



Conceptos y modelos para comprender la química

Compiladores:

Darío Estrin

Sara Aldabe Bilmes

Luis Ignacio Domenianni

**EU
DE
BA**

Conceptos y modelos para comprender la química

Compiladores:

Darío Estrin

Sara Aldabe Bilmes

Luis Ignacio Domenianni



Conceptos y modelos para comprender la química / Sara Aldabe Bilmes ... [et al.] ;
compilación de Sara Aldabe Bilmes ; Luis Ignacio Domenianni ; Darío Estrin. -
1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Eudeba, 2023.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: online
ISBN 978-950-23-3434-9

1. Química. 2. Cinética Química. I. Aldabe Bilmes, Sara, comp. II. Domenianni,
Luis Ignacio, comp. IV. Estrin, Darío, comp.
CDD 540.1



Eudeba
Universidad de Buenos Aires

Primera edición: enero de 2024

© 2024

Editorial Universitaria de Buenos Aires
Sociedad de Economía Mixta
Av. Rivadavia 1571/73 (1033) Ciudad de Buenos Aires
Tel.: 4383-8025
www.eudeba.com.ar

Diseño de tapa: Cecilia Aranda

Impreso en Argentina
Hecho el depósito que establece la ley 11.723



No se permite la reproducción total o parcial de este libro, ni su almacenamiento en un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio, electrónico, mecánico, fotocopia u otros métodos, sin el permiso previo del editor.

COMPILADORES

Darío Estrin

Sara Aldabe Bilmes

Luis Ignacio Domenianni

AUTORES

Sara Aldabe Bilmes

Luis Ignacio Domenianni

Maria Santos Afonso

Darío Estrin

José Hodak

Esteban Ithurrealde

Ernesto Marceca

Florencia Molinas

Daniel Murgida

Índice general

Prefacio 23

1 Introducción a la Química 25

1.1	¿Qué es la química?	26
1.2	Materia y energía	28
1.3	Energía cinética	28
1.4	Gases ideales	29
1.5	Energía cinética de los gases ideales	30
1.6	Energía potencial	33
1.7	Fenómenos químicos	37
1.8	Órdenes de magnitudes químicas	38
1.9	Factibilidad y velocidad de los fenómenos químicos	39

I Mirada atómico molecular 41

2 Estructura atómica y molecular 43

2.1	Mecánica cuántica	43
2.1.1	Aplicación computacional de la mecánica cuántica	44
2.2	Espectroscopía	45
2.2.1	Espectro de emisión atómica	47
2.3	Átomos hidrogenoides	52
2.4	Átomos polieletrónicos	55
2.5	Propiedades de átomos y iones aislados	57
2.6	De los átomos a las moléculas: enlace covalente	58
2.6.1	Modelo de Lewis	59
2.6.2	Teoría de la repulsión de los pares de electrones de valencia (TREPEV)	60
2.6.3	Teoría de Enlace de Valencia (TEV)	63
2.6.4	Hibridización	64

2.6.5	Método de orbitales moleculares	66
-------	---------------------------------------	----

3 *Interacciones intermoleculares* 71

3.1	<i>Estados de agregación</i>	71
3.2	<i>Interacciones intermoleculares</i>	72
3.2.1	Energía potencial de interacción	73
3.3	<i>Verificación experimental de la magnitud de la energía de interacción</i>	74
3.3.1	Energía potencial vs energía cinética	74
3.3.2	Algunas definiciones necesarias	75
3.4	<i>Modelos de interacciones</i>	75
3.4.1	Interacción entre cargas puntuales (Coulomb)	76
3.4.2	Interacciones de van der Waals	76
3.4.3	Interacciones puente hidrógeno	82
3.4.4	Interacciones y estados de agregación	84
3.5	<i>Gases reales</i>	84
3.5.1	Modelo de esferas rígidas	86
3.5.2	Modelo de van der Waals	86
3.6	<i>Líquidos</i>	87
3.7	<i>Soluciones</i>	88
3.8	<i>Sólidos</i>	89
3.8.1	Modelo electrostático para cristales iónicos	91
3.9	<i>De las moléculas a las supramoléculas</i>	92
3.9.1	Geles	92
3.9.2	Autoensambado de moléculas anfifílicas	93

4 *Cinética química* 95

4.1	<i>Reacciones químicas: el enfoque submicroscópico</i>	95
4.2	<i>Velocidad de reacción</i>	98
4.3	<i>La ecuación de velocidad</i>	100
4.4	<i>Evolución de la concentración en función del tiempo</i>	101
4.5	<i>Obtención de los órdenes de reacción y la constante de velocidad</i>	103
4.6	<i>Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura</i>	106
4.7	<i>Mecanismos de reacción</i>	108
4.8	<i>Relación entre el mecanismo de reacción y la ecuación de velocidad</i>	111
4.9	<i>Catálisis</i>	113

