

FÍSICA 1º DE BACHILLERATO

TEMA 6: LEYES FUNDAMENTALES DE LA QUÍMICA

1. Materia, sustancias puras y mezclas.
 - 1.1. Conceptos previos.
 - 1.2. Clasificación de la materia.
 - 1.3. Disoluciones.
 - 1.4. Mezclas heterogéneas.
2. Leyes clásicas de las reacciones químicas.
 - 2.1. Introducción.
 - 2.2. Ley de Lavoisier o de la conservación de la masa.
 - 2.3. Ley de Proust o de las proporciones definidas.
 - 2.4. Ley de Dalton o de las proporciones múltiples.
3. Teoría atómica de Dalton.
 - 3.1. Postulados de la teoría de Dalton.
 - 3.2. Interpretación de las leyes ponderales.
 - 3.3. Ley de los volúmenes de combinación de Gay-Lussac. Principio de Avogadro.
4. Masas atómica y molecular. Concepto de mol.
 - 4.1. Masas atómica y molecular.
 - 4.2. El mol y la masa molar.
5. Leyes de los gases.
 - 5.1. Introducción.
 - 5.2. Ley de Boyle y Mariotte.
 - 5.3. Ley de Charles.
 - 5.4. Ley de Gay-Lussac.
 - 5.5. Ecuación de estado de los gases ideales.
 - 5.6. Ley de las presiones parciales.
 - 5.7. Teoría cinético-molecular de los gases.
6. Cálculos con fórmulas químicas.
 - 6.1. Fórmulas empírica y molecular.
 - 6.2. Composición centesimal.
 - 6.3. Determinación de fórmulas empíricas y moleculares.
7. Disoluciones.
 - 7.1. Importancia de las disoluciones.
 - 7.2. Concentración de una disolución.
 - 7.3. Solubilidad de una disolución.
 - 7.4. Propiedades coligativas de las disoluciones.
8. Métodos actuales para el análisis de sustancias.
 - 8.1. Espectrografía. Identificación de isótopos.
 - 8.2. Espectroscopía.

Autor: Luis A. Cordón Montón
Catedrático de Física y Química
IES "Sancho III el Mayor" (Tafalla)

1. Materia, sustancias puras y mezclas

1.1. Conceptos previos

- **Materia:** todo aquello que tiene masa y ocupa un volumen en el espacio. Por ejemplo, un grano de arena.
- **Proceso físico:** Aquel que no cambia la composición de la materia que interviene en el mismo. Por ejemplo, la evaporación del agua.
- **Proceso químico o reacción química:** Aquel en el que cambia la composición de la materia que interviene en el mismo. Por ej., la combustión de la madera.
- **Propiedades físicas:** las que presenta la materia sin cambiar su composición, como la dureza, el color o los puntos de fusión y de ebullición.
- **Propiedades químicas:** las relacionadas con el cambio de composición de la materia; es decir, con los procesos químicos. Por ejemplo, el gas butano tiene la propiedad de arder en presencia de oxígeno cuando salta una chispa.
- **Química:** Es la ciencia que estudia fundamentalmente las reacciones químicas y las leyes básicas por las que éstas se rigen.

1.2. Clasificación de la materia

Tomando como criterio de clasificación la composición de la materia, tenemos:

- **Sustancias puras:** clase de materia que no puede separarse en sustancias más simples mediante procesos físicos. Una sustancia pura (con independencia de su procedencia) presenta una composición y unas propiedades físicas fijas. El agua, el carbonato de calcio y el hierro son ejemplos de sustancias puras¹.
- **Mezclas:** clase de materia que puede separarse en sustancias más simples mediante procesos físicos. Una mezcla presenta una composición y unas propiedades físicas variables. El agua salada, el agua turbia o el acero son ejemplos de mezclas.

Una **mezcla** es en realidad un agregado de varias sustancias puras en proporciones variables. Estas sustancias pueden separarse mediante procedimientos físicos (decantación, filtración, evaporación, destilación, extracción con disolvente, cromatografía, ...). Se clasifican en función del tamaño de las partículas de las sustancias en:

- **Mezclas homogéneas:** cuando el tamaño máximo de las partículas de los componentes de la mezcla es inferior a $0,001 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), por lo que no son visibles ni siquiera a través del microscopio. Las partículas se mezclan a nivel molecular, atómico o iónico, no sedimentan y atraviesan todos los filtros. Por ejemplo, agua azucarada.

Las mezclas homogéneas reciben el nombre de **disoluciones** o **soluciones**.

Cuando todos los componentes son metales se denominan **aleaciones**; si uno de ellos es el mercurio (líquido a temperatura ambiente), se llaman **amalgamas**.

¹Hay sustancias puras (**compuestos**) que pueden descomponerse en otras más simples (**elementos**) mediante procesos químicos. Los elementos no pueden descomponerse.

- **Mezclas heterogéneas:** cuando el tamaño de las partículas de alguno de los componentes de la mezcla es superior a $0,001 \mu\text{m}$, por lo que son visibles a simple vista o con la ayuda de una lupa o de un microscopio. Por ejemplo, el agua turbia o la leche.

A veces, estas mezclas están formadas por distintas porciones homogéneas, llamadas **fases**², separadas unas de otras por superficies bien delimitadas llamadas **interfases**.

1.3. Disoluciones

En las disoluciones se distinguen el **disolvente** (hay un único disolvente) y los **solutos** (puede haber varios solutos).

Las disoluciones más importantes en Química son las **acuosas** (aquellas en las que uno de los componentes es el agua); en éstas el agua es siempre el disolvente y el resto de los componentes los solutos. En el resto de las disoluciones nos podemos encontrar con las siguientes opciones:

- Que el estado de agregación (sólido, líquido o gas) de todos los componentes sea el de la disolución. El disolvente es el que está en mayor proporción.
- Que los componentes estén en distinto estado de agregación. El disolvente es el que tiene el mismo estado de agregación que la disolución; si hay más de uno, el que se encuentre en mayor proporción. Por ejemplo, en la amalgama formada por la plata y el mercurio, el disolvente es la plata porque la mezcla es sólida y el mercurio es líquido.

En las disoluciones se dice que el soluto se disuelve (o que es soluble) en el disolvente. Por ejemplo, el azúcar o la sal (solutos) se disuelven en agua (disolvente).

Dos líquidos son **miscibles** cuando se disuelven en todas las proporciones posibles (alcohol y el agua), **parcialmente miscibles** cuando lo hacen solo en determinadas proporciones (anilina y agua) e **inmiscibles** cuando no se disuelven en ninguna proporción (aceite y agua).

Las disoluciones se pueden clasificar en función de su estado de agregación, de modo que se habla de disoluciones sólidas, líquidas y gaseosas. La tabla siguiente muestra los distintos tipos:

Tipos de disoluciones			
Disolución	Soluto	Disolvente	Ejemplos
Sólida	Sólido	Sólido	Aleación cobre-oro
	Líquido	Sólido	Amalgama Hg-Ag
	Gas	Sólido	Hidrógeno en paladio
Líquida	Sólido	Líquido	Azúcar en agua
	Líquido	Líquido	Alcohol en agua
	Gas	Líquido	CO ₂ en agua
Gaseosa	Gas	Gas	Aire

²Por lo general son agregados de moléculas de uno de los componentes de la mezcla.

1.4. Mezclas heterogéneas

Atendiendo al tamaño de las partículas de los componentes, las mezclas heterogéneas se clasifican de la forma que se puede ver en el siguiente cuadro:

Mezclas heterogéneas	Tamaño máximo partículas
Dispersiones o coloides	Al menos uno de sus componentes, entre $0,001$ y $0,1 \mu\text{m}$
Suspensiones	Al menos uno de sus componentes, entre $0,1$ y $2 \mu\text{m}$
Ordinarias	Al menos uno de sus componentes, mayor que $2 \mu\text{m}$

En los coloides y en las suspensiones se distinguen:

- **El componente disperso**, la sustancia que se encuentra en menor proporción dentro de la mezcla. Puede haber más de un componente disperso.
- **Medio de dispersión**, sustancia en la que se encuentran dispersos el resto de los componentes de la mezcla.

Dispersiones o coloides

Se caracterizan porque el tamaño máximo de las partículas del componente disperso está entre $0,001$ y $0,1 \mu\text{m}$; por lo que se pueden separar con la ayuda de filtros de poro muy fino y se observan con la ayuda de un microscopio. La leche, la nata montada y la tinta son mezclas coloidales. La propiedad más característica de los coloides es que dispersan la luz, por lo que su aspecto suele ser turbio.

