

FORMULAS DE QUÍMICA DE 2º

INDICE

1. Leyes Básicas de la química.
2. Leyes de los Gases.
3. Disoluciones
4. Propiedades coligativas
5. Estructura atómica
6. Mecánica ondulatoria.
7. Configuración electrónica.
8. Propiedades periódicas.
9. Enlace químico.
10. Termodinámica química.
11. Cinética química.
12. Equilibrio químico.
13. Reacciones de precipitación.
14. Reacciones de transferencia de protones.
15. Reacciones de transferencia de electrones.

© Jesús Millán diciembre 2006

LEYES BÁSICAS DE LA QUÍMICA.

Leyes ponderales y volumétricas de la Química.

1. Ley de conservación de la masa: Ley de Lavoisier.

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

2. Ley de las proporciones definidas: Ley de Proust.

Cuando dos elementos se combinan para formar un compuesto lo hacen siempre en una proporción constante o definida.

3. Ley de las proporciones múltiples: Ley de Dalton.

Cuando dos elementos se combinan para formar diferentes compuestos, las cantidades de uno de ellos que se combinan con una cantidad fija del otro están en relación de números enteros y sencillos.

4. Ley de las proporciones recíprocas: Ley de Richter.

Cuando dos elementos se combinan de forma diferente con un tercer elemento para formar distintos compuestos, las cantidades de estos elementos que se combinan con una cantidad fija del tercero, son las mismas múltiplos o submúltiplos que si estos dos elementos se combinaran entre sí.

5. Ley de los volúmenes de combinación: Ley de Gay-Lussac.

Los volúmenes de todas las sustancias gaseosas que intervienen en una reacción química están en una relación de números enteros y sencillos.

6. Principio de Avogadro.

Volúmenes iguales de cualquier gas en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas.

Teoría atómica de Dalton

1. Los elementos están formados por átomos, que son partículas materiales indivisibles.
2. Los átomos de un mismo elemento son iguales, en masa y propiedades.
3. Los átomos de distintos elementos son diferentes en masa y en propiedades.
4. Los compuestos están formados por la unión de átomos en una relación numérica sencilla. Estas agrupaciones de átomos son las mismas en el mismo compuesto.

Cantidades químicas

Peso equivalente, equivalente-gramo o equivalente.

Es la cantidad de un elemento que se combina con 8,000 g de oxígeno o 1,008 g de hidrógeno.

Unidad de masa atómica: uma.

Es la masa de la doceava parte de la masa del isótopo de carbono 12 (^{12}C).

Número de Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$

Es el número de átomos que hay en 12 g de ^{12}C .

$1 \text{ g} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ uma}$

Unidad de cantidad de materia: Mol

Es la cantidad de sustancia que contiene un N_A de partículas.

La masa de un mol de sustancia es igual a su masa molecular expresada en gramos.

LEYES DE LOS GASES

Ley de Boyle Mariotte

Para cualquier masa de un gas, a temperatura constante, El producto de la presión por el volumen es constante.

$$P V = P' V' = Cte$$

1ª Ley de Charles-Gay-Lussac

Para cualquier masa de gas, a presión constante, el volumen es directamente proporcional a su temperatura absoluta. $\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} = Cte$

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad \alpha = \frac{1}{273,16} \quad \text{para todo gas ideal}$$

2ª Ley de Charles-Gay-Lussac

Para cualquier masa de gas, a volumen constante, la presión es directamente proporcional a su temperatura absoluta. $\frac{P}{T} = \frac{P'}{T'} = Cte$

Ecuación general de los gases ideales.

$$\frac{P V}{T} = \frac{P' V'}{T'} = Cte \quad \text{para 1 mol de un gas ideal la Cte} = R \quad P V = n R T \quad R = 0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{K mol}}$$

$$\text{Otras expresiones relacionadas...} \quad n = \frac{m}{M} \quad M = \frac{m R T}{P V} \quad \rho = \frac{m}{V} \quad \rho = \frac{P M}{R T}$$

Ley de Dalton de las presiones parciales

En una mezcla de gases, cada gas ejerce una presión parcial igual a la que tendría si ocupase él solo todo el volumen a la misma temperatura, y la presión total de la mezcla es igual a la suma de las presiones parciales de todos los gases que la componen.

$$P_i = x_i P_T \quad P_T = \sum P_i$$

Ley de Graham de la difusión de los gases.

Las velocidades de difusión de los gases son inversamente proporcionales las raíces cuadradas de sus densidades.

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}}$$

Teoría cinética de los gases: Postulados y conclusiones.

1. Un gas está formado por un número enorme de moléculas en continuo movimiento, de traslación, rotación y vibración, chocando elásticamente entre sí y con las paredes del recipiente.
2. La presión que ejerce el gas es debida a los choques de las moléculas contra las paredes del recipiente.
3. Las moléculas son extraordinariamente pequeñas comparadas con el volumen del recipiente, no existiendo interacción alguna entre ellas.
4. El calor consiste en la energía mecánica de las moléculas. La energía cinética media de traslación de las moléculas es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

$$P V = \frac{1}{3} N m \overline{u^2} \quad P V = \frac{2}{3} k T \quad \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3 k T}{m}}$$

Ley de los gases Reales.