II *Aspectos macroscópicos* 115

5 *Termodinámica y termoquímica* 117

5.1	<i>¿Qué es y qué estudia la termodinámica?</i>	117
5.2	<i>Bases del formalismo termodinámico</i>	118
5.2.1	Universo, sistema, y ambiente	118
5.2.2	Estado de un sistema	119
5.2.3	Estado de equilibrio	119
5.2.4	Tipos de sistemas	120
5.2.5	Funciones o variables de estado, ecuación de estado	121
5.2.6	La energía interna de un sistema	122
5.2.7	Calor y trabajo	124
5.2.8	Tipos de procesos	126
5.3	<i>Primer Principio de la Termodinámica</i>	127
5.3.1	Tablas de valores de funciones termodinámicas	128
5.3.2	Funciones termodinámicas a $T \neq T^\circ$. Ley de Kirchoff	137
5.3.3	Termoquímica. Ley de Hess	138
5.4	<i>Ciclo de Born-Haber</i>	139
5.4.1	La energía interna en función de otras variables de estado	141
5.5	<i>Segundo Principio de la Termodinámica</i>	141
5.5.1	Interpretación microscópica de la entropía	142
5.5.2	Cálculo de un cambio de entropía	143
5.5.3	Criterio de espontaneidad en procesos adiabáticos	144
5.5.4	Criterio de espontaneidad en procesos isotérmicos-isobáricos	144
5.6	<i>Tercer Principio de la Termodinámica</i>	146
5.7	<i>¿Cómo se calculan los ΔG°?</i>	146
5.8	<i>¿Puede ocurrir en la naturaleza un proceso no espontáneo?</i>	148
5.9	<i>Control cinético y control termodinámico</i>	149
6	<i>Equilibrio de fases</i>	151
6.1	<i>Fases y cambios de fase para sustancias puras</i>	151
6.2	<i>Diagramas de fase</i>	152
6.3	<i>Ecuaciones de Clausius y de Clapeyron-Clausius</i>	156
6.4	<i>Regla de las fases</i>	157
6.5	<i>Sistemas de dos componentes y soluciones ideales</i>	158
6.6	<i>Propiedades coligativas</i>	161
7	<i>Equilibrio químico</i>	167
7.1	<i>Introducción y antecedentes</i>	167
7.2	<i>Condición de equilibrio químico</i>	169
7.3	<i>Características del equilibrio químico</i>	170
7.4	<i>Tipos de equilibrio</i>	171
7.5	<i>Formas de expresar la constante de equilibrio</i>	171
7.6	<i>Variación de la constante de equilibrio con la temperatura</i>	173
7.7	<i>Perturbaciones sobre el equilibrio químico (Principio de Le Chatelier)</i>	173

7.8	<i>Cálculo de la composición de un estado de equilibrio</i>	175
-----	---	-----

III Aplicaciones 177

8 Equilibrio ácido-base 179

8.1	<i>Introducción: electrolitos en solución acuosa</i>	179
8.2	<i>Reacciones ácido-base</i>	181
8.3	<i>Relación entre la constante de acidez y la constante de basicidad</i>	185
8.4	<i>Relación entre la acidez y la estructura molecular</i>	186
8.4.1	<i>Relación entre la fuerza de los ácidos y la estructura molecular</i>	187
8.4.2	<i>Ácidos binarios</i>	187
8.4.3	<i>Oxoácidos</i>	188
8.4.4	<i>Ácidos carboxílicos</i>	189
8.4.5	<i>Ácidos polipróticos</i>	189
8.4.6	<i>Cationes metálicos</i>	190
8.5	<i>pH de una solución</i>	190
8.5.1	<i>Hidrólisis de sales</i>	194
8.5.2	<i>Reacciones de neutralización</i>	194
8.6	<i>Titulaciones ácido-base</i>	195
8.7	<i>Diagrama de especiación</i>	197
8.8	<i>Soluciones reguladoras (amortiguadoras o buffer)</i>	198
8.9	<i>Temas de discusión: control del pH en los fluidos corporales</i>	199

9 Reacciones redox y celdas electroquímicas 203

9.1	<i>¿Qué es una reacción redox?</i>	203
9.2	<i>¿Muy oxidado o poco oxidado?</i>	204
9.3	<i>¿Cómo igualar una reacción redox?</i>	205
9.4	<i>¿Es posible aprovechar los electrones transferidos en una reacción redox para realizar trabajo?</i>	205
9.5	<i>Celdas galvánicas</i>	208
9.6	<i>¿Qué es la fuerza electromotriz de una pila?</i>	211
9.6.1	<i>Potencial de referencia: electrodo normal de hidrógeno</i>	212
9.6.2	<i>¿Quién oxida a quién?</i>	213
9.6.3	<i>¿Cuál es el criterio de espontaneidad para una reacción redox?</i>	213
9.6.4	<i>Algunas tendencias del potencial de reducción</i>	216
9.7	<i>Electrólisis (celdas electrolíticas)</i>	216
9.7.1	<i>¿Cómo hacer una electrólisis cuantitativa?</i>	220
9.8	<i>Baterías recargables</i>	221
9.9	<i>¿De qué depende la velocidad de la transferencia electrónica?</i>	221
9.10	<i>Química bioinorgánica</i>	222