La tabla muestra los tipos de coloides en función el estado físico de la sustancia dispersa:

Tipos de dispersiones o coloides			
Sustancia dispersa	Sustancia dispersante (o medio de dispersión)		
	Líquido	Sólido	Gas
Sólido	Soles (pinturas, tinta) Suspensiones coloidales (harina en agua)	Soles sólidos (gemas coloreadas)	Aerosoles (humos)
Líquido	Emulsiones (salsa mayonesa, leche, crema cosmética)	Geles (gelatina, flan)	Aerosoles líquidos (nieblas, pulverizadores)
Gas	Espumas (cerveza, nata montada)	Espumas sólidas (merengue, piedra pómex)	-----

Suspensiones

Se caracterizan porque el tamaño máximo de las partículas del componente disperso está comprendido entre $0,1$ y $2 \mu\text{m}$; por lo que se pueden separar por filtración (con filtros de poro normal), sedimentan y, por lo general, se observan con la ayuda de una lupa. Por ejemplo, polvo en aire.

2. Leyes clásicas de las reacciones químicas

2.1. Introducción

Al calentar una mezcla de limaduras de hierro y azufre (en la proporción adecuada) se observa que desaparecen ambas sustancias y se obtiene una sustancia totalmente nueva (monosulfuro de hierro). Se ha producido una reacción química.

A finales del siglo XVIII y principios del XIX, el estudio cuantitativo y sistemático de las reacciones químicas condujo al enunciado de una serie de leyes experimentales que fueron los cimientos de la Química moderna. Reciben el nombre de **leyes clásicas (o ponderales) de la Química** y son las siguientes:

- *Ley de Lavoisier o de la conservación de la masa.*
- *Ley de Proust o de las proporciones definidas.*
- *Ley de Dalton o de las proporciones múltiples.*

2.2. Ley de Lavoisier o de la conservación de la masa



A. Lavoisier

Si tuviéramos que decidir cuál es la ley o principio más importante en el campo de la Química no cabría ninguna duda, el principio de conservación de la masa o ley de Lavoisier. Y no por su complejidad, que no tiene ninguna, sino porque su establecimiento, a finales del siglo XVIII, marcó el nacimiento de la química moderna y el abandono de su predecesora, la Alquimia. Por ello, a su autor, el francés Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) se le conoce como el padre de la química.

Lavoisier comprobó experimentalmente su ley y la publicó en 1785. Su enunciado es el siguiente:

En toda reacción química la masa de las sustancias que reaccionan es igual a la masa de las sustancias que se obtienen³.

2.3. Ley de Proust o de las proporciones definidas

El químico francés Joseph Louis Proust (1754-1826) comprobó experimentalmente la ley en 1788 y la publicó en 1799. Su enunciado es:

La proporción entre las masas en que dos o más elementos se combinan para formar un determinado compuesto es siempre constante en independiente del proceso de formación.

Por ejemplo, siempre que se obtiene agua a partir de hidrógeno y oxígeno, sea cual sea el procedimiento seguido, reaccionan exactamente 8 g de oxígeno por cada gramo de hidrógeno.

2.4. Ley de Dalton o de las proporciones múltiples

El análisis de muchas sustancias revela que dos o más elementos se pueden combinar en proporciones distintas dando lugar a compuestos diferentes. No se trata



J. Proust

³A principios del siglo XX se observó, al estudiar las reacciones nucleares, que la ley de conservación de la masa no se cumple. Sin embargo, en una reacción química ordinaria la variación de la masa oscila entre 10^{-11} y 10^{-12} kg. Teniendo en cuenta que la mejor balanza de precisión tiene una resolución de 10^{-9} kg, podemos considerar perfectamente válida la ley de Lavoisier en una reacción química corriente.

de una la violación de la ley de Proust porque los elementos se combinan en proporciones distintas cuando forman compuestos diferentes.

A raíz de estas observaciones, el químico inglés John Dalton (1766-1844) propuso en 1803 la ley de *las proporciones múltiples*, que fue comprobada experimentalmente por el francés Louis Joseph Gay-Lussac. Su enunciado es:

Cuando dos elementos se combinan entre sí para formar más de un compuesto, las masas de uno de ellos que se combinan con una misma masa del otro, para dar diferentes compuestos, están en una relación de números enteros sencillos.

Ejemplo: el oxígeno y el níquel forman dos compuestos diferentes, de modo que la cantidad de níquel que se combina con 1 g de oxígeno es de 3,67 g en uno de los compuestos y de 2,45 g en el otro. Veamos que se cumple la ley de las proporciones múltiples.

$$\frac{3,67 \text{ g Ni}}{2,45 \text{ g Ni}} = \frac{1,5}{1} = \frac{3}{2}$$

que es una relación de números enteros sencillos, lo que prueba que se cumple la ley de proporciones múltiples.



J. Dalton

3. Teoría atómica de Dalton

3.1. Postulados de la teoría de Dalton

El comportamiento químico de la materia descrito por las leyes ponderales necesitaba un marco teórico que las explicara y que permitiera predecir razonadamente otros hechos observados.

La primera teoría atómica de la materia, que explica las leyes ponderales, fue elaborada por Dalton en 1803 y publicada en 1808. Se basa en los postulados⁴ siguientes:

1. Los elementos están constituidos por **átomos**, que son partículas materiales indivisibles e indestructibles.
2. Los átomos de un mismo elemento son iguales entre sí, tienen el mismo peso y las mismas propiedades.
3. Los átomos de distintos elementos son diferentes, tienen pesos y propiedades distintos.
4. Los compuestos se forman por la unión de átomos de los correspondientes elementos en una relación numérica sencilla. Los átomos de un determinado compuesto, o **átomos compuestos**, son a su vez iguales entre sí, tienen el mismo peso y las mismas propiedades.
5. En las reacciones químicas los átomos nunca se crean ni se destruyen, solo se recombinan de forma diferente.

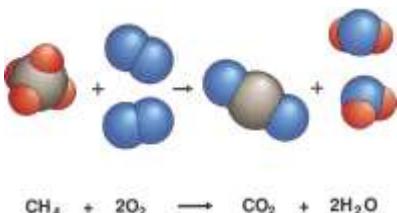
Observa que la teoría atómica de Dalton introduce la idea de una materia **discontinua** formada por unas partículas **inmutables**, los átomos, y considera las reacciones químicas como una **redistribución** de estos átomos.

⁴Recuerda que un postulado es una proposición que se admite como cierta sin demostración.

3.2. Interpretación de las leyes ponderales

El primer éxito de la teoría atómica de Dalton fue la explicación de las leyes ponderales.

Ley de conservación de la masa



Es evidente, si partimos de la base de que la materia se compone de átomos que solo se recombinan en las reacciones químicas, como afirma el postulado 5. Puesto que los átomos de las sustancias que reaccionan y los de las sustancias que se forman son los mismos (reorganizados de distinta forma), es evidente que la masa tiene que permanecer constante.

La figura representa la reacción de combustión del metano. Vemos que los átomos son los mismos combinados de diferente manera.

Ley de las proporciones definidas

Sea un átomo compuesto cualquiera formado por a átomos del elemento A y b átomos del elemento B . Su fórmula es entonces,

$$A_aB_b$$

Si las masas de los átomos de A y B son, respectivamente, m_A y m_B , la relación de masas de los elementos A y B en el átomo compuesto es,

$$\frac{am_A}{bm_B}$$

En una masa arbitraria de A_aB_b tenemos N átomos compuestos de la sustancia y la relación de masas de A y B es ahora,

$$\frac{N \cdot am_A}{N \cdot bm_B} = \frac{am_A}{bm_B}$$

que es la misma que la de un único átomo compuesto; es decir, la relación entre las masas de los elementos A y B es constante.

Ley de las proporciones múltiples

Sean dos elementos A y B que forman dos compuestos diferentes de fórmulas,

$$A_aB_b \text{ y } A_{a'}B_{b'}$$

donde a y b representan el número de átomos de A y B en el primer compuesto y a' y b' el número de átomos de A y B en el segundo. Se trata por lo tanto de números enteros sencillos.