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = n R T$$

DISOLUCIONES

Tanto por ciento en masa

Número de gramos de soluto en 100 gramos de disolución

$$\% \text{ peso} = \frac{m \text{ (gramos de soluto)}}{m_{\text{Disol}} \text{ (gramos de disolución)}} 100$$

Tanto por ciento en volumen

Número de cm³ de soluto por 100 cm³ de disolución

$$\% \text{ vol} = \frac{v \text{ (cm}^3 \text{ de soluto)}}{V \text{ (cm}^3 \text{ de disolución)}} 100$$

Gramos por litro

Número de gramos de soluto por litro de disolución.

$$g / l = \frac{m \text{ (gramos de soluto)}}{V \text{ (litros de disolución)}}$$

Molaridad

Número de moles de soluto por litro de disolución

$$M = \frac{n \text{ (moles de soluto)}}{V \text{ (litros de disolución)}}$$

Normalidad

Número de equivalentes de soluto por litro de disolución

$$N = \frac{n \text{ (equivalentes de soluto)}}{V \text{ (litros de disolución)}}$$

Molalidad

Número de moles de soluto por kilogramo de disolvente

$$m = \frac{n \text{ (moles de soluto)}}{M \text{ (kg de disolvente)}}$$

Fración molar

Número de moles de soluto respecto al número total de moles

$$X_s = \frac{n_s}{n_s + n_d}$$

Concepto de peso equivalente o Equivalente-gramo

Peso en gramos de una sustancia que reacciona o se combina con 1 gramo de hidrógeno. Es la unidad de masa reaccionante de una sustancia. Las sustancias reaccionan equivalente a equivalente.

$$P_{eq} = \frac{PM}{valencia}$$

$$n^\circ \text{ de equivalentes} = n^\circ \text{ de moles} \cdot valencia \quad \Rightarrow N = val^* \cdot M$$

- * Valencia para un ácido o una base es el número de protones. H⁺ o iones hidróxido, OH⁻ sustituibles.
- Valencia para una sal el producto de la carga de los aniones por la carga de los cationes sustituidos.
- Valencia para un oxidante o reductor es el número de electrones ganados o perdidos.

PROPIEDADES COLIGATIVAS.

Ley de Raoult del descenso de la presión de vapor

La disminución relativa de la presión de vapor de un líquido volátil a disolver en él un soluto no salino es igual a la fracción molar de soluto.

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = x_s \quad \Rightarrow \quad P = x_D P^0$$

La presión de vapor del disolvente es igual a la presión de vapor del disolvente puro multiplicada por la fracción molar del disolvente.

Descenso crioscópico y aumento ebulloscópico.

Cuando a un disolvente volátil, se le añade una cierta cantidad de soluto no salino, la presión de vapor disminuye, como consecuencia de ello surge una disminución en el punto de congelación y un aumento en el punto de ebullición con respecto al disolvente puro. En ambos casos el aumento en el descenso en el punto de fusión y el aumento en el punto de ebullición son proporcionales a la molalidad de la disolución.

$$\Delta T_F = K_F m \quad \Rightarrow \quad K_F = \frac{RT_0^2 M_d}{1000 \Delta H_F} \quad \Delta T_B = K_B m \quad \Rightarrow \quad K_B = \frac{RT_0^2 M_d}{1000 \Delta H_V}$$

Presión osmótica.

Si suponemos una disolución separada del disolvente puro por una membrana semipermeable, que deja pasar solamente a su través las moléculas de disolvente. Cuando se alcanza el equilibrio aparece una diferencia de presión hidrostática entre la disolución y el disolvente puro que llamamos presión osmótica.

La presión osmótica, π , para disoluciones diluidas viene expresado por la ecuación de Van't Hoff.

$$\pi V = nRT \quad \Rightarrow \quad \pi = C RT$$

Solubilidad:

Es la concentración de una disolución saturada, en equilibrio con el soluto puro.

En general la solubilidad de los compuestos sólidos aumenta con la temperatura.

En general la solubilidad de un gas disminuye con la temperatura y es directamente proporcional a la presión del gas sobre el líquido. Esta relación se conoce como ley de Henry: $S = kP_i$

Delicuescencia:

Si la sustancia es muy soluble en agua su disolución puede tener una presión de vapor inferior a la presión de vapor de agua habitualmente presente en la atmósfera. Al exponer esta disolución al aire no solo no se evapora, sino que por el contrario, absorberá humedad del aire, diluyéndose la disolución, hasta que la presión de vapor de esta sea igual a la presión parcial del vapor de agua en el aire en contacto con la disolución.