10	<i>Equilibrio solubilidad y precipitación</i>	225
10.1	<i>Equilibrio de solubilidad y precipitación</i>	225
10.2	<i>Entalpía y energía libre de disolución</i>	227
10.3	<i>Efecto de la temperatura</i>	227
10.4	<i>Solubilidad en agua pura</i>	228
10.5	<i>Solubilidad en presencia de otras especies</i>	228
10.5.1	<i>Efecto ion común</i>	229
10.5.2	<i>Efecto del pH</i>	229
10.5.3	<i>Formación de un compuesto de coordinación</i>	230
10.5.4	<i>Efecto sobre los equilibrios redox</i>	231
10.6	<i>Precipitación</i>	233
10.7	<i>Precipitación selectiva</i>	234
	 <i>Bibliografía</i>	 235
	 <i>Índice analítico</i>	 237

Índice de figuras

- 1.1. Richard Feynmann (11/05/1918-15/02/1988) fue un destacado físico teórico que recibiera el Premio Nobel de Física en 1965. Realizó aportes significativos en mecánica cuántica y electrodinámica cuántica, entre otras áreas. 27
- 1.2. Stephen Hawking (8/01/1942-14/03/2018) fue un físico teórico inglés. 28
- 1.3. Representaciones esquemáticas de movimientos de traslación, vibración y rotación de una molécula diatómica (paneles superior, medio, e inferior, respectivamente). 28
- 1.4. Ley de Boyle. Panel superior: gráfico de volumen, V , versus presión, p . Panel inferior: gráfico de volumen, V , versus el recíproco de la presión, $1/p$. En épocas donde no había computadoras se buscaba expresar los resultados experimentales como una relación lineal de variables donde la pendiente o la ordenada al origen podían tener un significado físico. 29
- 1.5. Ley de Charles. Gráfico de volumen, V , versus temperatura, T . 30
- 1.6. Interpretación microscópica de la presión. 30
- 1.7. Función de distribución de velocidades a diferentes valores de T . 32
- 1.8. Función de distribución de velocidades para diferentes átomos/moléculas, a una dada temperatura. 32
- 1.9. Curva de energía potencial para dos átomos de hidrógeno. 33
- 1.10. James Clerk Maxwell (13/06/1831-5/11/1879) fue un matemático y físico escocés. Entre sus logros se destaca la teoría clásica de radiación electromagnética. 34
- 1.11. Esquema de las interacciones que mantienen unidas la doble hélice del ácido desoxiribonucleico (ADN). 35
- 2.1. Niels Bohr desarrolló en 1913 el primer modelo exitoso del átomo de hidrógeno. 44
- 2.2. Louis de Broglie propuso la dualidad onda partícula. 45
- 2.3. Werner Heisenberg postuló el principio de incertidumbre. 45
- 2.4. Erwin Schrödinger formuló la mecánica cuántica ondulatoria en 1926. 46
- 2.5. Espectro de la radiación electromagnética 46
- 2.6. La luz blanca se descompone en sus componentes mediante un prisma 47
- 2.7. Proceso de absorción (arriba) de energía térmica y emisión (abajo) de radiación electromagnética. 47
- 2.8. Espectros de distintas soluciones de iones positivos 48
- 2.9. Esquema de un dispositivo experimental utilizado para detectar las líneas de emisión atómicas 48
- 2.10. Al exponer una solución a una radiación incidente monocromática de intensidad I_0 , la radiación transmitida I_t resulta siempre menor a I_0 . 48
- 2.11. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro monohaz. 49
- 2.12. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro con detector de arreglo de diodos. 50

