en la $[CO_2]$ sube la $[H_3O^+]$ y baja el pH</p>
	<p style="text-align: center;">Acidosis respiratoria</p> $pH = 6.1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{0.03 \times pCO_2}$

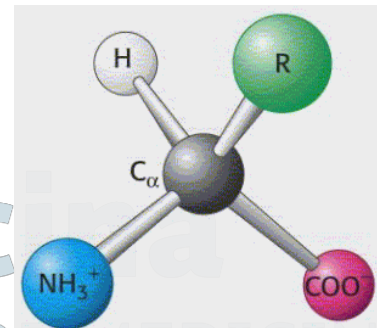
Compensación mediada por los riñones

En el riñón se reducen tanto la secreción de H^+ como la reabsorción de HCO_3^- . El exceso de HCO_3^- se elimina en la orina.

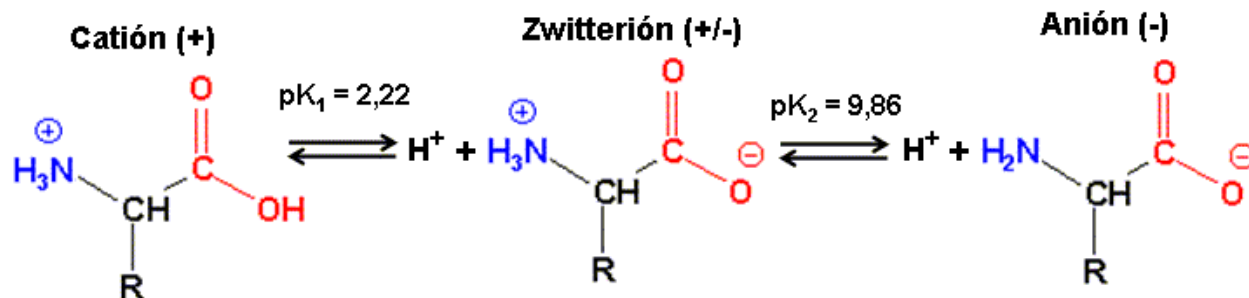


La característica más llamativa de los aminoácidos (AA) es la **existencia en una misma molécula de grupos ácidos** (capaces de ceder H^+) **y grupos básicos** (capaces de captar H^+). Por lo tanto, en medio ácido se comportan como bases, y en medio básico se comportan como ácidos. Las moléculas que presentan esta característica se dice que son **anfóteros** o **anfólitos**.

Los grupos ácidos y básicos pueden neutralizarse mutuamente, constituyendo una sal interna formada por un ión híbrido (carga positiva y carga negativa), que se llama zwitterión



Si consideramos un AA sencillo, éste puede adoptar tres formas iónicas diferentes:

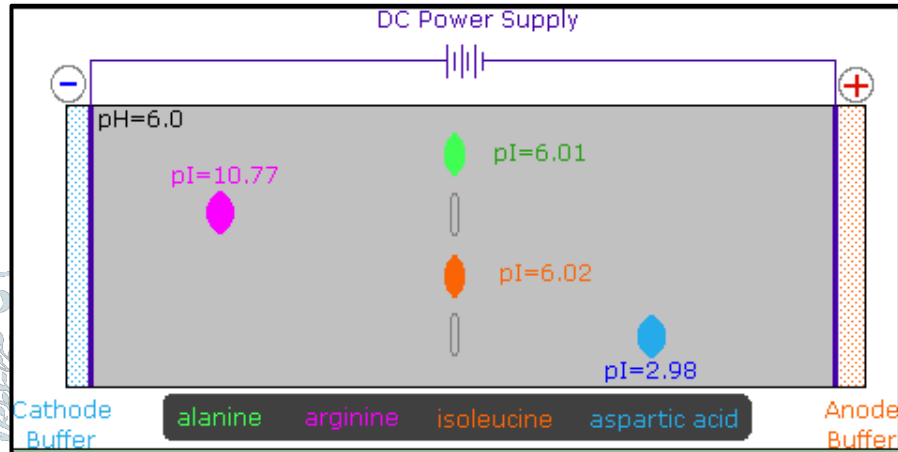


El primer grupo que se disocia es el carboxilo ($pK_1 = 2,22$). Por la proximidad del grupo NH_3^+ , el $COOH$ se comporta como un ácido moderadamente fuerte. Si aplicamos la ecuación de Henderson-Hasselbalch al primer equilibrio de disociación, resulta que a pH fisiológico (7,4), la concentración de la forma catiónica es prácticamente despreciable (una de cada 151.000 moléculas en la forma zwitterión). El segundo grupo en disociarse es el NH_3^+ . Como el pK_2 es 9,86, la concentración de la forma aniónica es muy pequeña en comparación con la forma zwitterión (1 molécula en forma aniónica por cada 300 en forma zwitteriónica). El AA se comporta a pH fisiológico como un ácido débil que está disociado al 0,35%.

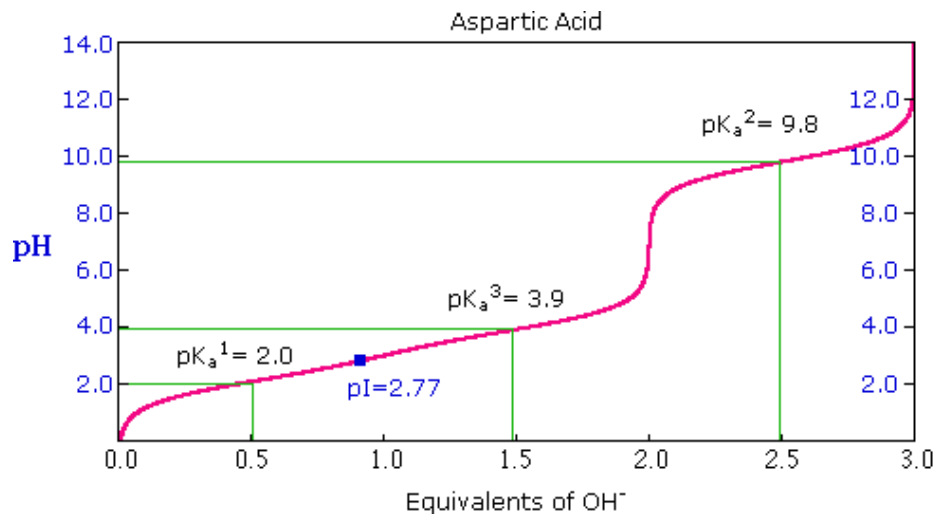
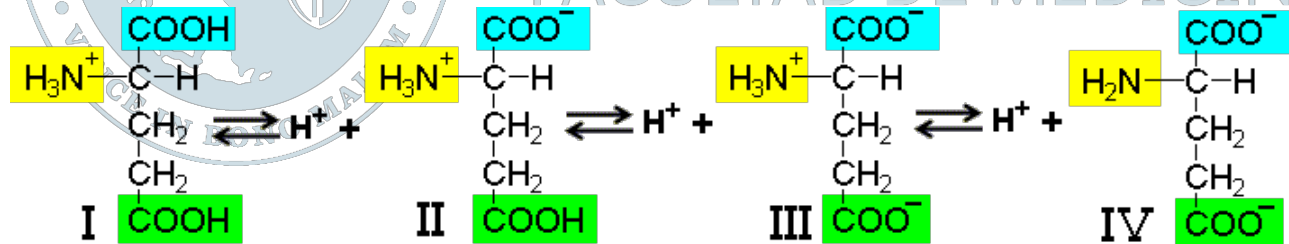
Existe un pH para el cual la carga eléctrica media de las moléculas es cero. Este pH se llama **punto isoeléctrico (pI)**. El pI es el pH en el que la molécula se disocia por igual en ambos sentidos, y como equidista de los dos valores de pK, puede obtenerse por su semisuma:

$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

Así, para la glicina ($pK_1=2,22$ y $pK_2=9,86$, el pI vale 6,04. Así, a $pH=6,04$ la inmensa mayoría de las moléculas de glicina estarían en forma de iones híbridos (zwitterión) y no se desplazarían hacia ningún polo al aplicarles un campo eléctrico:

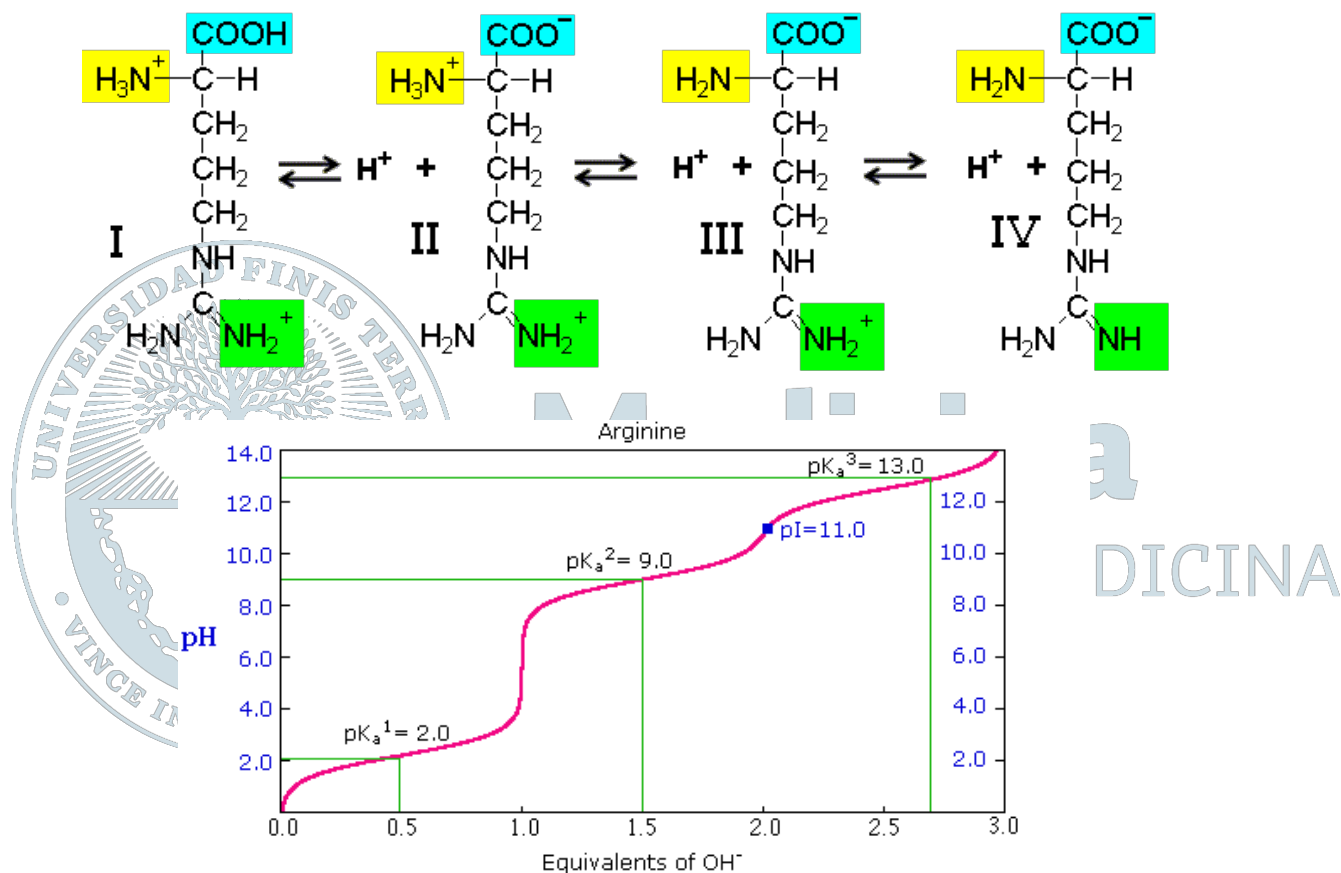


Cuando el AA contiene otros grupos ácidos o básicos, el poder amortiguador gana posibilidades. Así, el **ácido glutámico** tiene tres grupos disociables, cuyos pK son: $pK_1=2,1$; $pK_2=3,9$ y $pK_3=9,8$:



La forma I (totalmente protonada) tiene una carga neta positiva. La forma II tiene carga neutra (una positiva y una negativa), la forma III tiene una carga negativa y la forma IV tiene dos cargas negativas. El **punto isoeléctrico del ácido glutámico** será aproximadamente 3,0 (la semisuma de pK_1 y pK_2 , los pK que flanquean a la forma zwitterión). La proporción de moléculas en la forma IV (2 cargas negativas) es tan pequeña que puede considerarse como despreciable a la hora de calcular el pI .

En el caso del AA **arginina** existen dos grupos básicos y uno ácido. La disociación de la arginina se esquematiza del siguiente modo, donde $pK_1=2,2$; $pK_2=9,2$ y $pK_3=12,5$:



La forma I (totalmente protonada) tiene dos cargas positivas. La forma II tiene una carga neta positiva, la forma III es neutra (una positiva y una negativa) y la forma IV tiene una carga negativa. El **punto isoeléctrico de la arginina** será aproximadamente 10,85 (la semisuma de pK_2 y pK_3 , los pK que flanquean a la forma zwitterión). La proporción de moléculas en la forma I (2 cargas positivas) es tan pequeña que puede considerarse como despreciable a la hora de calcular el pI .

Las **proteínas** están formadas por la unión de AA mediante un enlace peptídico. Este enlace se produce entre el grupo COOH de un AA y el grupo NH_2 de otro, de forma que desaparecen sus propiedades amortiguadoras. Sin embargo, siempre existirá al menos **un grupo amino y un grupo carboxilo terminal**, que puedan actuar como amortiguadores. Además, hay algunos AA que aportan grupos ionizables en sus cadenas laterales: ácido aspártico y glutámico, arginina, lisina, histidina, etc. En la tabla de la derecha se recogen los valores de pK de estos grupos.

Los pK para la disociación de los grupos ácidos o básicos de estas cadenas laterales **pueden verse alterados por la influencia de otros grupos ionizables** próximos. La posibilidad de formar un puente de hidrógeno entre un residuo de tirosina y uno de ácido aspártico puede alterar el pK de la disociación del grupo carboxilo. Asimismo, el pK de la disociación del grupo carboxilo de una cadena lateral de ácido glutámico puede verse afectado por las interacciones electrostáticas que se pueden establecer con un residuo de lisina cercano. Un caso particularmente importante es el de la **histidina** próxima al grupo hemo de la hemoglobina, ya que su pK adopta valores muy distintos en función de que esté unida al oxígeno o no.