ESTRUCTURA ATÓMICA

Partículas elementales

	Carga	Masa en reposo	
Electrón (e^- o ${}_{-1}^0e$)	$-1,6 \cdot 10^{-19}$ C	$9,1096 \cdot 10^{-28}$ kg	0,005 uma
Protón (p o ${}_{1}^1p$)	$1,6 \cdot 10^{-19}$ C	$1,6725 \cdot 10^{-24}$ kg	1,0073 uma
Neutrón (n o ${}_{0}^1n$)	0	$1,6748 \cdot 10^{-24}$ kg	1,0087 uma

	núcleo	átomo
Radio en m	10^{-15}	10^{-10}

$$A = Z + N$$

Representación de un átomo de un elemento	A_ZX
---	-----------

Z: Número atómico = número de protones del núcleo. Identifica al átomo.

A: Número másico = número de nucleones (partículas nucleares) del núcleo

N: número de neutrones.

Isótopos:

Son átomos con igual número de protones Z, y diferente número de neutrones N.

Son átomos con igual número atómico Z, pero distinto número másico A.

Ondas y radiación electromagnética

$$c = \lambda f \quad k = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} \quad f = \frac{1}{T}$$

Ecuación de Planck

$$E = hf$$

Espectro del átomo de Hidrógeno, Ecuación de Rydberg

$$k = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{con } n_2 > n_1$$

n_1	
1	Lyman
2	Balmer
3	Paschen
4	Brackett
5	Pfund

Postulados del modelo de Bohr

- Los electrones giran en torno al núcleo en orbitas estacionarias y sin emitir energía
- Son solo posibles aquellas órbitas en que su momento angular es un múltiplo entero de $h/2\pi$: $L = n \frac{h}{2\pi}$
- Cuando un electrón pasa de una órbita superior a otra inferior, la diferencia de energía se emite en forma de radiación electromagnética: $E_2 - E_1 = hf$

$$v = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r m_e}} \quad r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi Ze^2 m_e} n^2 = a_0 n^2 \quad E = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{k}{n^2}$$

MECÁNICA ONDULATORIA

Principio de dualidad onda corpúsculo de De Broglie.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

Toda partícula lleva asociada una onda electromagnética

Principio de incertidumbre de Heisenberg.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

No se puede conocer simultáneamente y con precisión la posición y la cantidad de movimiento de una partícula.

Efecto fotoeléctrico

$$hf = hf_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

Energía del fotón = trabajo de extracción del electrón + Energía cinética del electrón

Efecto Compton

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

Una radiación electromagnética choca con un electrón, comunicándole parte de la energía y saliendo esta aumentando su longitud de onda y dispersándose un ángulo θ .

Números cuánticos

Hay cuatro números cuánticos: n, l, m, y s.

- Los tres primeros **n, l y m** definen un orbital, que es la zona del espacio de máxima probabilidad de existencia electrónica.
- Cada una de las posibles combinaciones de los cuatro números cuánticos **n, l, m y s** definen el estado de un electrón.

Símbolo	nombre	Valores posibles	Significado
n	Principal	1, 2, 3, 4 ...	Nivel energético y tamaño del orbital
l	Secundario o azimutal	0 ... (n-1)	Subnivel energético y forma del orbital
m	Magnético	-1 ... 0 ... +1	Orientación en el espacio del orbital
s	De spin	- 1/2 y + 1/2	Giro del electrón?

l=0	l=1	l=2	l=3
s	p	d	f

Orbitales posibles

n	l	m	s	orbital	Nº máximo de e en el subnivel	Nº máximo de e en el nivel
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	2	2
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2s	2	8
	1	1, 0, -1	$\pm \frac{1}{2}$	2p	6	
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	3s	2	18
	1	1, 0, -1	$\pm \frac{1}{2}$	3p	6	
	2	2, 1, 0, -1, -2	$\pm \frac{1}{2}$	3d	10	
4	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	4s	2	32
	1	1, 0, -1	$\pm \frac{1}{2}$	4p	6	
	2	2, 1, 0, -1, -2	$\pm \frac{1}{2}$	4d	10	
	3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	$\pm \frac{1}{2}$	4f	14	
...

CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA

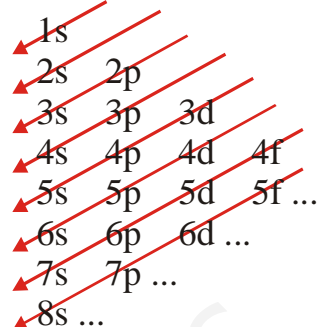
Es la representación de la distribución de los electrones de un átomo en los distintos orbitales en su estado fundamental y para ello se siguen cuatro criterios:

- Principio de Aufbau: En un átomo polieletrónico, los electrones ocupan los orbitales de menor energía. El orden de los orbitales de menor energía sigue el criterio de la suma de los dos primeros números cuánticos: $n + l$, y a igualdad de suma el que menor n tenga. Esto se muestra en el siguiente gráfico.