- 2.13.(Izquierda) Espectro de absorción de perileno. (Derecha) Dependencia del espectro con la concentración a 370 y 435 nm. 51
- 2.14.Perileno, un hidrocarburo poliaromático. 51
- 2.15.Espectro de emisión de líneas del hidrógeno. Las transiciones en el UV, visible e IR llevan los nombres de los científicos que las descubrieron, Paschen, Balmer, y Lyman, respectivamente. 52
- 2.16.Niveles de energía del átomo de hidrógeno. 53
- 2.17.Densidad de probabilidad, $\{\psi(r)\}^2$, para los orbitales 1s, 2s y 3s. r es la distancia al origen de coordenadas. 53
- 2.18.Distribuciones de probabilidad radial para los orbitales 1s, 2s y 3s. Paneles izquierdo, medio y derecho, respectivamente. 54
- 2.19.Representación de superficies de contorno para los orbitales p . 55
- 2.20.Representación de superficies de contorno para los orbitales d . 56
- 2.21.Orden general de energías para los orbitales de un átomo polielectrónico, dado por la resolución de las ecuaciones de la mecánica cuántica. 56
- 2.22.Regla mnemotécnica de las diagonales. 57
- 2.23.Radios atómicos en función del número atómico. 58
- 2.24.Definiciones utilizadas para los distintos tipos de radios. 58
- 2.25.Algunos diagramas típicos de Lewis, donde se representan los pares de unión con una rayita. 59
- 2.26.Diagrama de Lewis del carbonato, CO_3^{2-} . 59
- 2.27.Esquema de estructuras de resonancia del ión carbonato. 59
- 2.28.Diferentes geometrías moleculares. 61
- 2.29.Distintas geometrías moleculares posibles en un entorno electrónico tetraédrico. 61
- 2.30.Distintas geometrías moleculares posibles en un entorno electrónico bipirámide trigonal. 62
- 2.31.Distintas geometrías moleculares posibles en un entorno electrónico octaédrico. 62
- 2.32.Efecto de los pares libres. 63
- 2.33.Momento dipolar del dióxido de carbono. 63
- 2.34.Esquema de hibridación sp . 64
- 2.35.Orbitales híbridos sp . 64
- 2.36.Esquema de hibridación sp^2 . 65
- 2.37.Orbitales híbridos sp^2 . 65
- 2.38.Diagrama de orbitales moleculares del H_2 . 66
- 2.39.(arriba) Representación esquemática del enlace σ entre dos orbitales s . (centro) Enlace σ entre dos orbitales p . (abajo) Enlace π entre dos orbitales p . 68
- 2.40.Niveles electrónicos para los átomos del periodo Li a F. Diagramas de orbitales moleculares de las moléculas N_2 y O_2 . 68
- 2.41.Niveles electrónicos y llenado a lo largo del periodo Li_2 a F_2 . 69
- 2.42.Superficie de la isodensidad electrónica de una molécula de agua. 70
- 2.43.OM involucrado en el enlace químico del benceno. 70
- 3.1. Variación de PV/RT con la presión para un mol de distintos gases a una dada temperatura. Notar que para un mol de gas ideal, $PV/RT = 1$ para cualquier presión. 72
- 3.2. Variación de PV/RT con la presión para un mol de gas a distintas temperaturas. 72
- 3.3. *Izquierda*: Energía potencial de interacción entre dos átomos de Ar. *Derecha*: Esquema del alcance de las interacciones intermoleculares en relación con el alcance en el enlace covalente. 73

- 3.4. La distancia media entre moléculas disminuye a medida que se las confina a un volumen menor. 74
- 3.5. Representación esquemática de un líquido en equilibrio con su vapor. 75
- 3.6. Representación esquemática de las interacciones entre un par de cargas puntuales. 76
- 3.7. Representación de una molécula como un dipolo. 77
- 3.8. En el agua hay dos enlaces O–H, cada uno de los cuales es representado por un dipolo: 77
- 3.9. Consideremos el caso del diclorobenceno: Hay dos enlaces Cl–C polares. El valor del momento dipolar depende de la posición de los átomos de Cl en la molécula. El momento dipolar neto depende de la posición relativa de los átomos de Cl en la molécula. 77
- 3.10. Representación de las interacciones de repulsión y atracción entre moléculas debido a su momento dipolar. 78
- 3.11. Interacción de una molécula representada como un dipolo con un campo eléctrico. 78
- 3.12. Representación esquemática de la deformación del contorno de la densidad de carga de una molécula esférica (izquierda) por la presencia de una carga negativa (esquema de la derecha). Se induce un dipolo. 79
- 3.13. Representación esquemática de la deformación del contorno de la densidad de carga de una molécula esférica (izquierda) por la presencia de una carga negativa (esquema de la derecha). Se induce un dipolo. 80
- 3.14. Representación esquemática de la deformación del contorno de la densidad de carga de moléculas esféricas a medida que se aproxima una a otra. 81
- 3.15. Representación esquemática de un puente de hidrógeno entre dos moléculas de agua. 82
- 3.16. Representación esquemática de tres moléculas de agua enlazadas vía puentes de hidrógeno. 82
- 3.17. Representación de moléculas de agua que interactúan. Las líneas punteadas indican las interacciones puente hidrógeno entre el O de una molécula con el H de la otra. 83
- 3.18. Esquema del volumen excluido en relación con el diámetro molecular, σ . El volumen excluido es el volumen físico ocupado por un mol de moléculas de gas, que es el que se obtendría si estas pudieran ser comprimidas hasta tocarse unas con otras. 86
- 3.19. Potencial de interacción entre un par de esferas rígidas. 86
- 3.20. Efecto de las interacciones intermoleculares en la presión. 87
- 3.21. Potencial de interacción de Van der Waals. 87
- 3.22. Tensión superficial. Esquema simplificado de una superficie y el balance de fuerzas que da origen a la tensión superficial. 88
- 3.23. Configuración típica de un catión Na^+ interactuando con moléculas de agua en solución. Interacciones ion-dipolo. 88
- 3.24. En una solución de NaCl en agua, la sal se encuentra dissociada en iones Na^+ y Cl^- , los cuales se encuentran rodeados por moléculas de agua. La interacción entre los iones y las moléculas de agua puede ser del tipo ion-dipolo o puente de H. Las interacciones entre las moléculas de agua serán de tipo dipolo-dipolo y puente H. 89
- 3.25. Representación del ordenamiento de las moléculas de agua en el hielo, un sólido molecular. 89
- 3.26. Representación del ordenamiento de los átomos de carbono en el diamante, un sólido covalente. Izquierda: resaltando los enlaces C–C. Derecha: resaltando el entorno tetraédrico. 90
- 3.27. Representación del ordenamiento de los iones en el NaCl, un sólido iónico. 90
- 3.28. Representación del ordenamiento de los centros metálicos en el hierro, un sólido metálico. 90