Cojamos una masa m de A_aB_b y una masa m' de $A_{a'}B_{b'}$, de modo que m y m' contengan la misma masa del elemento A ; es decir, la masa de A es fija. Entonces, si el número de átomos compuestos de A_aB_b es N y el de $A_{a'}B_{b'}$ es N' , las masas de A y B en cada compuesto son,

$$\text{Compuesto 1º: } m(A) = N \cdot a \cdot m_A \quad m(B) = N \cdot b \cdot m_B$$

$$\text{Compuesto 2º: } m'(A) = N' \cdot a' \cdot m_A \quad m'(B) = N' \cdot b' \cdot m_B$$

donde m_A y m_B son, respectivamente, las masas de cada átomo de A y B . Puesto que la masa de A es fija,

$$m(A) = m'(A) \Rightarrow N \cdot a \cdot m_A = N' \cdot a' \cdot m_A \Rightarrow \frac{N}{N'} = \frac{a'}{a}$$

Comparemos ahora la masa del elemento *B* en ambos compuestos,

$$\left. \begin{aligned} \frac{m(B)}{m'(B)} &= \frac{N \cdot b \cdot m_B}{N' \cdot b' \cdot m_B} \\ N/N' &= a'/a \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{m(B)}{m'(B)} = \frac{a' \cdot b}{a \cdot b'}$$

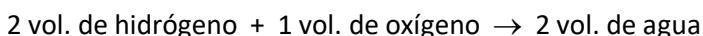
que es una relación de números enteros sencillos, como afirma la ley de las proporciones múltiples.

3.3. Ley de los volúmenes de combinación de Gay-Lussac. Principio de Avogadro

El químico francés Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850) realizó múltiples reacciones químicas con gases. El resultado de los experimentos fue la **ley de los volúmenes de combinación** que enunció en 1808,

En las reacciones químicas entre gases, los volúmenes de los gases que reaccionan y los volúmenes de los gases que se obtienen, medidos a la misma presión y temperatura, guardan una relación de números enteros sencillos.

Así por ejemplo,



La ley de los volúmenes de combinación no encajaba en la teoría atómica de Dalton. Para justificar la ley, dentro de la teoría atómica, el físico italiano Amadeo Avogadro (1776-1856) propuso en 1811 la siguiente hipótesis, hoy llamada **principio de Avogadro**:

Volúmenes iguales de diferentes gases, medidos a la misma presión y temperatura, contienen el mismo número de partículas.

Para que este principio justificara la ley de los gases de combinación en la teoría Dalton, Avogadro supuso que las partículas de algunos elementos gaseosos no son átomos individuales, sino agregados de átomos (átomos compuestos) que llamo **moléculas**⁵. Así, los átomos de estos gases se agrupan para formar moléculas de átomos iguales, como se ilustra en las figuras.



L. Gay-Lussac



A. Avogadro

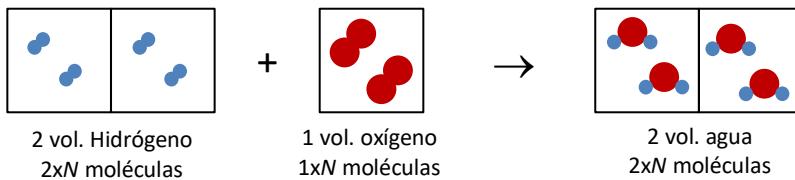
Observa que para Avogadro una partícula puede ser tanto un átomo individual como un grupo de átomos iguales o distintos; es decir, una molécula.

Veamos cómo se puede justificar fácilmente la ley de los volúmenes de combinación dentro de la teoría de Dalton utilizando el principio de Avogadro.

Consideremos, por ejemplo, la reacción del hidrógeno con el oxígeno para dar agua. De acuerdo con las experiencias de Gay-Lussac, dos volúmenes de hidrógeno se combinan con uno de oxígeno para dar dos volúmenes de agua, como ilus-

⁵En adelante llamaremos moléculas a cualquier átomo compuesto.

tra la figura. Es fácil darse cuenta de que, para obtener dos volúmenes de agua, la molécula de agua tiene que tener necesariamente un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno.



Ésta fue una aportación importante a la teoría atómica de Dalton, que solo había considerado elementos monoatómicos

Observa que si las moléculas de hidrógeno y oxígeno son diatómicas y, además, la fórmula del agua es H_2O , se cumplen la ley de los volúmenes de combinación y los postulados 4 y 5 de la teoría de Dalton. Así pues, la fórmula del agua es H_2O .

4. Masas atómica y molecular. El mol y la masa molar.

4.1. *Masas atómica y molecular.*

Los átomos son tan pequeños que no hay balanzas tan sensibles que puedan medir sus masas directamente. Sin embargo, sí puede determinarse experimentalmente la masa de un átomo de un elemento respecto a la masa de otro, lo que es muy importante en química. Entonces, si elegimos un átomo particular como referencia, podemos elaborar una tabla de **masas atómicas y moleculares relativas**.

Actualmente, por acuerdo internacional, se elige el *isótopo*⁶ de carbono 12 como referencia, al que se le asigna una masa de 12. Así, la *unidad de masa atómica* (*u*) se define como *la doceava parte de la masa del isótopo de carbono 12*; es decir,

$$1 \text{ } u = \frac{\text{masa 1 átomo } {}^{12}\text{C}}{12}$$

La masa atómica relativa (A_r) de un elemento es la masa media de un átomo de ese elemento, ponderada a su abundancia isotópica, expresada en unidades de masa atómica.

No debemos confundir la masa atómica relativa de un elemento con la masa relativa de un átomo particular. Ésta última es la masa de ese átomo expresada en unidades de masa atómica; es decir, el número de veces que la masa de ese átomo contiene a la doceava parte de la masa del isótopo del carbono 12.

Así, por ejemplo, el cloro tiene dos isótopos cuyas masas atómicas y abundancia relativa es la indicada en la siguiente tabla:

Isótopo	Masa atómica relativa	Abundancia relativa (%)
${}^{35}_{17}Cl$	34,968	75,53
${}^{37}_{17}Cl$	36,956	24,47

⁶Recuerda que los átomos de un mismo elemento tienen igual número de protones y de electrones, pero pueden diferir en el número de neutrones. Los átomos de un elemento con diferente número de neutrones se llaman *isótopos*. Observa que los isótopos, al tener distinto número de neutrones, poseen distinta masa.

La masa atómica relativa del cloro ponderada a su abundancia cloro es,

$$A_r(Cl) = \frac{34,968 \times 75,53 + 36,956 \times 24,47}{100} = 35,45 \text{ u}$$

que es la que aparece en la tabla periódica.

La masa molecular relativa (M_r) de un elemento o compuesto es la masa media de una de sus moléculas, ponderada a su abundancia isotópica, expresada en unidades de masa atómica.

Para hallar la masa molecular relativa basta con sumar las masas atómicas relativas de los átomos que forman la molécula. Así, por ejemplo, la molécula del ácido nítrico es HNO_3 , por lo que su masa molecular relativa será,

$$M_r(HNO_3) = A_r(H) + A_r(N) + 3 \cdot A_r(O) = 1,00 + 14,0 + 3 \times 16,0 = 63,0 \text{ u}$$

La combinación del principio de Avogadro y de la ley de las proporciones definidas permitió a los químicos conocer las masas relativas de los átomos.

Consideremos por ejemplo el agua. El principio de Avogadro y la ley de Gay-Lussac permitieron deducir que su fórmula molecular es H_2O . Por otro lado sabemos que 8 g de oxígeno reaccionan con 1 g de hidrógeno, así que, de acuerdo con la ley de Proust, en cualquier muestra de agua se cumple,

$$\frac{m(O)}{m(H)} = \frac{8}{1}$$

donde $m(O)$ y $m(H)$ representan, respectivamente, las masas de oxígeno e hidrógeno en la muestra. Si la muestra contiene una sola molécula (2 átomos de hidrógeno y 1 de oxígeno), tenemos que,

$$\frac{m(O)}{m(H)} = \frac{m_O}{2m_H} = \frac{8}{1}$$

donde m_O y m_H representan, respectivamente, las masas de los átomos de oxígeno e hidrógeno. Despejando m_O de la ecuación,

$$m_O = 16m_H$$

es decir, la masa relativa del oxígeno, tomando como referencia el hidrógeno, es de 16. Teniendo en cuenta que la masa de un átomo de hidrógeno es aproximadamente igual a la de la doceava parte de un átomo de carbono, podemos afirmar que la masa atómica relativa del oxígeno es aproximadamente de 16 u.