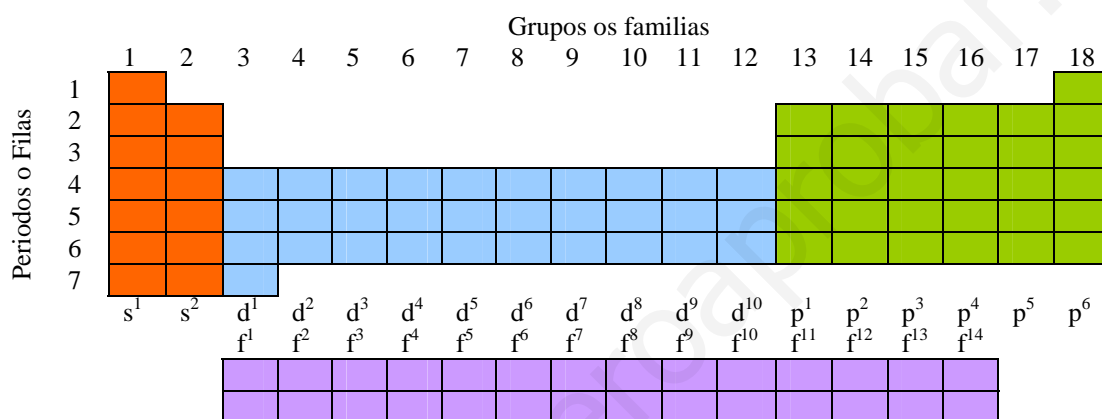
- Principio de exclusión de Pauli: Dentro de un mismo átomo, no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales.

- Regla de máxima multiplicidad de Hund: En un subnivel parcialmente ocupado, los electrones se colocan lo más desapareados posibles y con los espines paralelos.

- A esto hay que añadir que un subnivel d o f parcial o completamente ocupado confiere cierta estabilidad que a menudo modifica la configuración electrónica.



Determinación de la posición de un elemento en la tabla periódica a partir de su configuración electrónica



Cuando la configuración electrónica termine

- En un orbital s el elemento pertenecerá al grupo de alcalinos o alcalinotérreos.
- En un orbital d el elemento pertenecerá a los elementos de transición.
- En un orbital p el elemento pertenecerá a los elementos metaloides.
- En un orbital f el elemento pertenecerá las tierras raras: lantánidos o actínidos.

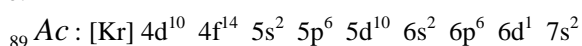
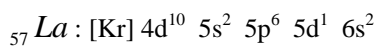
El grupo o familia se determina a partir del último electrón y el periodo a partir el último orbital s ocupado.

Ejemplo: ${}_{43}X : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$

El grupo corresponde con el quinto grupo de los elementos de transición, es decir, al 7º grupo

El periodo será el correspondiente al 5º periodo.

Excepciones:



Se justifican por la estabilidad de los subniveles llenos o semilleros.

PROPIEDADES PERIÓDICAS

Son propiedades de los elementos que varían de manera gradual en la tabla periódica.

Propiedad periódica	Concepto	Variación periodo	Variación familia	Unidades medida
Energía o potencial de ionización, E_i	Mínima energía necesaria para arrancar el electrón más débilmente unido de un átomo aislado en su estado fundamental.	→ Aumenta mín. Cs máx. He	↑ Aumenta	eV/átomo J/átomo eV/mol J/mol
Afinidad electrónica AE	Variación de energía que tiene lugar cuando un átomo aislado y en su estado fundamental capta un electrón.	→ Aumenta máx. Cl	↑ Aumenta	
Electronegatividad	Atracción que experimenta un átomo por una par de electrones compartido con otro átomo.	→ Aumenta mín. Cs máx. F	↑ Aumenta	Escala de Pauling (0..4)
Radio atómico	Mitad de la longitud de enlace entre dos átomos de este elemento	← Aumenta	↓ Aumenta	

El radio catiónico es menor, y el radio aniónico es mayor, que el radio atómico correspondiente.

Elementos más electronegativos

Elementos más electropositivos

F	O	Cl	N	Br	I	S	C	Se	P	H	...	Mg	La	Ca	Sr	Li	Na	K	Rb	Cs
4,0	3,5	3,0	3,0	2,8	2,5	2,5	2,5	2,4	2,1	2,1	...	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7

ENLACE QUÍMICO

Es la unión entre átomos para alcanzar una situación más estable que la de los átomos separados. Cualquier teoría sobre el enlace químico tiene que ser capaz de explicar cuatro aspectos fundamentales de la cuestión:

- La proporción en que los átomos entran a formar parte de la molécula.
- La geometría de la molécula.
- La energía total de la molécula.
- Propiedades físicas y químicas de las sustancias que se forman.

Se consideran diversos tipos de enlace químico, no habiendo una separación tajante entre ellos, de modo que los enlaces reales suelen representar situaciones intermedias.

Parámetros característicos de un enlace: Longitud de enlace, λ ; Energía de enlace y Momento bipolar, μ .

Tipos de enlace

Enlaces intermoleculares: enlaces por puente de hidrógeno y enlaces por fuerzas de Van der Waals.
Enlaces Intramoleculares: Iónico, Covalente y Metálico.