- 3.29. Representación de las distancias entre vecinos en un sólido iónico: primeros, segundos, terceros, etc. en la red tridimensional. La contribución coulombica a la energía potencial total del sólido cristalino se obtiene sumando todas las contribuciones sucesivas, dando lugar a la constante de Madelung. 91
- 3.30. Esquema de formación de una gelatina adaptado de Roussanova *et al.* (2012) *New. J. Phys.* 14. 035016. 93
- 3.31. Ejemplo de molécula anfifílica. 93
- 3.32. Autoensamblado de moléculas anfifílicas para formar una micela. 94
- 3.33. Autoensamblado de moléculas anfifílicas para formar una membrana. 94
- 4.1. Representación esquemática de colisiones favorables y no favorables para la reacción de N_2O con NO . 96
- 4.2. Representación esquemática del reactivo a medida que se va convirtiendo en producto. 96
- 4.3. Esquema de energía potencial en función de la coordenada de reacción de N_2O con NO . 97
- 4.4. Evolución de la concentración de un reactivo en función del tiempo. 98
- 4.5. Evolución de la concentración de reactivos y producto en función del tiempo para la reacción de formación de amoníaco. En gráfico se indican las rectas tangentes dC/dt a las curvas de concentración para tres tiempos t_1 , t_2 y t_3 . Se observa que las tangentes tienen distintos valores para las curvas de distintas especies y a distintos tiempos. 99
- 4.6. Representación del avance de reacciones de distintos órdenes, todas ellas con los mismos valores iniciales de concentración y velocidad. 101
- 4.7. Comparación de los tiempos de vida media. Puede observarse que para cinéticas de primer orden el tiempo de vida media es independiente del avance de la reacción. Para ordenes de reacción inferiores a 1 el tiempo de vida media disminuye conforme avanza la reacción mientras que, por el contrario, el tiempo de vida media aumenta conforme avanza la reacción para cinéticas de orden mayor a 1. 104
- 4.8. Linearización para orden 0. 105
- 4.9. Linearización para orden 1. 105
- 4.10. Linearización para orden 2. 105
- 4.11. Ejemplo de método diferencial. 106
- 4.12. Actualmente es posible realizar determinaciones cinéticas en el orden de los femtosegundos utilizando la técnica conocida como pump-probe que utiliza pulsos ultracortos de luz láser. El principio general es el siguiente: un primer pulso, llamado pump, excita una muestra generando algún cambio en el sistema. Un instante después (típicamente entre 10 fs y 10 ns, controlados con un retardo óptico), un segundo pulso, conocido como probe, alcanza la muestra y se mide su transmisión o reflexión. 107
- 4.13. Determinando la señal de absorbancia transitoria en función del tiempo de retardo, es posible obtener información sobre diversos procesos iniciados por el haz de pump. 107
- 4.14. Fracción de las moléculas de los reactivos que posee una energía cinética igual o mayor a E_a a dos temperaturas. 108
- 4.15. Perfil de reacción para una reacción con dos pasos elementales. 110
- 4.16. Se conoce como agujero de la capa de ozono a la zona de la atmósfera terrestre donde la concentración de ozono se encuentra reducida. La comprensión de los mecanismos que contribuyen a la descomposición del ozono resultan de vital importancia ya que esta capa impide que la radiación UV atraviese la atmósfera terrestre. 110