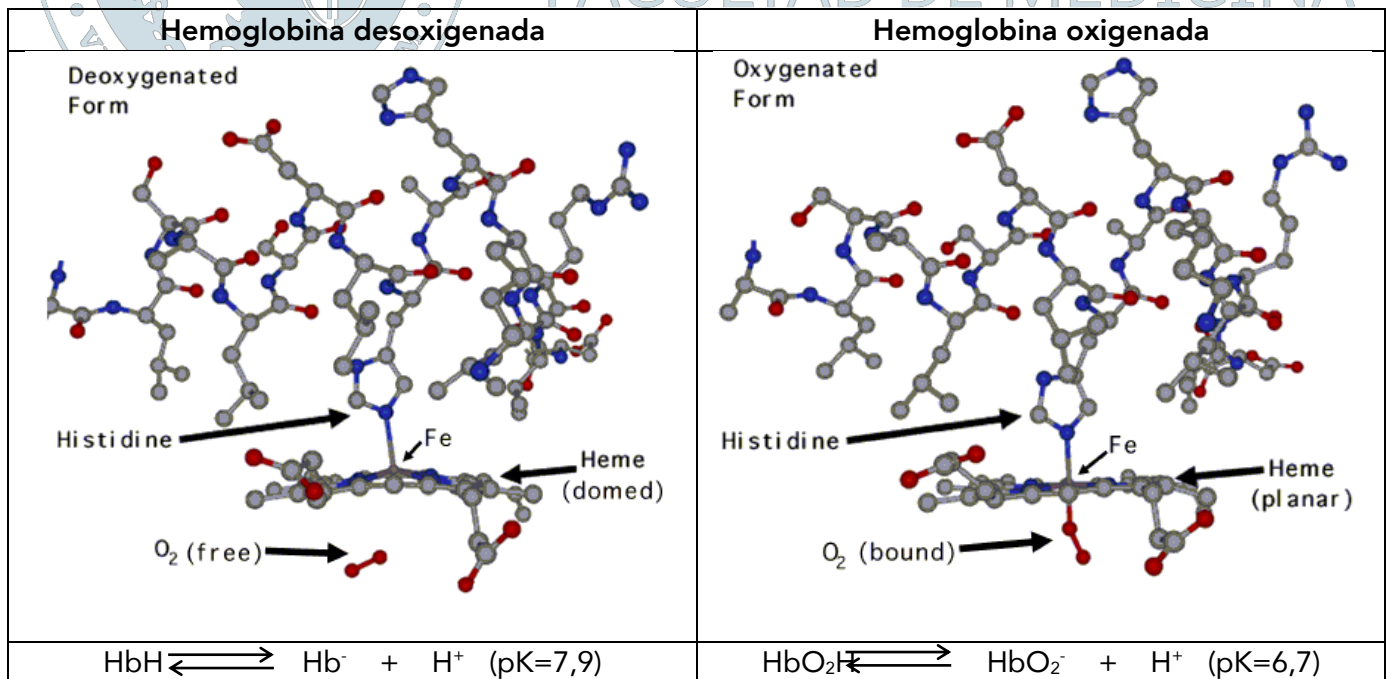
TABLE 3.4 pK_a values of some amino acids

Amino acid	pK _a values (25°C)		
	α-COOH group	α-NH ₃ ⁺ group	Side chain
Alanine	2.3	9.9	
Glycine	2.4	9.8	
Phenylalanine	1.8	9.1	
Serine	2.1	9.2	
Valine	2.3	9.6	
Aspartic acid	2.0	10.0	3.9
Glutamic acid	2.2	9.7	4.3
Histidine	1.8	9.2	6.0
Cysteine	1.8	10.8	8.3
Tyrosine	2.2	9.1	10.9
Lysine	2.2	9.2	10.8
Arginine	1.8	9.0	12.5

HEMOGLOBINA

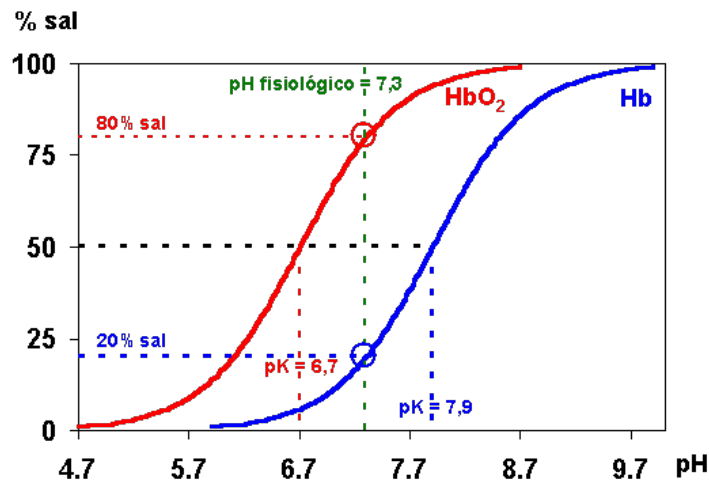
Las características de la hemoglobina (Hb) como amortiguador están íntimamente vinculadas a la **capacidad de disociación del grupo imidazólico del aminoácido histidina** unido al hierro que contiene el grupo hemo.

El pK de este grupo funcional, que es aproximadamente 7, tiene la especial propiedad de **modificarse en función de que la molécula de Hb esté unida al oxígeno (HbO₂) o no (Hb)**. La oxihemoglobina (HbO₂) es un ácido más fuerte que la Hb desoxigenada porque su pK es menor (ver figuras de la tabla inferior).



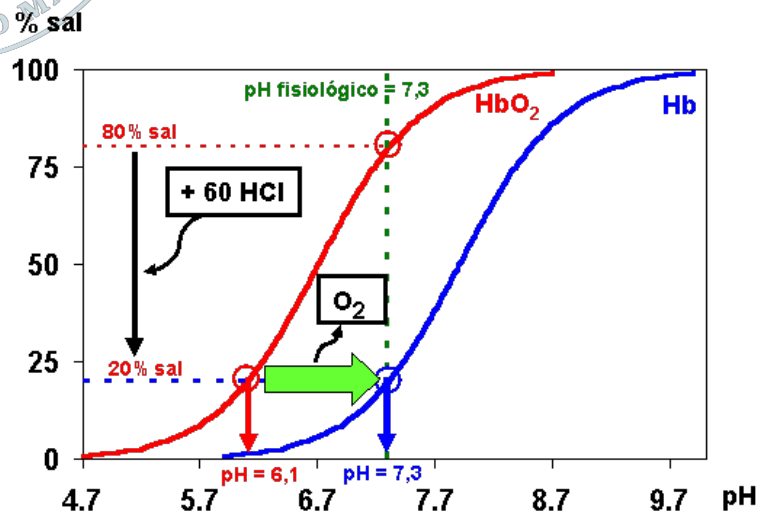
Esta propiedad le confiere una **eficacia amortiguadora excepcional**, que se ve favorecida por el hecho de que la Hb es una proteína muy abundante en la sangre (el 15% del total de proteína).

Si consideramos que en el eritrocito el pH interno es 7,3 y aplicamos la ecuación del Henderson-Hasselbalch, se puede calcular fácilmente que **para la HbO₂, el 80% de las moléculas están en forma disociada** y el 20% está en la forma ácida no disociada (curva de color rojo en la figura inferior).



En cambio, el 80% de la **Hb desoxigenada** se encuentra sin disociar, y el 20% está disociada (curva de color azul en la figura superior). Esta especial propiedad hace de la Hb un **amortiguador extraordinariamente eficaz**, puesto que es capaz de modificar su pK liberando O₂ y así soportar grandes cambios en la proporción sal/ácido sin que se produzca cambio alguno en el pH. Veamos un ejemplo.

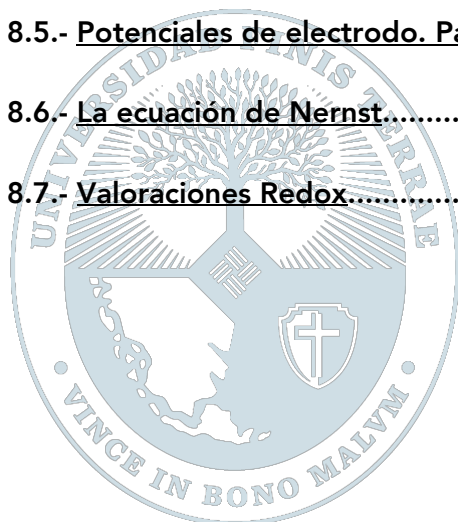
Supongamos que un eritrocito tiene **100 moléculas de HbO₂H a pH 7,3** (Figura inferior). En estas condiciones habrá 80 moléculas de HbO₂⁻ y 20 moléculas de HbO₂H. Si **introducimos 60 moléculas de HCl**, los H⁺ son captados por la forma salina (HbO₂⁻) para originar la forma ácida (HbO₂H). Esto origina un **cambio en la proporción sal/ácido de 80/20 a 20/80** que provocará un **cambio en el pH de 7,3 a 6,1** (curva roja de la figura inferior).