Fuerzas intermoleculares de Van der Waals.

De orientación entre dipolos permanentes.
De inducción entre un dipolo permanente y otro inducido
De dispersión entre dipolos instantáneos.

- En general son débiles y aumentan con el volumen molecular y el momento bipolar.

Fuerzas intermoleculares por puente de hidrógeno.

- Consiste en una atracción electrostática entre átomos de hidrógeno fuertemente polarizados por estar unidos a un elemento muy electronegativo como el F o el O, y en menor medida con el N. Son relativamente fuertes.

Comparativa de energías de enlace

Enlace	de Van der Waals	Por puente de hidrógeno	covalente
Energía de enlace	0,1-35 kJ·mol ⁻¹	10 - 40 kJ·mol ⁻¹	125 - 800 kJ·mol ⁻¹

Enlaces intramoleculares

Enlace	Como se forma	Propiedades	
Iónico	<ul style="list-style-type: none"> - Entre elementos de muy diferente electronegatividad (metal-No metal). - Por cesión y captación de e^-, y formación de los correspondientes iones, que interaccionan eléctricamente formando redes cristalinas. - Diferencia de Electronegatividad $>1,7$ 	<ul style="list-style-type: none"> - Sólidos duros de alto punto de fusión y ebullición. - Solubles en agua y disolventes polares. - Conductores en disolución o fundidos. - Formados por cationes y aniones que interaccionan eléctricamente. - Ej.: NaCl 	
Covalente	<ul style="list-style-type: none"> - Entre elementos de muy parecida electronegatividad (No metal-No metal). - Por compartición de e^- para alcanzar el octeto electrónico. - Forman moléculas discretas (compuestos moleculares) o macromoléculas en redes cristalinas (compuestos atómicos). - Diferencia de Electronegatividad $<1,7$ 	Compuestos moleculares	<ul style="list-style-type: none"> - Gases, líquidos o sólidos blandos de bajo punto de fusión y ebullición. - Solubles en disolventes orgánicos o apolares. - No conductores, aislantes. - Formados por moléculas discretas que interaccionan por fuerzas de Van der Waals o Puente de Hidrógeno. - Ej.: Cl_2, H_2O, He...
		Compuestos atómicos	<ul style="list-style-type: none"> - Sólidos duros de alto punto de fusión y ebullición. - Insolubles en general. - No conductores, aislantes. - Formados por átomos que comparten todos sus electrones de valencia en enlaces covalentes. - Ej.: $(SiO_2)_n$, Diamante
Metálico	<ul style="list-style-type: none"> - Entre elementos metálicos, de bajos potenciales de ionización y con orbitales de valencia vacíos. - Forman redes cristalinas en las que tanto los e^- de valencia como los orbitales de valencia pertenecen a todo el cristal. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sólidos blandos o duros de más bien altos punto de fusión y ebullición. - Insolubles en general, aunque son atacados por ácidos. - Alta conductividad eléctrica y térmica. - Formados por cationes y e^- en una red que interaccionan eléctricamente. - Ej.: Al, Fe. 	

El enlace covalente puede ser: sencillo cuando comparte un solo par de electrones, múltiple (doble o triple) cuando comparte más de un par de electrones y coordinado o dativo cuando los electrones son aportados por un solo átomo.

Orbitales moleculares

Son combinaciones de orbitales atómicos y se producen por solapamiento de orbitales atómicos.

tipos	Combinación de orbitales atómicos	enlace	Comparativa de Energía
Sigma σ	<ul style="list-style-type: none"> s + s s + p p + p (contacto frontal) 	Sencillo	Más energético Más estable
Pi π	p + p (contacto lateral)	múltiple	Menos energético Más inestable

Geometría de las moléculas.

Para determinar la geometría de las moléculas podemos utilizar el modelo de repulsiones de pares de electrones de la capa de valencia REPECV, que establece que los pares de electrones de valencia que rodean al átomo, se colocan lo más alejados posibles los unos de los otros haciendo que las repulsiones sean mínimas a fin de que la molécula resulte más estable.

Diagramas de Lewis: Son representaciones de la molécula en las que cada átomo se representa por su símbolo y en torno a él se dibujan los electrones de valencia (electrones de la última capa). Los electrones compartidos formando enlace covalente se dibujan con rayas y los electrones sin compartir con puntos.


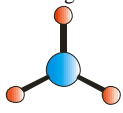
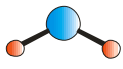
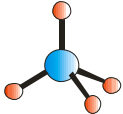

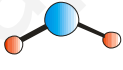

1. Se escribe la configuración electrónica de todos los átomos de la molécula y se determina los electrones que caben y los electrones que hay en la última capa de cada átomo.
2. Se calcula el número de enlaces covalentes que hay en la molécula por medio de la siguiente regla:

$$n = \frac{\sum \text{electrones que caben en la capa de valencia} - \sum \text{electrones de la capa de valencia}}{2}$$

3. Se dibuja el diagrama de Lewis de la molécula.
4. Se calcula el número de pares de electrones que rodean a cada átomo. En el caso de enlaces dobles o triples se consideran en bloque, como uno solo, los pares de electrones que forman el enlace múltiple.




