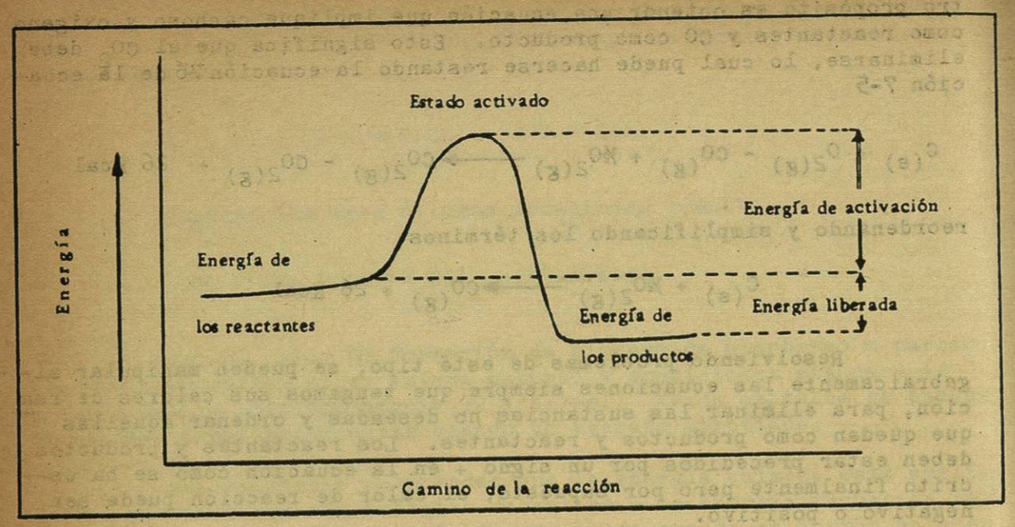
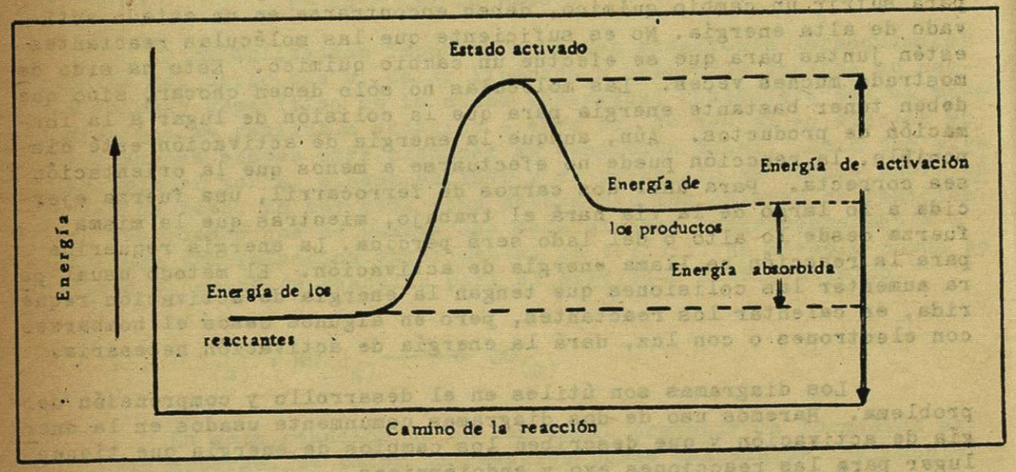


VARIACION DE LA ENERGIA EN UNA REACCION EXOTERMICA

Fig. 7-3



VARIACION DE LA ENERGIA EN UNA REACCION ENDOTERMICA

Fig.7-4

tener la temperatura constante, o aún para aumentar la temperatura de modo de continuar la reacción a una velocidad medible. Por contraste la fig.7-4, puesto que la reacción endotérmica absorbe energía, no hay suficiente energía para mantener la reacción a temperatura constante. Esto implica, suministro constante de energía al sistema reaccionante

se debe entregar mayor energía, que la que produce la reacción. Los cambios químicos varían en la cantidad de energía de activación requerida. Las reacciones que se realizan fácilmente están representadas por diagramas con una cuesta o barrera pequeña. Reacciones que tienen alta energía de activación se representarán con una barrera muy alta.