Sin embargo, bastará con que la HbO₂H **elimine 100 moléculas de O₂** (flecha verde de la figura superior) para que se convierta en HbH de modo que la proporción 20/80 sea compatible con un pH 7,3. En resumen, mediante la liberación de su O₂, la Hb ha sido capaz de captar un 60% de H⁺ sin sufrir ningún cambio en el pH.

8. REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION

8.1.- <u>Concepto de oxidación - reducción</u>	2
8.2.- <u>Número de oxidación</u>	3
8.3.- <u>Concepto de semirreacción</u>	6
8.4.- <u>Ajuste de reacciones Redox</u>	7
8.4.1.- En medio ácido o neutro.....	7
8.4.2.- En medio básico.....	9
8.5.- <u>Potenciales de electrodo. Pares oxidación - reducción</u>	10
8.6.- <u>La ecuación de Nernst</u>	14
8.7.- <u>Valoraciones Redox</u>	16



Medicina
FACULTAD DE MEDICINA

8.1.- Concepto de oxidación reducción.

En este tema vamos a estudiar un tipo de reacciones denominadas de oxidación – reducción, que son muy importantes para nuestra vida cotidiana. La energía que necesitamos para realizar cualquier actividad, la obtenemos fundamentalmente de procesos de oxidación – reducción, como el metabolismo de los alimentos, la respiración celular, etc. Además, son responsables de procesos tan dispares como la corrosión de los metales, el oscurecimiento de una manzana cortada, la acción de los conservantes alimenticios, la combustión, el blanqueado del “cloro”, ...

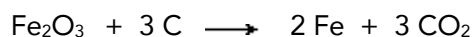
Hoy en día, las reacciones de oxidación – reducción se utilizan en infinidad de procesos, especialmente en el campo de la industria, por ejemplo, en la generación de energía eléctrica (pilas electroquímicas), o el proceso inverso, es decir, a través de la electricidad, provocar reacciones químicas que no son espontáneas, de gran utilidad para la obtención de metales y otras sustancias de gran interés social (electrólisis). También son de gran utilidad para la labor policial, ya que una reacción de este tipo, entre el ión dicromato y el alcohol etílico, es la que permite determinar con gran precisión el grado de alcoholemia de conductores.

Las reacciones de oxidación – reducción, también llamadas REDOX, presentan un cierto paralelismo con las reacciones ácido – base, ya que ambas se llaman reacciones de transferencia. Mientras que en las ácido – base se transfieren protones del ácido a la base, en las redox, se produce una transferencia de electrones del reductor al oxidante. Por ejemplo:



en la que existe una transferencia de electrones del Zn (que pierde 2 electrones) al Cu^{+2} (que los gana).

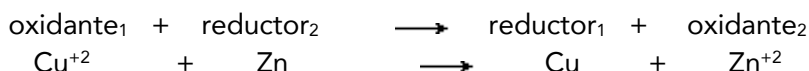
Las reacciones redox son muy fáciles de identificar cuando tienen lugar entre iones o compuestos iónicos, ya que es sencillo ver entre qué especies tiene lugar la transferencia de electrones; pero, cuando tiene lugar entre sustancias covalentes, no es tan obvio reconocerlas, por ejemplo:



podríamos decir que el C se ha oxidado porque ha incorporado oxígeno transformándose en la molécula de CO_2 y, el Fe_2O_3 se reduce porque lo pierde, obteniéndose hierro metálico. Este concepto de oxidación – reducción, debido a Lavoisier, ha quedado desfasado, ya que hay reacciones redox en las que el oxígeno ni siquiera interviene.

Según el concepto actual: Una sustancia se oxida cuando pierde electrones, que cede a otra sustancia que es la que se reduce, luego la oxidación es una pérdida de electrones y la reducción una ganancia de electrones.

Cuando un compuesto se oxida, siempre hay otro que se reduce. Al primero se le llama reductor y al segundo oxidante. Por ejemplo:



8.2.- Número de oxidación.

Una forma práctica de averiguar si una sustancia se oxida o se reduce es mediante su índice de oxidación (también llamado número de oxidación).

El índice de oxidación de un elemento químico es el número de electrones en exceso o en defecto de un átomo del elemento respecto a su estado neutro. Puede ser positivo, si hay defecto de electrones o negativo si hay exceso; por ejemplo:

- positivo: Na^+ (i.o. = +1) , Ca^{+2} (i.o. = +2)

- negativo: Cl^- (i.o. = -1) , O^{-2} (i.o. = -2)

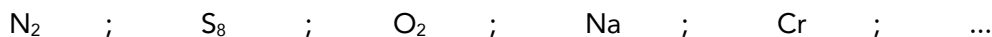
Para determinar el índice de oxidación de un elemento combinado con otro:

- si el enlace es iónico, el índice de oxidación coincide con el número de electrones que ha ganado o perdido en la cesión de electrones que ha tenido lugar en el enlace con el signo correspondiente (positivo si pierde y negativo si gana).
- si el enlace es covalente, coincide con el número de electrones que está compartiendo ese elemento, siempre en valor absoluto.

En cualquier caso, los índices de oxidación no son cargas reales, sino cargas ficticias que nos ayudan a averiguar si una especie se ha oxidado o reducido en una determinada reacción química.

Si aumenta el índice de oxidación indica que pierde electrones y por lo tanto se oxida, (es el reductor), y si, por el contrario, disminuye, indica que gana electrones y por lo tanto se reduce, (es el oxidante). Pero, ¿cómo se calcula el índice de oxidación?; para ello hay una serie de reglas que a continuación vamos a enumerar:

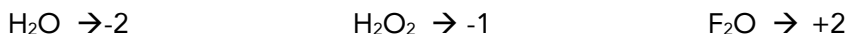
- a) El estado de oxidación de cualquier elemento en su forma alotrópica (tal y como se presenta a temperatura ambiente y presión atmosférica) es cero.



- b) En sustancias iónicas monoatómicas, coincide con la carga del ion, por ejemplo:



- c) El estado de oxidación del oxígeno, combinado con otros elementos, es siempre -2, excepto en los peróxidos en los que es -1, en los superóxidos que es -1/2 y en el difluoruro de oxígeno que es +2, ya que el flúor es único elemento más electronegativo que el oxígeno:



- d) El hidrógeno, combinado con otros elementos, siempre tiene +1, excepto en los compuestos binarios metálicos, (hidruros metálicos), donde es -1.

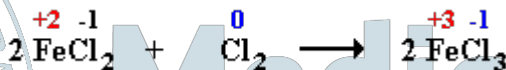


- e) El número de oxidación del Flúor, en un compuesto, es siempre -1. El resto de los halógenos pueden tener índices de oxidación negativos cuando se combinan con elementos más electronegativos que ellos o positivos si se combinan con elementos más electronegativos (por ejemplo, el oxígeno).



- f) Los demás índices de oxidación se escogen de manera que la carga (ficticia) total de la molécula sea nula, o si se trata de un ion coincida con su carga.
- g) Los índices de oxidación no tienen porqué ser números enteros, como ya hemos visto, pueden ser fraccionarios o incluso cero.

Vamos a ver unos ejemplos: (los índices de oxidación figuran en la parte superior de cada elemento):



el cloro reduce su índice de oxidación de (0) a (-1), lo que indica que gana electrones reduciéndose; es el oxidante. En cambio, el hierro aumenta su índice de oxidación de (+2) a (+3), lo que indica que pierde electrones oxidándose, es el reductor.

Otro ejemplo: ¿qué índice de oxidación tienen todos los átomos del ion sulfato?



el oxígeno tiene índice de oxidación (-2) ya que no se trata ni de un peróxido ni del difluoruro de oxígeno. Como hay 4 oxígenos, la suma de los índices de oxidación de los cuatro será (-8) y, ya que el ion sulfato debe poseer una carga total de -2, el índice de oxidación del azufre en este caso será de (+6) ya que: $+6 - 8 = -2$.