Pares de electrones que rodean a un átomo	=	número de átomos que permanecen unidos al átomo por enlace covalente	+	pares de electrones sin compartir
---	---	--	---	-----------------------------------

5. Según el número de pares de electrones que rodean al átomo central la disposición de estos pares de electrones será: 2 \rightarrow Lineal, 3 \rightarrow Triangular, 4 \rightarrow Tetraédrica.

Pares de electrones	Disposición	Pares de electrones no compartidos	Tipo de molécula	Forma de la molécula	ejemplos	Ángulo de enlace
2	Lineal	0	AX ₂	Lineal 	BeH ₂ , CO ₂	180°
3	Triangular	0	AX ₃	Triangular 	BeF ₃ , SO ₃	120°
3	Triangular	1	:AX ₂	Angular 	SnCl ₂ , SO ₂	120°
4	Tetraédrica	0	AX ₄	Tetraédrica 	CH ₄ , SO ₄ ²⁻	109,5°
4	Tetraédrica	1	:AX ₃	Piramidal trigonal 	NH ₃ , SO ₃ ²⁻	109,5°
4	Tetraédrica	2	: $\ddot{A}X_2$	Angular 	H ₂ O, ClO ₂ ⁻	109,5°
4	Tetraédrica	3	: $\ddot{A}X_2$	Lineal 	HF, HCl	

Hibridación de orbitales

La geometría de las moléculas no coincide con la orientación de los orbitales atómicos, OA. Por esto, antes de que la molécula se forme, los OA entran en disposición de favorecer la geometría molecular, transformándose entre ellos mediante combinaciones adecuadas, resultando los orbitales híbridos, OH, que son orbitales atómicos. Y esto no es más que una aproximación que utiliza la mecánica cuántica para interpretar la geometría que presentan las moléculas.

Disposición	Orbitales atómicos	Orbitales híbridos	Tipo de molécula	Geometría	Ángulo de enlace	Ejemplos
Lineal	s + p	sp	AX ₂	Lineal 180° 	180	BeH ₂ , CO ₂
Triangular	s + s + p	sp ²	AX ₃	Plana trigonal 120° 	120	BeF ₃ , SO ₃ SnCl ₂ , SO ₂
Tetraédrica	s + s + s + p	sp ³	AX ₄	Tetraédrica 109,5° 	109,5°	CH ₄ , SO ₄ ²⁻ NH ₃ , SO ₃ ²⁻ H ₂ O, ClO ₂ ⁻ HF, HCl

TERMODINÁMICA QUÍMICA

Conceptos previos

Universo = Sistema + Entorno		
Sistema	Tipo	Variables que lo definen
Parte del universo que aislamos para su estudio	Abierto: cuando puede intercambiar materia y energía con el ambiente.	P, V, T, n U, H, S, G - Extensivas e intensivas. - Variables o funciones de estado: diferentes valores, diferentes estados.
	Cerrado: cuando puede intercambiar energía pero no materia con el ambiente.	
	Aislado: cuando no puede intercambiar ni materia y ni energía con el ambiente.	
En equilibrio	Cuando el valor de las variables termodinámicas se mantiene constante en el tiempo	
Cambios en el estado del sistema	Espontáneo: si tiene lugar sin intervención constante del exterior	
	Reversible: si se realiza a través de una sucesión continua de estados de equilibrio	
	Irreversible: si se realiza a través de cambios finitos de las variables termodinámicas.	

Trabajo termodinámico

$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} \cdot dV$	$W = - p_{est} \Delta V$ (si $p_{est} = cte$)	p_{ext} = presión externa p_{int} = presión interna	
Para un proceso reversible:	$p_{ext} \cong p_{int}$	$W = - p \Delta V$	
A temperatura constante:	$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$		
A volumen constante:	$W = 0$		

Capacidad calorífica específica y molar

Es la cantidad de calor que hay que transmitir a 1 kg (1 mol) de sustancia para elevar su temperatura 1 K.

Capacidad calorífica	$p = cte$	$V = cte$	Para sólidos y líquidos	Para gases
Específica	c_{ep}	C_{ev}	$c_{ep} = c_{ev}$	$c_{mp} = c_{mv} + R$
Molar	C_{mp}	C_{mv}	$c_{mp} = c_{mv}$	

Calor termodinámico

$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_e dT$	Equivalente mecánico del calor: 1 cal = 4,18 J	Calor Absorbido $Q > 0$	Calor Desprendido $Q < 0$
A presión constante:	$Q = m c_{ep} \Delta T$ $Q = n c_{mp} \Delta T$		
A volumen constante:	$Q = m c_{ev} \Delta T$ $Q = n c_{mp} \Delta T$		
A temperatura constante:	$Q = 0$		

Principio cero de la termodinámica

Define el "equilibrio térmico". Si dos sistemas A y B están a la misma temperatura, y B está a la misma temperatura que un tercer sistema C, entonces A y C están a la misma temperatura.