7- 24.- VELOCIDAD DE REACCION

Muchos cambios químicos tomarán lugar lentamente, o bien no tendrán lugar a menos, que existan las condiciones apropiadas, ¿Cuáles son los factores que influyen en la velocidad de las reacciones? Conociéndolos y sabiendo la forma en que afectan la velocidad, se puede a su vez controlar la velocidad de la reacción. Este control es muy importante. Una vez que las reacciones se inician, algunas pueden salirse de control y causar gran daño. Otras en cambio son tan lentas que se debe buscar un medio de acelerarlas, para que valgan la pena, económicamente consideradas. Lógicamente, la naturaleza de los reaccionantes tiene un efecto decisivo.

El sodio reacciona con el agua vigorosamente, mientras el calcio lo hace lentamente. Los otros factores que consideraremos son (A) concentración (B) temperatura (C) tamaño de partículas y (D) catalizadores.

A) Concentración

Debiera ser aparente, que la concentración de las reactantes es un factor de gran influencia en la velocidad de reacción. Experiencias comunes lo confirman, soplar un trozo de madera que se quema lentamente no tiene otra explicación que aumentar la concentración de oxígeno junto a ella. Si la madera debe arder necesita estar en contacto con el oxígeno y cuanto mayor sea la cantidad de oxígeno mayor contacto existirá entre las moléculas de oxígeno y la madera. El aire tiene aproximadamente un 21% de oxígeno en volúmen, es fácil demostrar que la virutilla de acero se quema (oxida) más bien lentamente en el aire, pero si ésta después de calentada se inserta en un depósito de oxígeno puro, el hierro se oxida rápidamente. La mayor concentración de moléculas de oxígeno provee un medio mayor de contacto, que resulta en un cambio químico. Además la reacción es exotérmica lo que mantiene a los reaccionantes a altas temperaturas. La concentración se expresa en moles por litro, siendo importante hacer notar, que la temperatura y presión tendrán que considerarse para que la concentración en moles por litro tenga significado. Un aumento de presión en un gas, aumenta la densidad de la sustancia y por lo tanto aumenta la concentración de moléculas (moles/litro). Así es posible aumentar la concentración de los reaccionantes en el estado gaseoso, sin agregar sustancia.

B) Temperatura

Los reaccionantes ganan energía cinética (energía de movi

miento) cuando se calientan; las moléculas se mueven más rápido, lo que aumenta las colisiones entre moléculas reaccionantes. Además, las colisiones son más violentas y un mayor número de moléculas alcanzarán el estado activo; en suma, las colisiones son más efectivas, lo que da por resultado un cambio químico. En el laboratorio se usa calor para acelerar las reacciones. En general un aumento de 10° dobla la velocidad de la reacción química en solución acuosa. Este es un principio grosero, pero indica la efectividad de la energía calórica, en el aumento de la velocidad de las reacciones. Lo mismo es válido para una disminución del calor en cuanto a retardar una reacción rápida.

C) Tamaño de las partículas

Es natural pensar que cuanto más pequeñas las partículas más reactivas serán. Hemos afirmado repetidamente que los reaccionantes deben estar en contacto antes que la reacción se efectúe. Las sustancias finamente divididas ofrecen un área mayor y más oportunidad de contacto. Las explosiones de polvo son ejemplo de los cambios químicos resultantes de la ignición de una mezcla de un material combustible y el aire.

D) Catalizadores y su efecto en la velocidad de reacción.

Es posible cambiar la velocidad de muchas reacciones usando materiales cuya presencia en alguna forma es capaz de variar la velocidad. Tales materiales se llaman catalizadores. Ellos se diferencían en la forma de actuar. En algunos casos funcionan aparentemente sin ningún cambio químico o físico aparente. Refirámonos a los diagramas de energía de activación (fig. 7-5 y 6) para un mejor entendimiento de la forma en que los catalizadores parecen actuar.