Por último, recordar que para averiguar si una reacción es de oxidación-reducción, basta con calcular los índices de oxidación de todos los elementos que en ella intervienen y observar si hay variación en alguno de ellos. De haberla, la reacción es redox, por el contrario, si no hay variación, no lo será.

El concepto de oxidante o reductor, al igual que el de ácido – base, es relativo para cada sustancia, es decir, una sustancia puede actuar como oxidante frente a otra que tenga más tendencia a ceder electrones, y viceversa, podría actuar como reductora frente a otra que tuviese más tendencia que ella a ganarlos.

Al igual que definíamos en las reacciones ácido – base el par ácido/base conjugada, en las reacciones Redox se puede definir el par oxidante/forma reducida, por ejemplo, $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ o Cl_2/Cl^- . Es importante tener en cuenta que, en todo proceso redox hay dos pares oxidante-reductor por lo menos.

Por otro lado, podemos sacar la conclusión de que, por ejemplo, el ion permanganato (MnO_4^-) solo puede actuar como oxidante ya que el índice de oxidación del Mn (+7) sólo puede disminuir, mientras que, por ejemplo, el Fe, sólo puede actuar como reductor, ya que su índice de oxidación (0) sólo puede aumentar. Hay situaciones como la del ión clorito, (ClO_2^-) que podría actuar como oxidante o como reductor ya que el índice de oxidación del Cloro (+3), podría tanto aumentar como disminuir.

Recordemos que el índice de oxidación es:

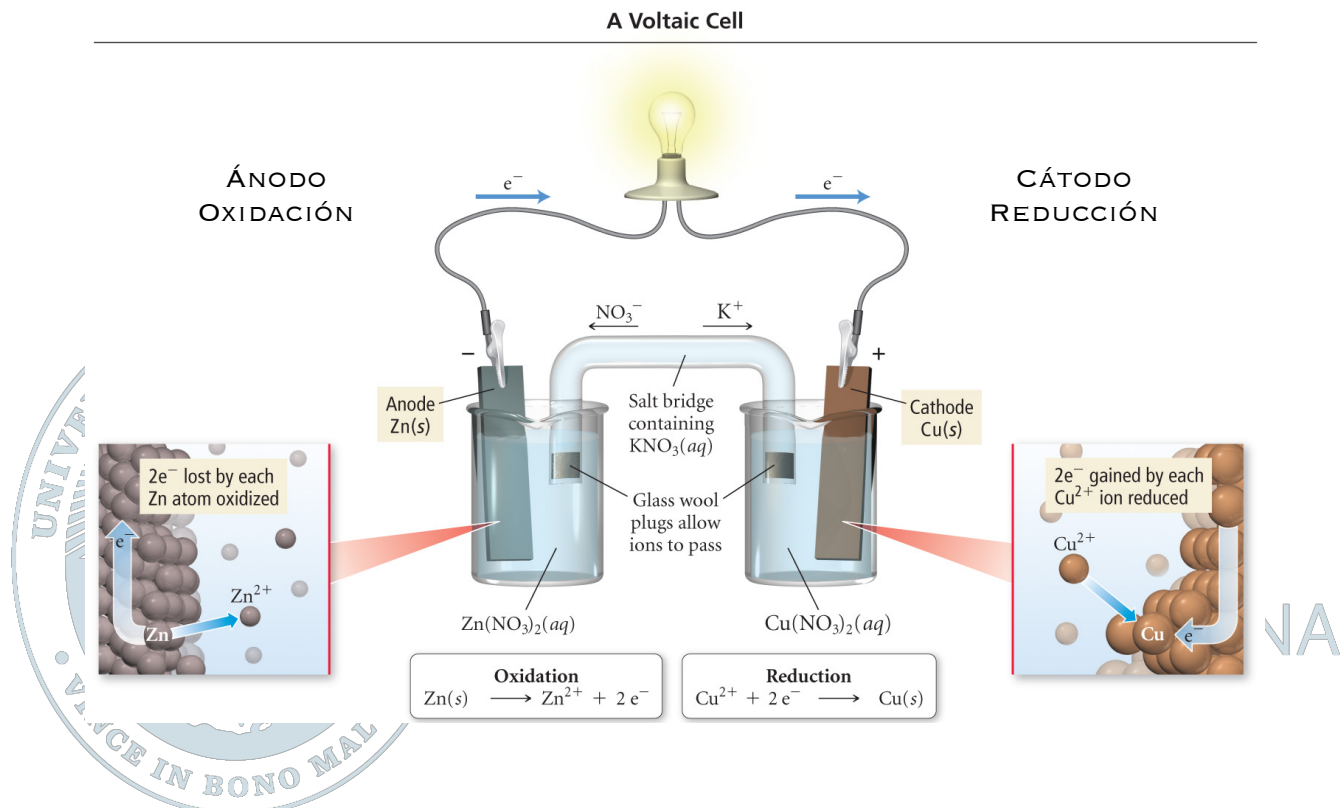
- Enlace iónico: el número de cargas que tiene ese átomo al ganar o perder electrones de su capa de valencia para adquirir configuración electrónica de gas noble.
- Enlace covalente: el número de cargas eléctricas ficticias que tendría ese átomo si los electrones compartidos se asignasen al átomo más electronegativo.

No conviene confundir el índice de oxidación con:

- La carga eléctrica, ya que, aunque en ocasiones coincida, en los compuestos covalentes no ocurre (ya que no hay cargas) y en algunos compuestos iónicos tampoco, por ejemplo, en el Fe_3O_4 el índice de oxidación para el oxígeno es (-2) mientras que para el Fe es (+8/3) que, evidentemente, no coincide con la carga eléctrica ya que no puede ser fraccionaria.
- La valencia, ya que hay compuestos en los que tampoco coincide, por ejemplo, en el metano (CH_4), la dimetilcetona (CH_3COCH_3) o el formaldehído (HCHO), el carbono en todos ellos actúa con valencia covalente 4 mientras que su índice de oxidación de es -4 en los dos primeros y 0 en el tercero.

8.3.- Concepto de semirreacción.

La oxidación y la reducción son dos conceptos que se producen siempre de forma simultáneamente, denominándose al proceso global de oxidación-reducción o redox. Esto es debido a que los electrones perdidos en la oxidación son los ganados en la reducción. No obstante, en el laboratorio, se pueden separar ambos procesos, aunque se sigan produciendo de forma simultánea en lo que se llama una pila electroquímica:

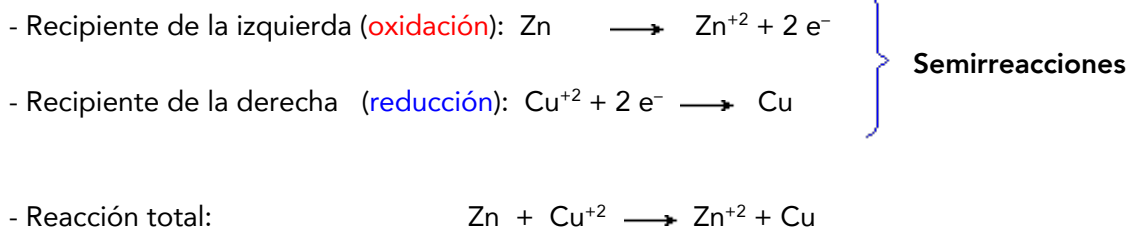


En un dispositivo como el de la figura, se comprueba experimentalmente que se establece una corriente de electrones del Zn al Cu.

El puente salino es un tubo en forma de "U" lleno de una disolución iónica, por ejemplo, de KCl (o KNO₃), taponado en sus extremos por una lana de vidrio o algodón y que tiene una doble función:

- Cierra el circuito al permitir el paso de cationes y aniones de un recipiente a otro por difusión, concretamente los aniones al recipiente del ánodo (donde se verifica la oxidación) y a los cationes al recipiente del cátodo (donde tiene lugar la reducción).
- El flujo de los iones de la disolución que contiene el puente salino, evita la acumulación de carga. Por ejemplo, si la disolución es de cloruro potásico (K⁺ y Cl⁻), al recipiente del ánodo irán los iones de Cl⁻ contrarrestando la acumulación de carga positiva por la presencia, cada vez mayor, de iones Zn²⁺, y en el recipiente del cátodo, los iones K⁺ compensando la desaparición de los iones Cu²⁺.