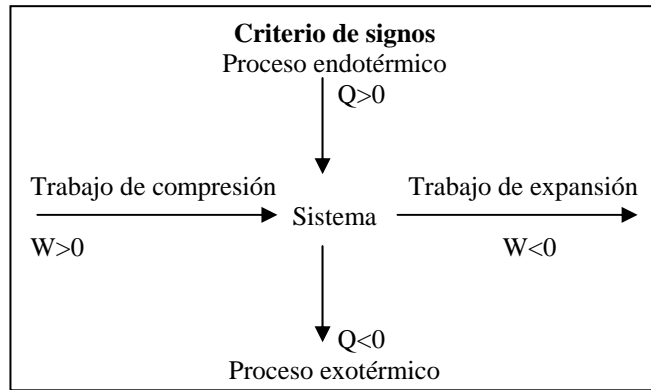
Primer principio de la termodinámica

La energía de universo permanece constante

$\Delta U_{\text{universo}} = 0$	$\Delta U_{\text{sistema}} = - \Delta U_{\text{entorno}}$
$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$	$\Delta U = Q + W$

Entalpía

$H = U + PV$
$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$



proceso	V = cte	p = cte	Endotérmico Q > 0	Exotérmico Q < 0	Para sólidos y líquidos	Para gases a T cte.
	$\Delta U = Q_v$	$\Delta H = Q_p$	$\Delta U > 0$ $\Delta H > 0$	$\Delta U < 0$ $\Delta H < 0$	$\Delta H \cong \Delta U$ $Q_p \cong Q_v$	$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$ $Q_p = Q_v + \Delta n R T$

La Entalpía es el calor intercambiado a presión constante

El calor no es una función de estado, pero el calor a volumen o presión constante (Q_v , Q_p) si lo son.

Las entalpías de reacción se calculan a partir de la ley de Hess, a partir de entalpías de formación o bien a partir de entalpías de enlace.

- Ley de Hess

El calor que se absorbe o se desprende en una reacción química realizada a presión o volumen constante es siempre el mismo, tanto si se realiza en una o varias etapas.

- Entalpía estándar de formación de un compuesto ΔH_f^0 .

Es la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol del compuesto a partir de sus elementos, en condiciones estándar.

La entalpía de formación de los elementos, en condiciones estándar, es igual a cero.

- Entalpía de reacción H_r^0 .

Es la diferencia entre la entalpía de formación de los productos y la entalpía de formación de los reactivos por sus correspondientes coeficientes.

$$\Delta H_r^0 = \sum H_{f \text{ Productos}}^0 - \sum H_{f \text{ Reactivos}}^0$$

- Entalpía de enlace

Es la energía necesaria para romper un mol de enlaces entre dos átomos.

$$\Delta H_r^0 = \sum H_{\text{Enlace Reactivos}} - \sum H_{\text{Enlace Productos}}$$

La H enlace se debe multiplicar por el número de enlaces entre átomos en cuestión.

La H de enlace que se rompe es >0 y la H de enlace que se forma es <0.

La ecuación solo es válida cuando reactivos y productos están en fase gaseosa.

- Ciclo de Kirchhoff

Para determinar la ΔH a una temperatura T' si se conoce la ΔH a otra temperatura (condiciones estándar).

$$\Delta H_{T'} = \Delta H_T + \int_T^{T'} \Delta C_{mp} dT \quad \text{ó} \quad \Delta H_{T'} = \Delta H_T + \Delta C_{mp} dT \quad (\text{si } C_{mp} = \text{cte})$$

Segundo principio de la termodinámica

La entropía del universo aumenta.

$\Delta S_{\text{universo}} > 0$	Proceso irreversible	$\Delta S_{\text{universo}} > 0$
	Proceso reversible	$\Delta S_{\text{universo}} = 0$

- Entropía S (estado más probable, de ¡desorden!, de un sistema)

$$dS = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{si } T = \text{cte})$$

Q_{rev} es el calor que se absorbe o se desprende en un proceso reversible.

Tercer principio de la termodinámica

Es imposible alcanzar una temperatura igual al cero absoluto mediante un número finito de procesos físicos. En el cero absoluto, una sustancia pura y perfectamente cristalina (infinitamente ordenada) tiene un valor de entropía, S, cero.

- Entropía estándar de formación de un compuesto

Es la variación de entropía que corresponde a la formación de un mol de compuesto a partir de sus elementos en condiciones estándar.

$$\Delta S_f^0 = \sum S_{\text{Compuesto}}^0 - \sum S_{\text{Elementos}}^0$$

E igualmente se define la entropía estándar de reacción

$$\Delta S_R^0 = \sum S_{\text{Productos}}^0 - \sum S_{\text{Reactivos}}^0$$

Energía de Gibbs o energía libre G

La energía libre de Gibbs nos define la espontaneidad del proceso.