4.2. El mol y la masa molar

El manejo de una cantidad de sustancia que contenga un número fijo de átomos o de moléculas es de gran importancia en Química. Por ello se definió el **mol**, que es la unidad de cantidad de sustancia (entendida como número de unidades) del sistema internacional. Puesto que los átomos son muy pequeños, el mol se define como un número muy grande.

La docena y el par son otras unidades de cantidad de sustancia que manejamos habitualmente. Observa que la misma cantidad de sustancia de dos materias diferentes no tiene por qué tener la misma masa, como ocurre, por ejemplo, con una docena de huevos y una docena de chinchorros.

Un mol es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 12 g exactos de carbono 12.

El número de átomos presentes en 12 g de carbono 12 es una constante llamada **constante de Avogadro** (N_A). Su valor se determinó experimentalmente mucho después de la definición de mol y es,

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ entidades/mol}$$

La masa molar (M) de una sustancia pura es la masa de un mol de átomos, moléculas o unidades fórmula de esa sustancia⁷. Suele venir expresada en gramos.

El mol es de extraordinaria importancia en Química. Algunas de las razones son:

- Cualquier muestra de una sustancia, por pequeña que sea, contiene una gran cantidad de átomos y/o moléculas: los químicos miden el número de átomos y moléculas en moles.
- Facilita los cálculos en las reacciones químicas.
- La masa molar, expresada en gramos, de un elemento o de un compuesto coincide, respectivamente, con la masa atómica, molecular o fórmula⁸ relativas del elemento o del compuesto. Ejemplos,
 - La masa de atómica relativa del cobre, que es un elemento atómico (no molecular), es 63,5 u , que indica que 63,5 g de cobre contienen N_A átomos.
 - La masa molecular relativa del ácido nítrico (HNO_3), compuesto molecular, es 63,0 u , lo que significa que 63,0 g de ácido nítrico contienen N_A moléculas.
 - La masa fórmula relativa de la estructura gigante del dióxido de silicio (SiO_2) es 60,1 u , lo que significa que 60,1 g contienen N_A unidades fórmula SiO_2 .

Comprobemos que la masa molar de un elemento cualquiera, expresada en gramos, coincide con su masa atómica relativa. Por ejemplo, la masa atómica relativa del hierro es de 55,8 u , lo que significa que un átomo de este elemento pesa 55,8 veces más que la doceava parte de un átomo de carbono-12. Es decir, si m_{Fe} y m_C son, respectivamente, las masas de un átomo de hierro y de un átomo de carbono, expresadas en gramos, se cumple que,

$$m_{Fe} = 55,8 \frac{m_C}{12} = \frac{55,8}{12} m_C$$

Multiplicando los dos miembros de la ecuación por N_A (número de átomos que hay en un mol),

$$N_A m_{Fe} = \frac{55,8}{12} N_A m_C$$

pero $N_A m_C = 12 \text{ g/mol}$ porque es la masa de un mol de átomos de carbono-12 y $N_A m_{Fe}$ es la masa molar del hierro; así pues,

$$M(Fe) = \frac{55,8}{12} \times 12 = 55,8 \text{ g/mol}$$

Para obtener el número de moles (n) de una muestra de una sustancia pura basta con dividir la masa de la muestra entre la masa molar de la sustancia, o el número de partículas de la muestra (N) entre el número de Avogadro,

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$$

⁷No todas las sustancias puras están formadas por moléculas. La mayoría de los elementos están constituidos por átomos individuales. Por otra parte, hay compuestos que contienen estructuras gigantes iónicas (o sea, formadas por iones) o covalentes que nada tienen que ver con las moléculas.

⁸En el caso de los compuestos no moleculares, (es decir de las estructuras gigantes iónicas o covalentes), la fórmula del compuesto nos da la relación en la que se encuentran los átomos de los elementos que forman el compuesto. Por ejemplo, el dióxido de silicio (SiO_2) es una estructura gigante covalente que contiene dos átomos de oxígeno por cada átomo de silicio. En estos casos se habla de **masa fórmula relativa** que es la suma de las masas atómicas relativas de los elementos que componen la fórmula del compuesto multiplicadas por sus respectivos coeficientes. La masa molar coincide entonces con la masa fórmula expresada en gramos.

5. Leyes de los gases

5.1. Introducción

Muchas de las sustancias que se manejan en Química son gases. Así que es importante conocer las leyes que regulan su comportamiento y sus expresiones matemáticas.

Las leyes de los gases están relacionadas con la presión, el volumen, la temperatura y el número de moles; que reciben el nombre de **variables de estado**⁹. Cuando en un gas se modifica una de estas variables, varían las demás (una o varias).

Antes de continuar es conveniente que recordemos el concepto de presión. Sea un gas contenido en un recipiente que tiene como tapa un émbolo que puede subir o bajar, como refleja la figura. Las partículas del gas (átomos o moléculas), que están en continuo movimiento, chocan con las paredes del recipiente, ejerciendo fuerzas sobre ellas; así pues, el gas ejerce una fuerza F sobre el émbolo hacia arriba (y sobre el resto de paredes del recipiente). Para evitar que el émbolo suba es necesario ejercer una fuerza externa F_{ext} igual y opuesta a F .

Teniendo en cuenta que F se reparte de forma homogénea por toda la superficie S del émbolo, el cociente F/S expresa la fuerza que el gas ejerce por unidad de área, que recibe el nombre de presión (p); por lo tanto,

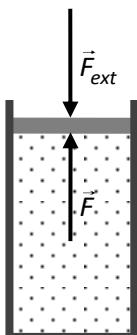
$$p = F/S$$

Como en el SI la fuerza se mide en N y el área en m^2 , la unidad de presión es el N/m , que recibe el nombre de *Pascal (Pa)*; esto es, $1\text{ Pa} = 1\text{ N}/1\text{ m}^2$.

Un pascal es, por lo tanto, la presión que ejerce una fuerza de 1 N cuando se aplica a una superficie de 1 m^2 de área. Otra unidad de presión muy usada en Química es la **atmósfera (atm)** que es la presión que ejerce la atmósfera (debido a su peso) en la superficie terrestre a nivel del mar. Su relación con el pascal es,

$$1\text{ atm} = 101300\text{ Pa}$$

Los gases ejercen siempre una presión sobre el recipiente que los contiene.



5.2. Ley de Boyle y Mariotte

Fue establecida de forma independiente en el año 1662 (medio siglo antes de que se enunciaron las leyes ponderales) por el inglés Robert Boyle (1627-1691) y el francés Edme Mariottte (1620-1684). Su enunciado es,

Manteniendo la temperatura constante, el volumen que ocupa una cantidad fija de un gas es inversamente proporcional a la presión que ejerce.

Puesto que el volumen (V) y la presión (p) son inversamente proporcionales¹⁰, la expresión matemática de la ley es,

$$pV = p_1V_1 = p_2V_2 = \dots = cte$$

⁹Se llaman así porque los valores de esas variables determinan el estado del gas.

¹⁰Recuerda que dos cantidades son inversamente proporcionales cuando su producto es constante.

5.3. Ley de Charles

En 1798, el francés Jacques Charles (1746-1823) enunció la ley que lleva su nombre y cuyo enunciado es,

A presión constante, el volumen de una cantidad fija de un gas es directamente proporcional a la temperatura, expresada en kelvin.

Como V y la temperatura (T) son directamente proporcionales¹¹, la ecuación es,

$$\frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = cte$$

5.4. Ley de Gay-Lussac

En 1802, Gay-Lussac enunció la siguiente ley,

A volumen constante, la presión de una cantidad fija de un gas es directamente proporcional a la temperatura, expresada en kelvin.

Puesto que p y T son directamente proporcionales, tenemos que,

$$\frac{p}{T} = \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \dots = cte$$

5.5. Ecuación de estado de los gases ideales

El principio de Avogadro establece que volúmenes iguales de diferentes gases a la misma P y T contienen el mismo número de partículas (átomos o moléculas). Esto equivale a afirmar que, a P y T constantes, el volumen de un gas es directamente proporcional al número de partículas que contiene; es decir,

$$V/n = cte$$

Entonces, combinando las leyes de Boyle-Mariotte, Charles y Avogadro, tenemos,

$$\left. \begin{array}{l} pV = k \Rightarrow V = k/p \quad (1) \\ V/T = k' \Rightarrow V = k'T \quad (2) \\ V/n = k'' \Rightarrow V = k''n \quad (3) \end{array} \right\} \stackrel{(*)}{\Rightarrow} V = R \frac{nT}{p} \Rightarrow \boxed{pV = nRT} \quad (4)$$

donde R es una nueva constante que recibe el nombre de **constante universal de los gases** y cuyo valor, determinado experimentalmente, es,

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{k}} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{k}}$$

La ecuación (4) recibe el nombre de **ecuación de estado de los gases ideales**. En el apartado 5.7 justificaremos el concepto de *gas ideal*.