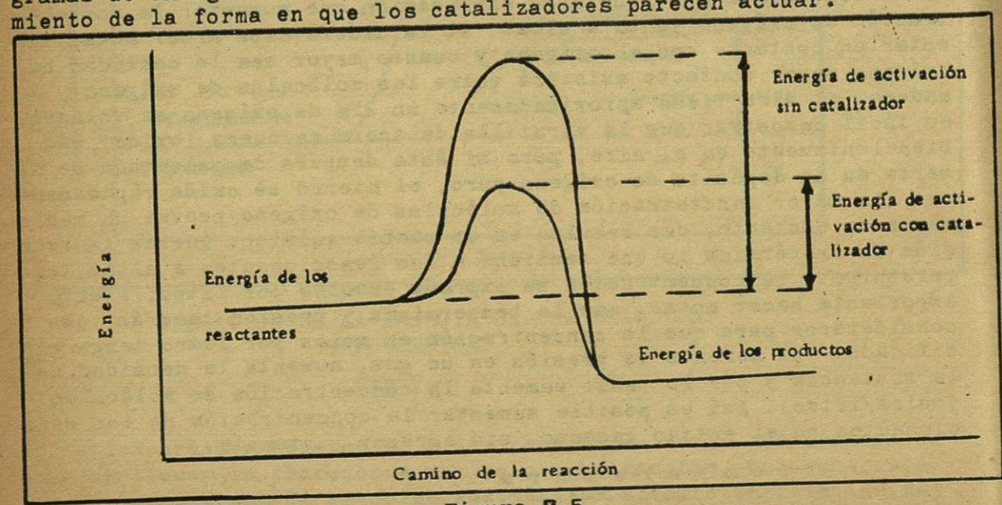


Figura 7-5

Se piensa (caso 1 fig. 7-5) que el catalizador de algún modo baja la energía de activación para cierta reacción particular. Más moléculas reaccionantes están en la forma activada a una temperatura dada, cuando un catalizador está presente, que en su ausencia y la reacción es más rápida. La velocidad de liberación de oxígeno del clorato potásico aumenta agregando una pequeña cantidad de dióxido de manganeso, el proceso íntimo no se conoce completamente. En otros casos (caso II fig. 7-6) el catalizador reacciona con los reaccionantes para formar un producto intermedio. En efecto, esto puede dividir la energía de activación (cuesta) en dos cuestas, de modo que la barrera es cruzada por dos enganches, no siendo ni una ni otra de las barreras del enganche tan alta como la original. Este intermediario, puede reaccionar más fácilmente (a una energía de activación más baja) con un segundo reaccionante y posiblemente liberar el catalizador, en este momento o durante una reacción intermediaria consiguiente.

El cambio neto incluye sólo los reaccionantes principales y los productos.

En algunas reacciones el catalizador actúa rompiendo o disminuyendo las fuerzas de unión permitiendo que los átomos se separen uno de otro más fácilmente. Las reacciones de colisión entre las moléculas así debilitadas es más fácil que ocurran. La actividad catalítica es muy importante y un campo de alto interés en investigación. Muchos catalizadores influyen en el camino y velocidad de las reacciones químicas aún en pequeñas proporciones. Esto es particularmente cierto en materiales orgánicos que catalizan las reacciones biológicas. Así la enzima ureasa en concentración de 10^{-9} moles/litro cataliza la descomposición de la urea. El tamaño, estructura y

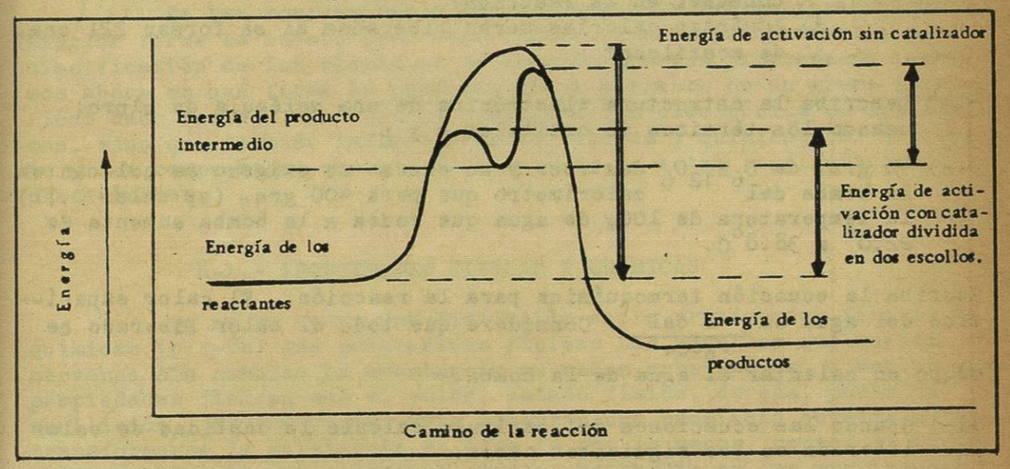


Figura 7-6

modo de acción de muchas enzimas en sistemas vivientes, es un problema de extrema importancia. El conocimiento de procesos enzimáticos

puede conducir al conocimiento de los fenómenos de envejecimiento de los organismos vivos y a un aumento del lapso de vida de los seres humanos.