Lo que ocurre es lo siguiente:



el zinc del ánodo pierde 2 electrones cargándose positivamente (Zn^{+2}) y pasando a la disolución de sulfato de cinc. Los electrones que pierde el Zn, pasan a través del hilo conductor del ánodo al cátodo (por eso el amperímetro marcará el paso de la corriente eléctrica); y, el cátodo al cargarse negativamente, atraerá hacia él a los iones de Cu^{+2} que al captar a los electrones se transformarán en cobre metálico que se depositará en el cátodo. El puente salino, como ya hemos indicado, impedirá que exista acumulación de carga del mismo signo en cualquiera de los dos recipientes, pasando carga en sentido inverso al de la pila electroquímica. La pila de este tipo llamada pila de Daniell, ya que fue ideada por primera vez por este químico británico (John Frédéric Daniell, 1790-1845) en 1831.

En realidad, estamos manipulando una reacción redox separándola en dos semirreacciones para tratar de comprenderla mejor. Asimismo, las semirreacciones sirven para comparar la fuerza de diversos agentes oxidantes y reductores. También las utilizaremos para ajustar reacciones redox como veremos a continuación.

8.4.- Ajuste de reacciones redox.

Las reacciones redox suelen ser bastante complejas de ajustar, por lo que se han ideado varios métodos para poder hacerlo con mayor facilidad. Uno de ellos es el llamado método del ion-electrón, que es el que utilizaremos.

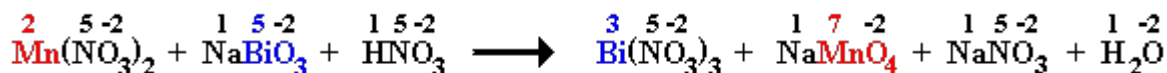
Este método tiene ligeras diferencias si la reacción a ajustar tiene lugar en medio ácido o en medio básico, por ese motivo las diferenciaremos:

8.4.1.- Ajuste de reacciones REDOX en medio ácido o neutro.

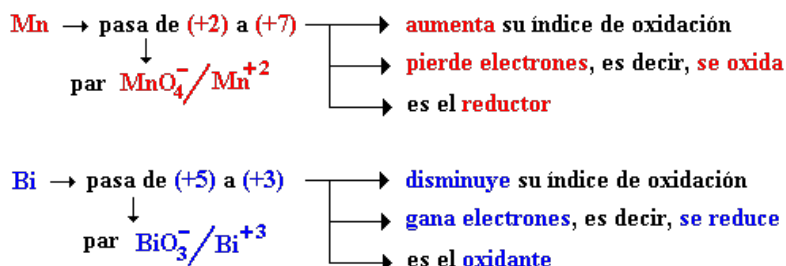
Vamos a ver cada uno de los pasos que hay que seguir para ajustar una reacción redox en medio ácido por el método del ion-electrón con un ejemplo:



1. Identificar las especies que se oxidan y se reducen mediante el cálculo de los índices de oxidación:



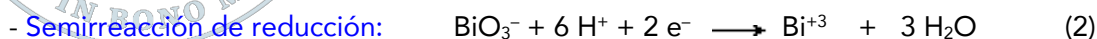
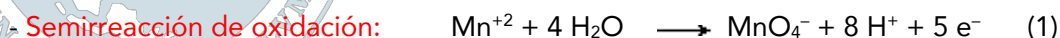
nos damos cuenta de que sí es una reacción redox puesto que hay dos elementos que presentan variación en su índice de oxidación:



2. Escribir las dos semirreacciones: Hay que coger tan solo los compuestos donde se encuentran los elementos que se oxidan o se reducen, y si esos compuestos son sales o hidróxidos, hay que disociarlos previamente cogiendo el ion donde se encuentran los citados elementos:

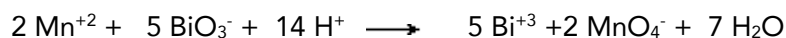
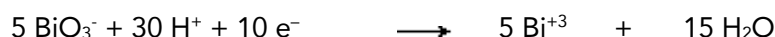
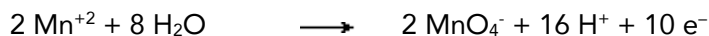


3. Ajustar las semirreacciones: igualando en primer lugar el elemento que se oxida o se reduce, añadiendo posteriormente agua donde falten oxígenos, luego protones ajustando los hidrógenos, y por último electrones para encajar las cargas. En nuestro caso:

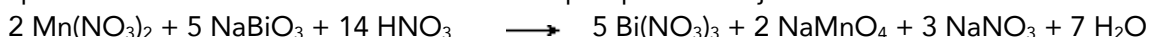


si el proceso seguido es correcto hasta el momento, en la semirreacción de oxidación se deben "perder" electrones y en la de reducción se deben "ganar".

4. Sumar las dos semirreacciones de tal manera que multiplicando cada una de ellas por un número entero, se eliminen los electrones, ya que el mismo número de electrones que pierde el reductor deben ser los que gane el oxidante. En nuestro caso multiplicaremos la ecuación (1) por 2 y la ecuación (2) por 5:



5. Comparar la reacción obtenida con la reacción que queremos ajustar:

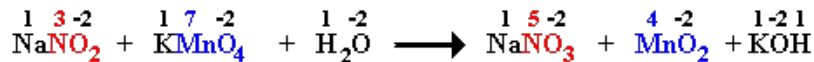


8.4.2.- Ajuste de reacciones REDOX en medio básico.

El método que acabamos de ver es válido si la reacción está en medio neutro o ácido (como la del ejemplo ya que tiene ácido nítrico), pero si estuviese en medio básico, antes de realizar el 5º paso, deberíamos añadir aniones oxidrilo (OH⁻) a ambas partes de la reacción para eliminar los protones (H⁺) formando agua. Por ejemplo:



1º.- Identificar las especies que se oxidan y se reducen.



N → pasa de (+3) a (+5)
↓
par NO₃⁻/NO₂⁻

- aumenta su índice de oxidación
- pierde electrones, es decir, se oxida
- es el reductor

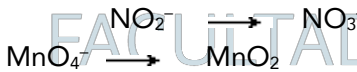
Mn → pasa de (+7) a (+4)
↓
par MnO₄⁻/MnO₂

- disminuye su índice de oxidación
- gana electrones, es decir, se reduce
- es el oxidante

2º.- Escribir las dos semirreacciones:

- semirreacción de oxidación:

- semirreacción de reducción:

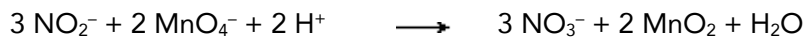
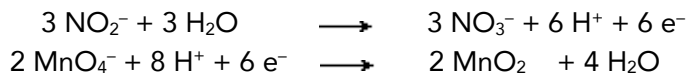


3º.- Ajustar cada una de las semirreacciones:

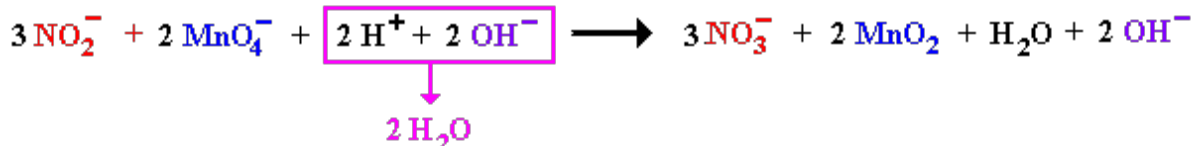
- semirreacción de oxidación: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ (1)

- semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (2)

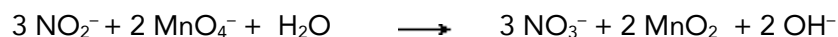
4º.- Sumar las dos semirreacciones: multiplicaremos la ecuación (1) por 3 y la ecuación (2) por 2 para que las dos semirreacciones intercambien el mismo número de electrones:



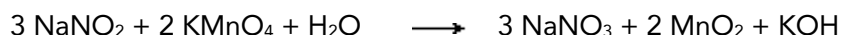
como la reacción a ajustar es básica (ya que posee hidróxido potásico) tendremos que añadir a derecha e izquierda 2 grupos OH⁻ para eliminar los protones formando agua:



y simplificando una de las dos aguas formadas a la izquierda de la reacción con la que teníamos en la derecha, resulta:

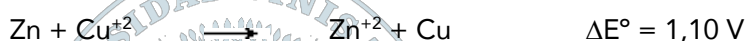


5°.- Comparar la reacción obtenida con la reacción que queremos ajustar:



8.5.- Potenciales de electrodo. Pares redox.