(*) Deducción de la ecuación (4) a partir de las ecuaciones (1), (2) y (3)

Observa que las constantes que aparecen en las ecuaciones (1), (2) y (3) no son absolutas; en efecto,
 $k = C(T, n)$; $k' = C(p, n)$ y $k'' = C(p, T)$

Combinando las ecuaciones (1) y (2),

$$\frac{C(T, n)}{p} = \frac{C(p, n)}{1/T} \Rightarrow \frac{C(T, n)}{T} = \frac{C(p, n)}{1/p} = C(n)$$

donde $C(n)$ solo depende de n porque el 1^{er} miembro de la ecuación no depende de p y el 2^º no depende de T , y ambos miembros son iguales. Despejo $C(T, n)$ y llevo el resultado a la ecuación (1),

¹¹Recuerda que dos cantidades son directamente proporcionales cuando su cociente es constante.

$$\left. \begin{array}{l} V = k/p \\ C(T, n) = k = C(n)T \end{array} \right\} \Rightarrow V = \frac{C(n)T}{p} \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3),

$$\frac{C(p, n)}{1/T} = \frac{C(p, T)}{1/n} \Rightarrow \frac{C(p, n)}{n} = \frac{C(p, T)}{T} = C(p)$$

Donde $C(p)$ solo puede depender de p porque el 1^{er} término de la ecuación no depende de T y el 2º no depende de n , y ambos términos son iguales. Despejo $C(p, n)$ y llevo el resultado a la ecuación (2),

$$\left. \begin{array}{l} V = k'T \\ C(p, n) = k' = C(p)n \end{array} \right\} \Rightarrow V = C(p)nT \quad (6)$$

Combinando las ecuaciones (5) y (6),

$$\frac{C(n)T}{p} = \frac{C(p)nT}{1/n} \Rightarrow \frac{C(n)}{n} = \frac{C(p)}{1/p} = R$$

donde R es una constante absoluta porque el 1^{er} miembro de la ecuación no depende de p y el 2º no depende de n , y ambos términos son iguales. Despejo R y llevo el resultado a la ecuación (6),

$$\left. \begin{array}{l} V = C(p)nT \\ C_p = R/p \end{array} \right\} \Rightarrow V = \frac{RnT}{p} \Rightarrow pV = nRT$$

que es la ecuación que estábamos buscando.

Si en la ecuación (4) pasamos T al primer miembro tenemos que,

$$\frac{pV}{T} = nR$$

Para una cantidad fija de un gas $n = cte$, así que,

$$\left. \begin{array}{l} pV/T = nR \\ n = cte \text{ y } R = cte \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{pV}{T} = cte \Rightarrow \boxed{\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}}$$

Para un mol de gas a $T = 273 K$ y $p = 1 atm$ se deduce de la ecuación (4),

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \times 0,082 \times 273}{1} = 22,4 L$$

es decir, un mol de un gas a 273 K de temperatura y 1 atm de presión (que reciben el nombre de **condiciones normales**) ocupa un volumen de 22,4 L.

5.6. Ley de las presiones parciales

En una mezcla de gases, la presión parcial de un gas de la mezcla es la que ejercería si ocupara él solo el volumen total de la mezcla a la misma temperatura.

Dalton enunció en 1808 la **ley de las presiones parciales**, obtenida experimentalmente: *la presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales ejercidas por todos los gases componentes*; es decir,

$$p_T = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i$$

donde p_T es la presión total de la mezcla y p_i son las presiones parciales de los gases componentes.

Es fácil deducir esta ley mediante la ecuación de estado de los gases ideales. En efecto, sea una mezcla de dos gases A y B en la que tenemos n_A moles de A y n_B moles de B que ocupan un volumen V a una temperatura T ,

$$\left. \begin{array}{l} p_A V = n_A RT \\ p_B V = n_B RT \end{array} \right\} \Rightarrow p_A = n_A RT/V \quad p_B = n_B RT/V \Rightarrow p_A + p_B = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = \frac{(n_A + n_B)RT}{V} \quad (5)$$

La mezcla de los gases también cumple la ecuación de los gases ideales,

$$p_T V = n_T RT \Rightarrow p_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{(n_A + n_B)RT}{V} \quad (6)$$

donde $n_T = n_A + n_B$ es el número total de moles de la mezcla. Comparando las ecuaciones (5) y (6) concluimos que,

$$p_T = p_A + p_B$$

Los cocientes $\chi_A = n_A/n_T$ y $\chi_B = n_B/n_T$ expresan, respectivamente, la fracción de moles de A y de B que hay por cada mol de mezcla, que recibe el nombre de **fracción molar**. Dividiendo las presiones parciales de A y B entre la presión total, obtenemos,

$$\frac{p_A}{p_T} = \frac{n_A RT/V}{n_T RT/V} = \frac{n_A}{n_T} = \chi_A \quad \text{y} \quad \frac{p_B}{p_T} = \frac{n_B RT/V}{n_T RT/V} = \frac{n_B}{n_T} = \chi_B$$

que relaciona la fracción molar de cada gas con su presión parcial.

5.7. Teoría cinético-molecular de los gases

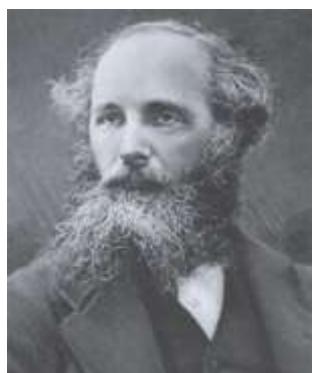


L. Boltzmann

La teoría cinético-molecular de los gases es una teoría física que explica el comportamiento y las leyes macroscópicas de los gases (por ejemplo, la ley de los gases ideales), a partir de una descripción estadística de los procesos moleculares (o atómicos) microscópicos. Fue desarrollada en el siglo XIX por el austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) y el escocés James Clerk Maxwell (1831-1879).

La teoría cinético-molecular se basa en las siguientes hipótesis:

1. Los gases están compuestos por moléculas (o átomos) separadas por distancias mucho mayores que sus dimensiones. Estas moléculas (o átomos) pueden considerarse puntuales; es decir, partículas con masa pero con un volumen despreciable.
2. Las partículas de los gases están en continuo movimiento en todas direcciones, colisionando entre sí y con las paredes del recipiente que las contiene, que son la causa de la presión que ejerce el gas.
3. Los choques entre las partículas son elásticos; es decir, no se pierde energía cinética en los choques, por lo que la energía cinética total del gas permanece constante.
4. La fuerza de atracción entre las partículas del gas es nula.
5. La energía cinética media de las partículas es directamente proporcional a la temperatura del gas.



J. C. Maxwell

La teoría cinético-molecular de los gases permite deducir teóricamente la ecuación $pV = nRT$. Ahora bien, la ecuación es totalmente correcta solo para aquellos gases que cumplen las hipótesis de la teoría, que reciben el nombre de **gases ideales**¹². Ésta es la razón por la que la ecuación se denomina **ecuación de estado de los gases ideales**.

En los gases reales las moléculas no son partículas puntuales, la fuerza de atracción entre moléculas no es nula y los choques moleculares no siempre son elásti-

¹²El gas ideal no existe realmente, no es más que un modelo (es decir, una aproximación simplificada de la realidad) que facilita el desarrollo de la teoría.

cos. Esto es, **no existe ningún gas real que cumpla la ecuación de estado de forma exacta, solo lo hacen de forma aproximada**. Los gases reales cumplen mejor la ecuación cuanto menor es su presión, mayor su temperatura y menor la fuerza de atracción entre las moléculas del gas.

6. Cálculos con fórmulas químicas.

6.1. Fórmulas químicas empírica y molecular.

La fórmula empírica de un compuesto químico es la representación simbólica del mismo que expresa los átomos de los elementos que forman parte del mismo y la relación numérica más simple entre ellos.

La fórmula empírica se aplica a todo tipo de compuestos (moleculares y no moleculares). Por ej., la fórmula empírica del ácido acético es CH_2O , lo que significa que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno, y que la relación entre ellos es 1:2:1.