- 4.17. Comparación entre las barreras de energía de activación de una reacción no catalizada y de la misma reacción en presencia de un catalizador. Las coordenadas de reacción son en principio distintas, pero se superponen para facilitar la comparación de los perfiles. 113
- 5.1. Para la termodinámica es importante definir el sistema en estudio y el medioambiente en el que este se encuentra inmerso. El **sistema** y el **medio ambiente** en conjunto comprenden el **universo**. 118
- 5.2. El estado de un sistema macroscópico puede describirse mediante unas pocas variables termodinámicas. 119
- 5.3. Los sistemas termodinámicos se pueden clasificar de acuerdo al intercambio de materia y energía con el medio ambiente. Arriba: Sistema abierto. Centro: Sistema cerrado. Abajo: Sistema aislado. 120
- 5.4. Representación esquemática de distintos tipos de sistemas. Un tubo de ensayos sin tapa es un sistema abierto, puesto que puede intercambiar materia y energía con el medio ambiente. Un tubo de ensayos con un tapón es un sistema cerrado, ya que solo puede intercambiar energía pero no materia con el medio ambiente. Un tubo de ensayos con tapa y recubierto de un aislante térmico es una buena aproximación a un sistema aislado. 121
- 5.5. La variación de U al transcurrir un proceso *solo depende* de su valor en los estados **1** y **2**, y **no** del camino recorrido. 123
- 5.6. Al desplazarse un pistón, la diferencia de volumen, dV , experimentada por un sistema se puede calcular conociendo el área del pistón A y el desplazamiento dh . 125
- 5.7. El trabajo realizado por un pistón al expandirse desde V_i hasta V_f a presión constante corresponde al área del rectángulo sombreado en la gráfica de P versus V . $W_{\text{vol}} = -p_{\text{ext}}\Delta V$. 125
- 5.8. Solo a modo de ejemplo: el trabajo realizado por un gas ideal cuando se expande reversiblemente a temperatura constante es distinto al trabajo realizado en una expansión a presión constante, figura 5.7. El cálculo del trabajo en estas condiciones escapa del contenido de este curso. El trabajo en este ejemplo es igual al área debajo de la isoterma $p = nRT_{\text{constante}}/V$. El trabajo realizado durante la expansión a presión constante es igual al área rectangular que se muestra ligeramente más oscura. 126
- 5.9. Representación esquemática del calor y el trabajo intercambiado por un sistema. El primer principio nos dice que $\Delta U = Q + W$. 127
- 5.10. El cambio de entalpía de un proceso a presión constante, e igual a la presión externa, es igual al calor intercambiado durante dicho proceso, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p_{\text{const}}\Delta V = (q + w) - w = q_p$. 128
- 5.11. Una reacción exotérmica desprende calor. Si ocurre dentro de un recipiente adiabático, la temperatura en su interior aumentará. 135
- 5.12. Una reacción exotérmica desprende calor. Si ocurre dentro de un recipiente diatérmico dentro de un reservorio, la temperatura en su interior se mantendrá constante. 136
- 5.13. Gustav Kirchhoff (1824-1887) fue un físico alemán. Realizó aportes no solo al desarrollo de la termodinámica, sino también a la teoría de circuitos eléctricos, a la óptica, la espectroscopia entre otros. 138
- 5.14. Max Born (1882-1970) fue un matemático y físico alemán reconocido por su interpretación probabilística de la función de Onda de Schrödinger. Compartió en 1954 con Walter Bothe el Premio Nobel de Física por sus trabajos en mecánica cuántica. 140
- 5.15. Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) fue un físico austríaco. Es reconocido por desarrollar la mecánica estadística. Una de las constantes fundamentales de la física lleva su nombre, la llamada constante de Boltzmann. Desarrolló la expresión probabilística de la entropía. 142
- 6.1. Equilibrio líquido-vapor en agua. La presión del sistema se denomina presión de vapor. 152

- 6.2. Diagrama de fases. Pueden observarse las regiones de p y T en las que son estables cada uno de los estados de agregación: sólido en verde, líquido en rojo y gas en naranja. En amarillo se representó la región de p y T donde la fase estable es denominada fluido supercrítico. Cada región del diagrama limita con otra mediante curvas (en negro) que representan las condiciones de equilibrio entre dos fases. La curva de equilibrio líquido-vapor se extiende hasta el **punto crítico**, asociado a la temperatura y la presión por encima de las cuales la transición líquido-gas transcurre mediante un cambio continuo en la densidad. 152
- 6.3. La curva de equilibrio líquido-vapor solo se extiende hasta el **punto crítico**. Cuando se eleva la temperatura y la presión de un líquido en equilibrio con su vapor por encima del punto crítico, la fase más densa puede pasar a la fase menos densa mediante un cambio continuo en la densidad, sin atravesar una transición de fase. Al realizar este experimento en un recipiente especialmente preparado se puede observar el cambio de densidad y la desaparición repentina del menisco que separa las fases al cruzar el punto crítico. 154
- 6.4. Diagrama de fases del agua. Puede observarse la presencia de múltiples fases sólidas, representadas por números romanos. 155
- 6.5. Representación esquemática de un sistema líquido-vapor en equilibrio. La condición de equilibrio a T, p constantes implica que la energía libre en todo el sistema es la misma. 156
- 6.6. Energía libre en función de la temperatura a presión constante para las fases sólida, líquida y gas. La fase estable es aquella que posee la menor energía libre. Cuando la energía libre de dos fases es la misma, estas pueden coexistir en equilibrio. 157
- 6.7. Ciclo termodinámico para el cálculo del proceso de disolución. El estado inicial del sistema es A sólido puro y B líquido puro. El estado final es la solución de A en B mezclados. El proceso de disolución puede ser dividido en (1) vaporizar las moléculas de A puro (llevarlas a la fase vapor como gas ideal), (2) vaporizar separadamente las moléculas de B puro, (3) mezclar los dos vapores y (4) finalmente condensar la mezcla a p y T deseadas. 159
- 6.8. Diagrama de fases en función de la composición del líquido a T constante para una mezcla binaria ideal. 160
- 6.9. Diagrama de fases en función de la composición del vapor a T constante para una mezcla binaria ideal. 161
- 6.10. Diagrama de fases en función de la composición del líquido y del vapor a T constante para una mezcla binaria ideal (der). Representación esquemática de las composiciones en ambas fases (izq.) 161
- 6.11. Diagrama de fases en función de la composición del líquido y del gas a T constante para una mezcla binaria ideal. 161
- 6.12. La energía molar de Gibbs de un solvente cambia cuando este contiene un soluto disuelto. 162
- 6.13. Representación del descenso crioscópico y el ascenso ebulloscópico en el diagrama de fases. 163
- 6.14. Esquematización del proceso de desarrollo de la presión osmótica. 164
- 7.1. Evolución temporal de concentraciones hasta llegar al equilibrio químico en la reacción $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$. 168
- 7.2. Variación de la energía libre en función del grado de avance de la reacción. El equilibrio se alcanza cuando la energía libre se encuentra en un mínimo. 169
- 7.3. La pendiente de la curva de energía libre en función del grado de avance es el $\Delta_R G$. En el mínimo $\Delta_R G = 0$ y la reacción a alcanzado el equilibrio. Cuando $\Delta_R G < 0$ el sistema debe desplazarse hacia productos para alcanzar el equilibrio y viceversa. 169