La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo cuando circula corriente eléctrica se denomina potencial de la celda "E" y coincide con la fuerza electromotriz. El potencial de una pila electroquímica, nos puede dar mucha información sobre el sentido en el que se van a verificar las reacciones redox, por ejemplo:



la reacción es espontánea.

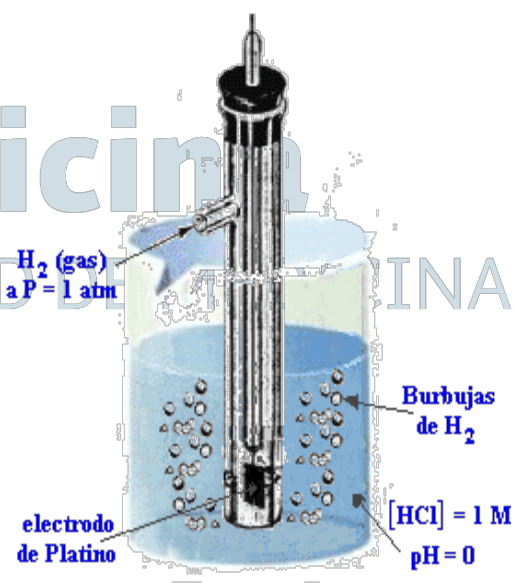
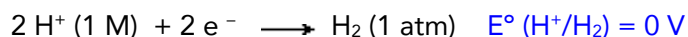


la reacción no es espontánea.

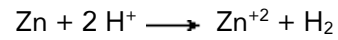
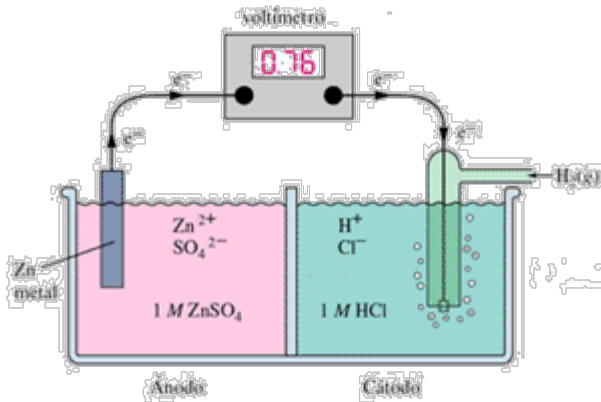
Es decir, si el potencial es positivo, será espontánea la reacción y si es negativo, la reacción será forzada.

Sin embargo, es imposible medir el potencial de un electrodo aislado, pero, si arbitrariamente asignamos un valor cero a un electrodo concreto, este nos puede servir como referencia para determinar los potenciales relativos del resto de electrodos. De esta manera, podremos comparar el efecto oxidante o reductor de varias sustancias (su fuerza).

El potencial de referencia que se toma por convenio es el siguiente:



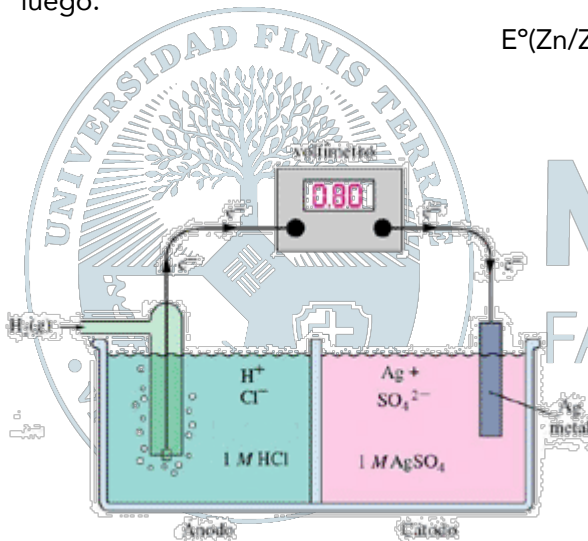
se construyen entonces, pilas electroquímicas donde uno de los electrodos sea el de Hidrógeno y se miden los potenciales, por ejemplo:



$$\Delta E = 0,76 \text{ V}$$

luego:

$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,76 \text{ V}$$



$$\Delta E = 0,80 \text{ V}$$

luego:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

ahora es evidente que los dos potenciales deben tener signos distintos, ya que en el primer caso el cinc se está oxidando y en el segundo, la plata se está reduciendo. Para poder hacer comparaciones se toman, por convenio, las reacciones en el sentido de reducción (potenciales normales de reducción):



con este procedimiento, podemos calcular el potencial normal de reducción de cualquier par redox, y por lo tanto, se podrá establecer una ordenación del más positivo al más negativo.

En la siguiente tabla te mostramos algunos de los potenciales de reducción en condiciones estándar ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ a 25°C y Presión 1 atmósfera), referidos al potencial del hidrógeno.

Potenciales tipo de electrodo en disoluciones ácidas $[H^+] = 1 M$ a $25\text{ }^\circ C$

Semirreacción	E° (voltios)
$F_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-$	2,80
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,77
$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	1,69
$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{+2} + 4 H_2O$	1,51
$PbO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \longrightarrow Pb^{+2} + 2 H_2O$	1,45
$Cl_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{-2} + 14 H^+ + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{+3} + 7 H_2O$	1,33
$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \longrightarrow Mn^{+2} + 2 H_2O$	1,23
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,23
$Br_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-$	1,06
$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2 H_2O$	0,96
$2 Hg^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Hg_2^{+2}$	0,92
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	0,80
$Hg_2^{+2} + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg$	0,79
$Fe^{+3} + 3 e^- \longrightarrow Fe$	0,77
$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2$	0,68
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{-2}$	0,56
$I_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-$	0,54
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	0,52
$Cu^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Cu$	0,34
$Cu^{+2} + e^- \longrightarrow Cu^+$	0,15
$2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$	0,00
$Cd^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Cd$	-0,40
$Cr^{+3} + e^- \longrightarrow Cr^{+2}$	-0,41
$Fe^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Fe$	-0,44
$Zn^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Zn$	-0,76
$Mn^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Mn$	-1,18
$Al^{+3} + 3 e^- \longrightarrow Al$	-1,66
$H_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 H^-$	-2,25
$Mg^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Mg$	-2,37
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	-2,71
$Ca^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Ca$	-2,87
$Ba^{+2} + 2 e^- \longrightarrow Ba$	-2,90
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	-2,93
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3,05

Poder oxidante

Poder reductor

Un par redox actuará como oxidante (se reducirá) frente a cualquier otro situado por debajo de él, y viceversa, un par redox actuará como reductor (se oxidará) frente a cualquier otro situado por encima de él. Es decir, el par que tenga un mayor potencial de reducción, será el oxidante (se reducirá). Por ejemplo:

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

en una confrontación entre estos pares, será el Cu el que se reducirá (oxidante), ya que tiene mayor potencial de reducción, y el Zn el que se oxidará (reductor); luego la reacción que tendrá lugar entre ellos será:



pero, si el cobre actuase con la plata:

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

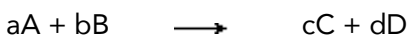
la plata se reducirá (ya que tiene mayor potencial de reducción) y será el cobre el que se oxidará:



Los potenciales normales de reducción, además de predecirnos el sentido de la reacción, también nos pueden dar una idea de lo desplazada que está dicha reacción hacia la derecha (recordemos que todas las reacciones, incluidas las redox, son de equilibrio). A medida que la diferencia de los potenciales de reducción de los dos pares que intervienen en la reacción sea mayor, ésta, será más espontánea y más desplazada hacia la derecha. Dicho de otro modo, cuanto más separados estén los pares redox en la escala de tensiones, mayor será la extensión de la reacción entre el oxidante más poderoso y el reductor más vigoroso (mayor será su constante de equilibrio).