La fórmula molecular de un compuesto químico molecular es la representación simbólica del mismo que expresa los átomos de los elementos y el número exacto que forman una molécula del mismo.

La fórmula molecular se aplica solo a compuestos moleculares. Por ejemplo, la fórmula molecular del ácido sulfúrico es H_2SO_4 , lo que significa que una molécula contiene 2 átomos de hidrógeno, 1 de azufre y 4 de oxígeno.

6.2. Composición centesimal

La composición centesimal de un compuesto es el porcentaje en masa de cada uno de los elementos que forman parte del compuesto.

Para obtener el porcentaje en masa de un elemento particular en un compuesto, basta con dividir la masa de ese elemento que hay en un mol de compuesto entre la masa molar de éste y, si queremos expresarlo en tanto por ciento, multiplicar el resultado por 100; es decir,

$$(\% \text{ masa elemento}) = \frac{m_{el}}{M_{comp}} \cdot 100 \quad (7)$$

donde m_{el} es la masa del elemento que hay en un mol de compuesto y M_{comp} la masa molar del compuesto. Hemos visto en el punto 4.2 que,

$$n=m/M \Rightarrow m=nM$$

por lo que, si M_{elem} es la masa molar del elemento y n_{el} el número de moles del elemento que hay en un mol de compuesto, tenemos que,

$$m_{el} = n_{el} M_{el} \quad (8)$$

Combinando las ecuaciones (7) y (8) llegamos a,

$$(\% \text{ masa elemento}) = \frac{n_{el} M_{el}}{M_{comp}} \cdot 100$$

6.3. Determinación de fórmulas empíricas y moleculares

Conociendo la composición centesimal de un compuesto se puede hallar su fórmula empírica siguiendo los siguientes pasos:

mula empírica. El procedimiento a seguir consta de los siguientes pasos:

- Se eligen 100 g de compuesto como unidad de cálculo, por ser la suma de todos los porcentajes de los elementos del compuesto igual a 100.
- Se calculan los moles de átomos de cada elemento dividiendo la masa en gramos de cada elemento entre su masa molar.
- Finalmente, se reducen los resultados a números enteros dividiendo los resultados obtenidos entre el menor de ellos.

La validez del proceso se basa en que la relación entre el número de moles de los elementos es la misma que la que hay entre el número de átomos. Esto es así porque un mol siempre contiene el mismo número de átomos.

Si conocemos la masa molar del compuesto, podemos obtener también su fórmula molecular. En efecto, como la masa molar del compuesto es un múltiplo entero de la masa molar de la fórmula empírica, este número (k) es igual a,

$$k = \frac{\text{masa molar compuesto}}{\text{masa molar fórmula empírica}}$$

7. Disoluciones

7.1. Importancia de las disoluciones

Las disoluciones son tan importantes en Química que merecen una atención especial. Las razones de su importancia son, entre otras, las siguientes:

- Facilitan la manipulación de sustancias en cantidades muy pequeñas.
- Permiten una mezcla homogénea de sustancias simplemente disolviéndolas en un disolvente común.
- El contacto íntimo entre las partículas del disolvente y las de los solutos que se dan en las disoluciones facilita las reacciones químicas, lo que aumenta la velocidad de las mismas.
- Muchas reacciones químicas solo se pueden dar en medio ácido o alcalino. Y esto solo se puede lograr con disoluciones.

7.2. Concentración de una disolución

La proporción en la que se encuentran un soluto particular de una disolución respecto a toda la disolución o respecto al disolvente recibe el nombre de **concentración** de ese soluto. Conocer la concentración de un soluto permite conocer la cantidad exacta de ese soluto en una cierta cantidad de disolución o de disolvente. Las formas más habituales de expresar la concentración son:

Porcentaje en masa, % (m/m)

Expresa la masa de un soluto particular que hay en 100 unidades de masa de disolución; es decir,

$$\%(m, \text{sólido}) = \frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{disolución}}} \cdot 100$$

Porcentaje en volumen, % (V/V)

Expresa el volumen de un soluto particular que hay en 100 unidades de volu-

men de disolución; es decir,

$$\%(V, \text{sólido}) = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{disolución}}} \cdot 100$$

Concentración en masa, γ

Expresa la masa de un sólido particular (habitualmente expresada en gramos) que hay en una unidad de volumen de disolución (habitualmente en litros),

$$\gamma = \frac{m_{\text{sólido}}}{V_{\text{disolución}}}$$

Concentración molar, c_M

Expresa los moles de un sólido dado (n) que hay en 1 L de disolución, o sea,

$$c_M = \frac{n_{\text{sólido}}}{V_{\text{disolución}} (L)}$$

Concentración molal, c_m

Expresa los moles de un sólido particular (n) que hay en 1 kg de disolvente,

$$c_m = \frac{n_{\text{sólido}}}{m_{\text{disolvente}} (\text{kg})}$$

Fracción molar, χ

La fracción molar de un sólido particular (χ_s) o del disolvente (χ_0) expresa la fracción de moles de ese componente que hay en un mol de disolución. En el caso particular, pero muy importante, de una disolución con un solo sólido,

$$\left. \begin{array}{l} \chi_s = \frac{n_{\text{sólido}}}{n_{\text{sólido}} + n_{\text{disolvente}}} \\ \chi_0 = \frac{n_{\text{disolvente}}}{n_{\text{sólido}} + n_{\text{disolvente}}} \end{array} \right\} \Rightarrow \chi_s + \chi_0 = 1$$

7.3. Solubilidad de una disolución

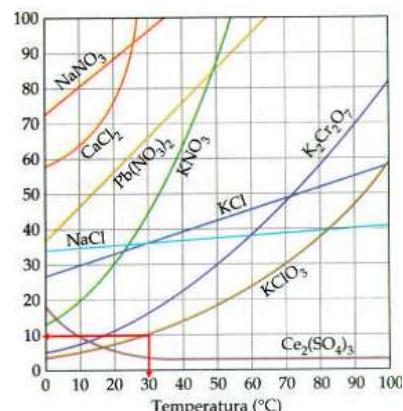
En general, a una temperatura dada, un disolvente particular solo admite sólido hasta un límite de concentración. Así, por ejemplo, en 100 g de agua se disuelven como máximo 32 g de cloruro de potasio a 20 °C.

Una disolución saturada es aquella que, a una temperatura determinada, ya no disuelve más sólido.

La concentración de una disolución saturada, a una temperatura dada, recibe el nombre de solubilidad.

La solubilidad suele expresarse habitualmente en gramos de sólido por 100 g de disolvente o en concentración molar.

La solubilidad de un sólido en un disolvente particular suele aumentar al aumentar la temperatura, de manera que podemos disolver más sólido si subimos la temperatura de la disolución. Por el contrario, la solubilidad de un sólido gaseoso suele disminuir al aumentar la temperatura. En la gráfica se muestra la solubilidad de diversas sustancias sólidas en agua en función de la temperatura.



Solubilidad en agua de algunas sustancias expresada en gramos de sólido por cada 100 g de agua.

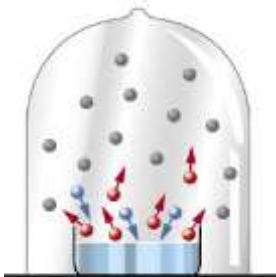
7.4. Propiedades coligativas de las disoluciones

Al disolver un soluto en un disolvente parece lógico pensar que las propiedades de la disolución resultante dependerán de los dos componentes. Así ocurre con muchas propiedades (color, sabor, ...), que dependen de la naturaleza del soluto y del disolvente. No obstante, existen otras propiedades que solo dependen de la cantidad relativa de soluto, pero no de cuál es ese soluto.

*Las propiedades de las disoluciones que solo dependen de la cantidad relativa de soluto reciben el nombre de **propiedades coligativas**.*

Las propiedades coligativas son las siguientes: la disminución de la presión de vapor, el ascenso del punto de ebullición, el descenso del punto de congelación y la presión osmótica.

Es importante destacar que las leyes que vamos a estudiar son experimentales y solo se aplican a solutos no volátiles y no iónicos.



Disminución de la presión de vapor de la disolución

El agua, en un recipiente abierto a temperatura ambiente, se evapora al cabo de un tiempo, aunque su temperatura esté por debajo del punto de ebullición. Pero si el recipiente está cerrado, las moléculas que pasan a estado de vapor no pueden escaparse y el espacio del recipiente se satura con vapor de agua, impidiendo que la evaporación continúe.