- 7.4. Sistema en equilibrio químico que experimenta una perturbación. 173
- 7.5. Principio de Le Chatelier. El sistema A/B en equilibrio químico ($2A \rightleftharpoons B$) reacciona desplazándose de manera de contrarrestar el efecto de una perturbación. Al aumentar la presión el equilibrio se desplaza hacia productos y viceversa. 174
- 8.1. Representación esquemática de la solvatación de iones en agua. Abajo: catión hidratado por moléculas de agua orientadas con la zona de densidad de carga negativa hacia el catión. Arriba: anión hidratado por moléculas de agua orientadas con la zona de densidad de carga positiva hacia el anión. 180
- 8.2. Johannes Nicolaus Bronsted (1879 - 1947), fue un químico y físico danés. 182
- 8.3. Thomas Martin Lowry (1874 - 1936) fue un físico y químico inglés. 182
- 8.4. Dos representaciones de la solvatación del protón en agua. Arriba: tetrámero o $H_9O_4^+$; abajo: dímero o $H_5O_2^+$. 183
- 8.5. Svante August Arrhenius (1859 - 1927) fue un físico-químico sueco ganador del Premio Nobel de Química en 1903 por su contribución al desarrollo de la química con sus experimentos en el campo de la disociación electrolítica. 184
- 8.6. Gilbert Newton Lewis (1875 - 1946) fue un físico-químico estadounidense. 185
- 8.7. Ciclo termodinámico que vincula la reacción de disociación de un ácido con otros procesos. 187
- 8.8. Curvas de titulación de un ácido fuerte de concentraciones 10^{-1} M (rojo), 10^{-2} (naranja) y 10^{-3} M (amarillo), con una base fuerte de concentración 10^{-1} M. 196
- 8.9. Curvas de titulación de un ácido débil de concentración 10^{-1} M y $K_a = 10^{-4}$ (rojo), $K_a = 10^{-5}$ (naranja) y $K_a = 10^{-6}$ (amarillo), con una base fuerte de concentración 10^{-1} M. 197
- 9.1. Esquema de una reacción redox. 204
- 9.2. Esquema de una celda galvánica. Cada hemirreacción ocurre en un recipiente separado. Cada recipiente consiste en un electrodo metálico sumergido en una solución acuosa. Ambos electrodos se encuentran conectados mediante un cable conductor. Ambas celdas se encuentran conectadas mediante un puente salino. Un multímetro digital puede utilizarse para medir la corriente eléctrica desarrollada en por la celda. 209
- 9.3. Esquema de una celda galvánica donde se han enfatizado los procesos moleculares que transcurren en cada electrodo. La hemicelda izquierda, denominada ánodo, consiste en un electrodo de $Zn(s)$ sumergida en una solución acuosa de $ZnSO_4$ 1M. La hemicelda derecha, el cátodo, consta de un electrodo de $Cu(s)$ sumergido en una solución 1 M de $CuSO_4$. Ambos electrodos metálicos se encuentran conectados mediante un cable capaz de conducir los electrones que libera el $Zn(s)$ en su proceso de oxidación, y que son transferidos a los iones Cu^{2+} de la hemicelda derecha que, consecuentemente, se reducen a $Cu(s)$ depositándose sobre el electrodo metálico. 210
- 9.4. Un electrodo normal de hidrógeno. A la hemirreacción de reducción de protón a hidrógeno en condiciones estándar ($[H^+] = 1M$ y $p_{H_2} = 1 atm$) se le asigna el valor $E^\circ = 0,000 V$. 212
- 9.5. Representación esquemática de los procesos de oxidación y reducción en un electrodo normal de hidrógeno. 213
- 9.6. Esquema de una celda galvánica con un cátodo de ENH. 214
- 9.7. Escala redox. Valores positivos de E° indican que la especie en cuestión tiene una mayor tendencia a la reducción que los $H^+(aq)$, y por ende una mayor fuerza oxidante. 215