8.6.- La ecuación de Nerst.

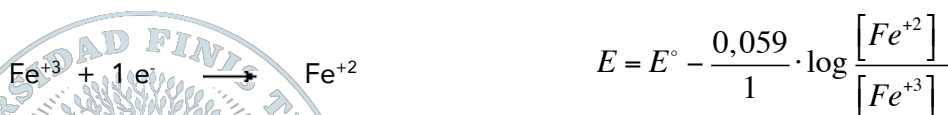
Todos los potenciales que hemos calculado hasta ahora son en condiciones estándar, es decir, $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$ (en el caso de gases) y concentración = 1 M. Pero los potenciales dependen de las concentraciones, y esa dependencia viene dada por la ecuación de Nerst. Por ejemplo, para la reacción:



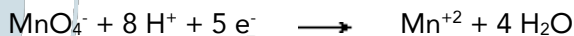
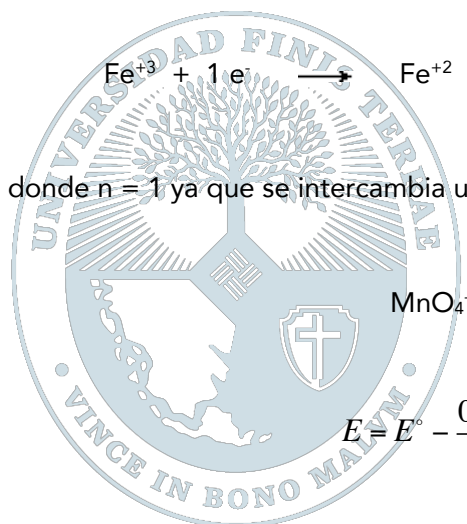
$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

donde n es el número de electrones que se intercambian en la reacción.

Por ejemplo, el potencial para la siguiente semirreacción será:



donde $n = 1$ ya que se intercambia un electrón en el proceso. Veámoslo con otro ejemplo:



$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

observa que, al igual que en las constantes de acidez (y basicidad), la concentración de agua no aparece en la expresión del potencial.

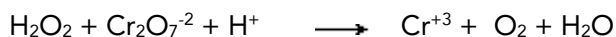
La ecuación de Nerst también nos sirve para calcular constantes de equilibrio, ya que de la ecuación (1) se deduce que:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \longrightarrow E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log K_c$$

teniendo en cuenta que cuando se alcance el equilibrio el potencial de la pila obtenido con los pares de la reacción estudiada será nulo, y despejando el valor de la constante de equilibrio:

$$K_c = 10^{\frac{E^\circ \cdot n}{0,059}}$$

Vamos a calcular la constante de equilibrio para una reacción concreta:



para ello nos dan como datos:

$$E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/ \text{Cr}^{+3}) = 1,33 \text{ V}$$

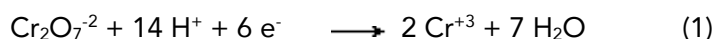
$$E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$$

como el ion dicromato posee un mayor potencial de reducción, será éste quién se reduzca, mientras que el agua oxigenada se oxidará, por lo tanto el potencial estándar de la reacción será:

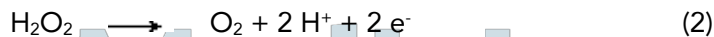
$$\Delta E^\circ = 1,33 - 0,68 = 0,65 \text{ V}$$

a continuación hay que ajustar la reacción para ver cuántos electrones son intercambiados:

reducción:



oxidación:



multiplicando la ecuación (2) por tres y sumándolas, resulta:



en la que se intercambian 6 electrones, por lo tanto, aplicando la ecuación de Nerst:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log K_c \quad \longrightarrow \quad 0 = 0,65 - \frac{0,059}{6} \cdot \log K_c$$

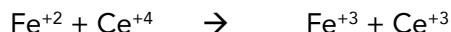
comprueba que como valor de "n" hemos puesto un 6 puesto que en la reacción se intercambian 6 electrones (aunque en la reacción global no aparezcan). Despejando el valor de la constante de equilibrio:

$$K_c = 10^{\frac{E \cdot n}{0,059}} = 10^{\frac{0,65 \cdot 6}{0,059}} = 10^{66,1} = 1,26 \cdot 10^{66}$$

como la reacción posee una constante de equilibrio muy grande, estará muy desplazada hacia la derecha.

8.7.- Valoraciones Redox.

Las valoraciones redox son muy similares a las valoraciones ácido-base. Vamos a verlo con un ejemplo:



Para determinar el punto de equivalencia (que será aquel en el que todo el Fe^{+2} se haya oxidado a Fe^{+3}) se utiliza un indicador redox.

Un indicador redox, está formado por un par redox, cuya forma oxidada presenta un color diferente a su forma reducida. En la mayoría de los casos, el indicador utilizado suele ser uno de los agentes redox de la reacción, Así, por ejemplo, en la volumetría de una disolución acuosa de oxalato sódico ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) acidulada con sulfúrico, se utiliza permanganato potásico como agente oxidante y como indicador. Las disoluciones de permanganato son de color violeta oscuro y al reducirse en medio ácido a iones manganeso (II) (Mn^{+2}), (antes denominados iones manganosos o "sal manganesa") pasan a color rosa pálido casi incoloro. Por lo tanto, si tenemos una disolución de oxalato cuya concentración queramos determinar, le introduciremos gota a gota una disolución de concentración perfectamente conocida de permanganato. Mientras el permanganato se decolore, indicará que todavía hay oxalato. Cuando añadamos una gota y no desaparezca su color en la disolución, sabremos que hemos llegado al punto de equivalencia. Conociendo el volumen inicial de la disolución de oxalato, la concentración de la disolución de permanganato y el volumen añadido, podremos determinar la concentración de la disolución de oxalato, que es lo que pretendía la valoración redox.

Actualmente, en muchos países, un ciudadano que conduzca un automóvil teniendo en su sangre una concentración de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) que se sospeche sea elevada, es posible que se vea obligado a someterse a un "análisis de su aliento". La técnica utilizada es hacer que sopla un volumen determinado de aire de sus pulmones (hasta llenar una pequeña bolsa), y que éste pase a través de una disolución acidulada de dicromato potásico, de color naranja. El dicromato en presencia del etanol se reduce a iones Cr^{+3} , (que son de color verde), mientras que el etanol se oxida a ácido acético. La cantidad de dicromato existente es la justa para oxidar a la máxima cantidad de alcohol permitida, por lo tanto, si la disolución de dicromato (de color naranja) se vuelve de color verdosa, es porque el dicromato se ha agotado (se ha superado el punto de equivalencia) y el "peligroso individuo" en cuestión está conduciendo con más alcohol en su sangre del que la legislación le permite.



En la determinación cuantitativa de la concentración de un agente oxidante o reductor, mediante una volumetría redox, tradicionalmente se ha utilizado la igualdad de equivalentes-gramo (de manera similar a como se definió en el tema de ácido-base). Sin embargo, la IUPAC recomienda que se resuelvan los problemas con concentraciones de las disoluciones (cálculos estequiométricos), porque resulta mucho más sencillo, a pesar de que, para ello, sea necesario ajustar previamente la reacción para conocer la proporción en moles de los compuestos que intervienen.