*Se llama **presión de vapor** de un líquido puro encerrado a la que ejerce el vapor del líquido cuando se ha alcanzado el equilibrio entre dicho líquido y su vapor.*

Cada líquido tiene una presión de vapor característica para cada temperatura y aumenta con ésta. Cuando se añade un soluto a un líquido disolvente, la presión de vapor de la disolución varía con respecto a la del disolvente.

El físico-químico francés Francois Marie Raoult (1830-1901) estudió la disminución de la presión de vapor en las disoluciones y enunció en 1887 la *ley de Raoult*:

La disminución de la presión de vapor de una disolución (Δp), respecto a la del disolvente puro (p^0) al disolver en él un soluto no volátil y no iónico, es directamente proporcional a la fracción molar del soluto, siendo p^0 la constante de proporcionalidad.

$$\Delta p / \chi_s = p^0 \Rightarrow \boxed{\Delta p = p^0 \chi_s}$$

Ascenso del punto de ebullición (aumento ebulloscópico)

Para que un líquido hierva es necesario que la presión de vapor del mismo iguale a la presión atmosférica. Por lo tanto, si un disolvente líquido contiene un soluto disuelto, al disminuir su presión de vapor, necesitará una mayor temperatura para entrar en ebullición.

*El **aumento ebulloscópico** (ΔT_e) de una disolución, que contiene un soluto no volátil y no iónico, es directamente proporcional a su concentración molar.*

$$\Delta T_e / c_m = K_e \Rightarrow \boxed{\Delta T_e = K_e c_m}$$

donde K_e es la constante de proporcionalidad que recibe el nombre de **constante ebulloscópica**. Es característica de cada disolvente y sus unidades más habituales

son $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}$.

Descenso del punto de congelación (descenso crioscópico)

La disminución de la presión de vapor en una disolución, además de aumentar la temperatura de ebullición, disminuye la temperatura de congelación (*descenso crioscópico*).

El descenso crioscópico (ΔT_c) de una disolución, que contiene un soluto no volátil y no iónico, es directamente proporcional a su concentración molar.

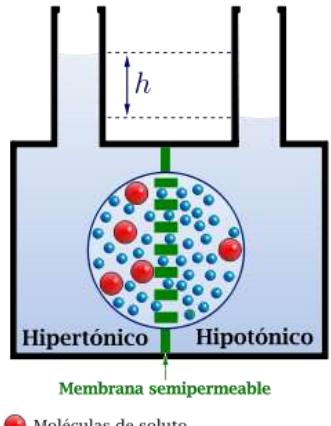
$$\Delta T_c / c_m = K_c \Rightarrow \boxed{\Delta T_c = K_c c_m}$$

donde K_c es la constante de proporcionalidad que recibe el nombre de **constante crioscópica**. Es característica de cada disolvente y se mide en las mismas unidades que K_e .

Presión osmótica

Algunas membranas tienen poros lo suficientemente grandes como para permitir que los atraviesen moléculas pequeñas, como las del agua; pero son lo bastante pequeños como para que otras mayores no las atraviesen, como las de la mayoría de los solutos. Se llaman **membranas semipermeables**.

Separaremos dos disoluciones, con los mismos componentes y diferente concentración, con una membrana semipermeable que permita el paso de las moléculas de disolvente, pero no las de soluto. Se observa entonces un flujo neto de disolvente desde la disolución más diluida a la más concentrada, de modo que el nivel de ésta aumenta. Llega un momento en el que el flujo de disolvente cesa a causa del exceso de presión hidrostática ejercida por la disolución concentrada, que “empuja” a las moléculas de disolvente en sentido contrario. Este fenómeno recibe el nombre de **ósmosis**.



*La presión hidrostática necesaria para detener el flujo neto de disolvente a través de una membrana semipermeable se denomina **presión osmótica** (π).*

El físico-químico holandés J. H. Van't Hoff (1852-1911) estudió de forma sistemática la presión osmótica y enunció, en 1885, la siguiente ley:

La presión osmótica, a una temperatura dada, es directamente proporcional a la concentración molar de la disolución, siendo RT la constante de proporcionalidad.

$$\pi / c_M = RT \Rightarrow \pi = c_M RT$$

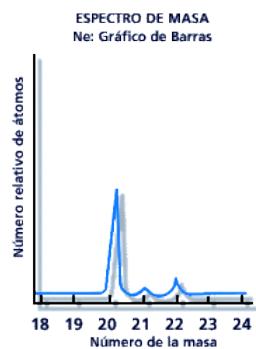
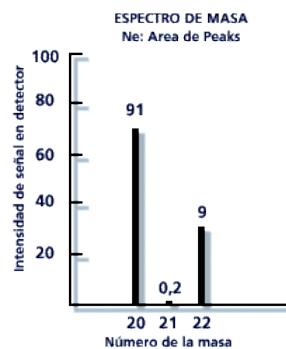
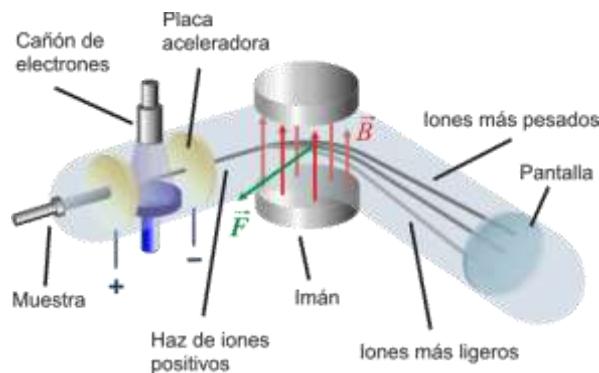
donde R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

8. Métodos actuales para el análisis de sustancias

8.1. Espectrografía. Identificación de isótopos

Actualmente, para determinar masas atómicas y moleculares junto con su concentración relativa, en una muestra dada, se emplea el **espectrógrafo de masas**. Esta técnica instrumental también se utiliza para identificar los isótopos de un elemento y determinar sus diferentes masas atómicas y abundancias relativas.

El espectrógrafo de masas, esquematizado en la figura de la izquierda, actúa del siguiente modo:



1. Una muestra en estado gaseoso de la sustancia que se va a analizar se bombardea con un cañón de electrones, que arrancan un electrón a cada átomo o molécula de la sustancia y forman un haz de iones positivos.
2. Los iones positivos son acelerados al pasar por un campo eléctrico (placa aceleradora) y, a continuación, son desviados por un campo magnético (electroimán), describiendo una trayectoria circular.
3. El radio de la trayectoria circular de cada ion depende del cociente entre su masa y su carga (m/q), siendo, por lo tanto, directamente proporcional a la masa del ion. Los iones, que llevan la misma velocidad al entrar en el campo magnético, tienen el siguiente comportamiento:
 - Si tienen la misma masa, adquieren una trayectoria circular del mismo radio y colisionan en el mismo punto de la pantalla detectora.
 - Los iones con diferentes masas describen trayectorias de distinto radio (a más masa, mayor radio), colisionando en puntos diferentes de la pantalla detectora.

De este modo se separan los iones con cargas iguales pero con diferentes masas. La masa de cada ion se determina por la magnitud del radio de la circunferencia que describe.

4. La intensidad de corriente que generan los iones al chocar con la placa detectora proporciona la abundancia relativa de cada ion. Si se trata de un elemento, cada ion de distinta masa es un isótopo de ese elemento.
5. El espectrógrafo ofrece al científico los resultados en una gráfica denominada **espectro de masas**, que incluye las masas y los porcentajes de cada uno de los iones presentes. Las figuras de la derecha de la página anterior muestran dos espectros de masas del elemento neón.

8.2. Espectroscopía

La **espectroscopía** es una técnica basada en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Se utiliza para identificar las sustancias químicas (elementos o compuestos) presentes en una muestra (análisis cualitativo) y para determinar su cantidad (análisis cuantitativo).