LECTURAS SUPLEMENTARIAS

Ketelaar, J.A.A., Chemical Constitution: An Introduction to the Theory of the Chemical Bond, El Sevier Publ. Co., Inc., N.Y. (1958)

Pauling, L. Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (N.Y.) (1940)

P R O B L E M A S

1.-) Sugiera un experimento que **demuestre** que un cierto grupo de reactivos debe ser activado antes que la reacción ocurra.

2.-) Se desea obtener el calor de una pieza de madera ardiendo, en el tiempo más corto posible. ¿Cómo procederá? Dé las razones de su proceder experimental.

3.-) El $C_a\ C_2$ reacciona con agua (líquida) para formar $C_a\ (OH)_2$ sólido y $HC \equiv CH$ (gas) El calor de reacción es de 31 Kcal.

a) Escriba la reacción Termoquímica.
b) ¿Cuántas calorías serán liberadas en la formación de 3 moles de acetileno?
c) ¿Cuántas calorías serán liberadas si 2.5 de $Ca\ C_2$ se consumen en la reacción?
d) ¿Cuántas calorías serán liberadas si se forman 221 grs. de acetileno?

4.-) Describa la estructura electrónica de una molécula de cloro, usando los términos de orbitales s y p.

5.-) 4½ grs. de $C_6H_{12}O_6$ dextrosa y un exceso de oxígeno se colocan en la bomba del calorímetro que pesa 400 grs. (sp calor 0.11) la temperatura de 100g de agua que rodea a la bomba aumenta de 22.0° a 38.8°C.

Escriba la ecuación termoquímica para la reacción. El calor específico del agua es $\frac{1\ cal}{g^oC.}$ Considere que todo el calor liberado se ocupó en calentar el agua de la bomba.

6.-) Usando las ecuaciones del capítulo calcule la cantidad de calor liberada en los siguientes casos:

a) 2. g de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$
b) 1 mol de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$
c) 1 molécula de $HBr(g)$ a partir de $H_2(g)$ y $Br_2(g)$

Capítulo VIII

LA TABLA PERIODICA

En el Capítulo IV construímos la configuración electrónica de los 20 átomos más sencillos, y encontramos que las estructuras electrónicas de estos elementos siguen un modelo base repetitivo.

Más precisamente, digamos que las configuraciones electrónicas de los átomos son una función periódica del número atómico. Esta afirmación es en realidad una forma especial de una de las grandes leyes de la química, la ley periódica.

Establecemos hoy día la ley periódica de la siguiente manera, las propiedades físicas y químicas de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos. Históricamente, a esta importante generalización llegaron independientemente varios químicos de mediados de siglo XX, que estudiaron las variaciones de las propiedades con pesos atómicos crecientes. Los pesos atómicos de los elementos aumentan bastante regularmente con la creciente complejidad de sus átomos, formando una paralela aproximada a la del número atómico creciente, que por supuesto eran desconocidos hace 100 años atrás. Esto permitió a hombres como Lothar Meyer y Dimitri Mendeleff (1869) ver la variación periódica en las propiedades y construír tablas periódicas que fueron las precursoras de las usadas hoy en día.

Se han confeccionado muchas formas de tablas periódicas. Ninguna forma es ideal, pero todas tienen como papel primordial la clasificación de los elementos de acuerdo con sus propiedades. Veamos ahora en qué forma la posición de un elemento de un grupo y período dado refleja, no sólo la configuración electrónica de sus átomos, sino que también las propiedades físicas y químicas del elemento y sus compuestos, que son el resultado de estas configuraciones electrónicas.

8-1.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Ya se ha hecho una distinción entre propiedades físicas y químicas (p.I-6s) Las propiedades físicas son aquellas que pueden observarse sin cambiar la substancia en otras substancias. Ejemplos de propiedades físicas son el color, estado físico, dureza, punto de ebullición. En contraste, para observar una propiedad química debe transformarse la substancia en otra (o por lo menos, correr el riesgo de cambiar la substancia en otra). Un cambio en las propiedades químicas se lleva a cabo calentando, haciendo la electrolisis o reaccionando con otra substancia.

Una de las más importantes propiedades químicas de un elemento es su poder de combinación. Esto es, el número de átomos de