- 9.8. El potencial de reducción de una celda se calcula como la diferencia entre el potencial de reducción del cátodo y el potencial de reducción del ánodo. La especie con mayor E_{red} será la que se reduzca y por ende el cátodo. 215
- 9.9. En el proceso de electrólisis una reacción redox no espontánea puede forzarse aplicando al sistema una diferencia de potencial mediante una fuente externa de corriente. 217
- 9.10. En una electrólisis si se aplica una diferencia de potencial suficientemente grande se verificará circulación de corriente eléctrica debido al movimiento de los iones dentro de la celda y al de electrones en los cables conductores. Los cationes se dirigirán hacia el polo negativo (cátodo) y los aniones hacia el polo positivo (ánodo). 218
- 10.1. Representación esquemática de una sal en estado cristalino (panel inferior) y de sus iones solvatados (panel superior). 226
- 10.2. Solución saturada de AgCl en equilibrio con el sólido precipitado. 228

Índice de tablas

2.1. Esquemas de hibridización habituales. Se entiende por número de coordinación al número de átomos que rodean al átomo central.	66
3.1. Principales interacciones intermoleculares	85
4.1. Expresión de la ecuación de velocidad integrada para distintos órdenes de reacción.	102
4.2. Expresión del tiempo de vida media para distintos órdenes de reacción.	103
4.3. Expresión linealizada de la ecuación de velocidad integrada para distintos órdenes de reacción.	104
8.1. Fuerza de los hidrácidos y energía de unión de los elementos del grupo 17.	188
8.2. Fuerza de los oxácidos y electronegatividad para los elementos del grupo 17.	188
8.3. Fuerza de los oxoácidos y cantidad de grupos oxo.	189
8.4. Fuerza de los ácidos carboxílicos R-CO ₂ H.	189
8.5. Niveles normales de pH en algunos fluidos corporales.	201

Prefacio

Conceptos y modelos para comprender eso que llamamos Química

Bienvenidas y bienvenidos a esta excursión por el mundo de la Química. Vamos a hacer un recorrido por los conceptos básicos para descubrir conjuntamente cómo pensamos y razonamos desde los átomos, las moléculas y sus interacciones el mundo que nos rodea. Este libro es el resultado de un trabajo colectivo. Los y las docentes del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (DQIAQF) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires participamos periódicamente el curso de Química General e Inorgánica.¹ Desde hace más de 20 años esta es una materia introductoria para las Licenciaturas en: Cs. Químicas, Cs. Biológicas, Cs. Geológicas, Cs. de la Atmósfera, Paleontología, Oceanografía, Ciencia y Tecnología de Alimentos. Condensa, con una fuerte carga de trabajo experimental, las bases conceptuales de la Química. Nuestro objetivo docente es que cada estudiante adquiriera los fundamentos para poder seguir profundizando según sus motivaciones y necesidades, tanto en la carrera que estudien como en su vida profesional.

A lo largo del libro, hemos querido transmitir las ideas sobre las cuales producimos conocimiento. Cómo pensamos y razonamos el mundo químico, el cambio a partir de la visión atómico-molecular, los modelos que nos permiten describir el comportamiento macroscópico.

Hemos puesto especial énfasis en la comprensión de casos sencillos como base conceptual y metodológica para describir sistemas complejos. La vida, los minerales o las estrellas, el medio ambiente, requieren miradas disciplinares diversas, una de las cuales es la molecular y termodinámica. Con estas bases también se encaran los desafíos sociales y tecnológicos: diseñar y fabricar nuevos materiales, nuevos fármacos, nuevos procesos sustentables, monitorear y remediar la contaminación existente, preservar la vida en nuestro planeta.

Como toda disciplina científica, la Química se recrea permanentemente a partir de bases conceptuales sólidas. Cómo comunicar esta idea es un desafío que enfrentamos cotidianamente en nuestra tarea docente. A lo largo de 20 años, nuestra comunicación fue evolucionando a través del diálogo con miles de estudiantes que pasaron por estos cursos. A ellos, ellas, ellos, les decimos gracias por las preguntas, los “no entiendo” y la expresión de satisfacción cuando se apropian de una idea. Este diálogo permanente nos ha llevado a reflexionar sobre contenidos y comunicación. A ellos, ellas, ellos, les dedicamos este libro.

¹En el DQIAQF no existen cátedras. Los docentes alternamos entre cursos afines a nuestro trabajo de investigación o profesional y cursos básicos como Química General. Cada cuatrimestre se inscriben en el curso entre 300 y 500 estudiantes para los cuales hay entre 6 y 8 profesores (más docentes auxiliares) a cargo de la parte teórica y ejercitación para 50-80 estudiantes, en distintas bandas horarias. El curso contempla trabajos de laboratorio (6 horas semanales) en sincronía con los temas que se trabajan en los TP. Más información en <http://www.qi.fcen.uba.ar>