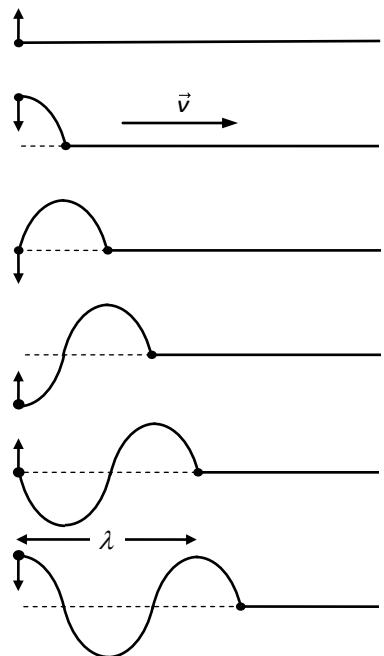
Ondas electromagnéticas. Interacción con la materia

Sea una cuerda larga y tensa, como la de la figura, y ejecutemos en un extremo un movimiento de oscilación periódico (por ejemplo, un MAS). Observamos que se forman ondulaciones que avanzan a lo largo de la cuerda. En Física, esas ondulaciones se denominan **ondas** y su avance **movimiento ondulatorio**. La distancia entre las crestas de dos ondas consecutivas es siempre la misma y se llama **longitud de onda (λ)**. El tiempo que cuesta ejecutar una oscilación completa recibe el nombre de **periodo (T)** y el número de oscilaciones realizadas en una unidad de tiempo es la **frecuencia (f)**.

De las definiciones anteriores se deduce que periodo y frecuencia son magnitudes inversas, esto es $f=1/T$; como en el S.I. el tiempo se mide en *segundos*, la frecuencia ha de venir en s^{-1} que recibe el nombre de **Hercio (Hz)**.

En la figura se observa que la distancia que recorre la onda en un periodo es igual a una longitud de onda; es decir, si la velocidad (cte.) de onda es v , se cumple que,

$$\left. \begin{array}{l} \lambda = vT \\ f = 1/T \end{array} \right\} \Rightarrow \lambda = \frac{v}{f} \Rightarrow v = \lambda f$$



Cuando la perturbación alcanza un pequeño elemento de la cuerda se observa que éste oscila verticalmente en torno a su posición de equilibrio inicial y que no avanza con la onda (no se mueve horizontalmente). Un sencillo análisis nos permite deducir que la onda le ha comunicado energía al elemento, ya que se encontraba en reposo y, al ser atrapado por la onda, se ha puesto en movimiento (movimiento implica energía). En consecuencia, la onda transporta energía pero no materia, pues el elemento no avanza con la onda.

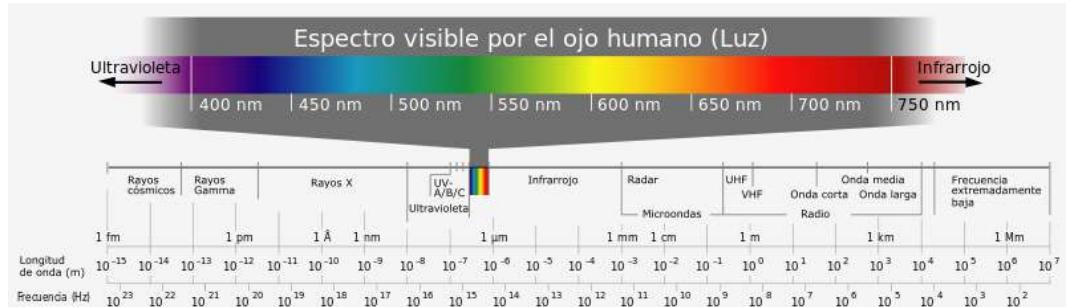
La separación máxima de un pequeño elemento de la cuerda de su posición de equilibrio en el movimiento de oscilación es la **amplitud (A)** y es importante porque la energía transportada por cualquier onda es función de su amplitud (a más amplitud, más energía).

Las ondas como la que se ha descrito se denominan **mecánicas** porque necesitan de un medio material para su propagación (en nuestro caso una cuerda tensa). Hay otras ondas que se propagan en el vacío, son las **electromagnéticas**; la luz, las microondas, los rayos X o las ondas de radio son ejemplos de ondas electromagnéticas. El conjunto de todas las ondas electromagnéticas recibe el nombre de **espectro electromagnético**.

Las ondas electromagnéticas, como las mecánicas, vienen caracterizadas por su longitud de onda y su frecuencia, magnitudes que están relacionadas por la expresión $c = \lambda f$, donde λ es la longitud de onda, f la frecuencia y c la velocidad de la luz, que es la velocidad a la que se desplazan este tipo de ondas cuando se propagan en el vacío. La energía que transporta una onda electromagnética depende de su intensidad (amplitud) y de su frecuencia.

Por ejemplo, la luz visible la forman un conjunto de ondas electromagnéticas que nuestro ojo puede ver y que van desde el color rojo de frecuencia $f = 4,3 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ (700 nm de longitud de onda) hasta el color violeta de $7,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ (400 nm de longitud de onda), pasando por los demás colores del arco iris: anaranjado, amarillo, verde, azul y añil como se aprecia en la figura de la página siguiente. En reali-

dad la luz blanca no es una onda electromagnética más, sino que es la combinación de los siete colores del arco iris, como lo prueba el hecho de que un prisma triangular de vidrio es capaz de descomponerla en sus siete componentes.



Cuando una onda electromagnética interacciona con la materia, ésta absorbe energía de la onda. La mínima cantidad de energía (E) que una onda electromagnética puede ceder de una sola vez, en su interacción con la materia, recibe el nombre de **fotón**; viene dada por $E = hf$, donde $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ recibe el nombre de constante de Planck.

Espectroscopía de absorción atómica

La **espectroscopía de absorción atómica** es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos químicos del sistema periódico, especialmente metales y semimetales, con una alta precisión.

Los átomos aislados de un elemento en fase gaseosa pueden emitir y absorber radiación electromagnética. Si iluminamos una muestra de átomos aislados de un elemento en estado gaseoso, parte de esa luz es absorbida por los átomos y se obtiene un **espectro de absorción atómica** que se puede recoger en una pantalla.

La figura muestra el espectro de absorción del hidrógeno. A cada frecuencia de onda electromagnética absorbida le corresponde una raya negra vertical (aparece una raya negra porque la luz en esa posición no llega a la pantalla, pues ha sido absorbida por los átomos del elemento). La posición y la anchura de las rayas identifican al elemento químico que las ha generado, son como su **huella dactilar**.

Espectroscopía infrarroja

La **espectroscopía infrarroja** es una técnica que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético para interactuar con la materia. Se emplea fundamentalmente para identificar distintos tipos de enlaces en moléculas orgánicas.

Consideremos dos bolas unidas por un muelle (ver figura); si estiramos el muelle y dejamos al sistema en libertad, éste oscila con una frecuencia característica. Del mismo modo, dos (o más) átomos unidos mediante un enlace químico oscilan con una *frecuencia natural de oscilación* que depende del tipo de enlace y de los átomos.

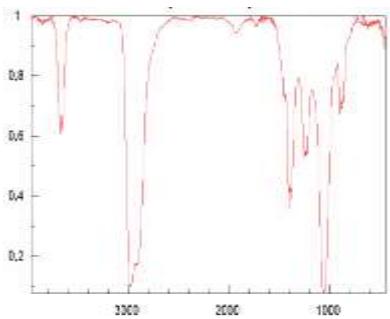
La importancia de esto es que al irradiar una molécula con ondas electromagnéticas de la misma frecuencia que la frecuencia natural de uno de sus enlaces ($C-H$, $O-H$, $C=O$, ...), ese enlace absorbe energía en forma de fotones. Esta energía absorbida, que está dentro de la región infrarroja del espectro electromagnético (entre las frecuencias $3 \cdot 10^{11}$ y $4 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$), aumenta la amplitud de las oscilacio-



nes del enlace y, en consecuencia, la temperatura de la sustancia.

La energía absorbida por una molécula particular se puede registrar en una gráfica denominada **espectro de absorción infrarrojo**. La gráfica muestra los picos de absorción y la frecuencia a la que se dan, como la de la figura.

Comparando las bandas del espectro de absorción infrarroja de una sustancia con los valores de las frecuencias propias de cada enlace, recogidos en tablas, podemos determinar los enlaces estructurales de dicha sustancia. La gráfica de la figura de la página anterior muestra el espectro de absorción del etanol (CH_3CH_2OH). El pico de absorción que aparece en el **número de ondas**¹³ 3000 cm^{-1} corresponde al enlace *OH* de la molécula.



¹³El número de ondas se define como $k = 2\pi/\lambda$. Un numero de ondas de 3000 cm^{-1} lo genera una onda electromagnética de $1,4 \cdot 10^{13}\text{ Hz}$ de frecuencia.