$G = H - TS$	$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (a T cte)
$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$		
$\Delta G_{\text{reacción}}^0 = \sum \Delta G_{f \text{ productos}}^0 - \sum \Delta G_{f \text{ reactivos}}^0$		

Proceso espontáneo	Equilibrio	Proceso imposible
$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$

Donde cada ΔG_f^0 se debe multiplicar por su correspondiente coeficiente estequiométrico y donde la energía libre de Gibbs de formación de los elementos, en condiciones estándar, es igual a cero.

Si un proceso es ...

Exotérmico y más desordenado $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$	Es espontáneo $\Delta G < 0$
Endotérmico y menos desordenado $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$	Es imposible $\Delta G > 0$
Exotérmico y menos desordenado $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$	$ \Delta H > T\Delta S $ es espontáneo $\Delta H = T\Delta S$ está en equilibrio $ \Delta H < T\Delta S $ es imposible
Endotérmico y más desordenado $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$	$\Delta H < T\Delta S$ es espontáneo $\Delta H = T\Delta S$ está en equilibrio $\Delta H > T\Delta S$ es imposible

CINÉTICA QUÍMICA

- Velocidad de reacción.

Es el cambio en la concentración de los reactivos o productos con respecto al tiempo en una reacción química.

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

- Ecuaciones cinéticas.

Es una ecuación que expresa la velocidad de reacción en función de la concentración, la temperatura y/o el catalizador. Es una ley experimental.

$$v = f(\text{concentración, temperatura, catalizador})$$

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

K: es la constante de velocidad que es función de la temperatura y el catalizador.

α : orden de reacción respecto del reactivo A.

β : orden de reacción respecto del reactivo B.

Orden global de reacción = $\alpha + \beta$

- Mecanismos de reacción

Es la secuencia de etapas elementales que explican la manera por la que los reactivos se transforman en productos.

En las reacciones elementales, y solo en ellas, se denomina molecularidad al número de moléculas que intervienen en el proceso.

La velocidad de un proceso viene determinada por la etapa limitante, la más lenta de todas las que conforman el mecanismo de reacción.

- Teoría de las reacciones químicas.

Teoría de colisiones.

- Para que una reacción se produzca es preciso que las moléculas reaccionantes choquen.
- Pero estos choques han de ser eficaces: con la suficiente energía y con la adecuada orientación.

Teoría del estado de transición.

- Admite que la reacción transcurre formándose un intermedio de reacción llamado estado de transición o complejo activado. Este estado transitorio es inestable y evoluciona a otro estado más favorable.
- Lo que determina si una reacción es rápida o lenta es el valor de la energía de activación, o energía necesaria para alcanzar el complejo activado.

- Factores de los que depende la velocidad de reacción.

- Naturaleza de los reactivos: características químicas, estado físico y grado de división de los reactivos.
- Concentración: como ya se vio en la ecuación cinética. Al aumentar la concentración aumenta los choques.
- Temperatura: la constante de velocidad viene determinada por la ecuación de Arrhenius.

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

k: constante de la velocidad de reacción

A: factor de frecuencia

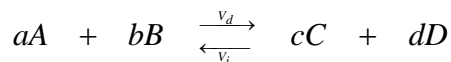
E_a : Energía de activación

- Catalizadores: Son sustancias que, aun en cantidades muy pequeñas, varía en gran medida la velocidad de un proceso químico sin apreciar apenas ningún cambio en si mismo. Al disminuir la E_a aumenta la constante de velocidad según se aprecia en la ecuación de Arrhenius.

EQUILIBRIO QUÍMICO

- Concepto de equilibrio

Es un estado del sistema en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que la reacción continúa y este se establece cuando existen dos reacciones opuestas que tienen lugar simultáneamente a la misma velocidad.



Constante de equilibrio: En el equilibrio se cumple...

$$v_d = k_d [A]^a [B]^b \quad y \quad v_i = k_i [C]^c [D]^d \quad y \text{ en el equilibrio} \quad v_d = v_i$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Ley de acción de masas, LAM (Guldberg y Waage).

En un proceso elemental, el producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos elevados a sus coeficientes estequiométricos, dividido por el producto por las concentraciones en el equilibrio de los reactivos elevados a sus coeficientes, es una constante para cada temperatura, llamada constante de equilibrio.

- Formas de expresar la constante de equilibrio:

<p>La constante de equilibrio en función de la presión</p> $K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ <p>Para sistemas homogéneos en fase gaseosa</p>	<p>La constante de equilibrio en función de la concentración.</p> $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ <p>Para sistemas homogéneos en fase gaseosa y en fase líquida (sustancias en disolución)</p>	<p>Relación entre K_c y K_p</p> $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$
--	--	---

- Constante de equilibrio y grado de disociación.

Grado de disociación: Es el número de moles disociados por mol de compuesto inicial, o de otro modo, tanto por uno de moles disociados.

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{n^\circ \text{ de moles disociados}}{n^\circ \text{ total de moles iniciales}}$$

	Tipos de reacción			
	$A \rightleftharpoons 2B$	$A \rightleftharpoons B + C$	$2A \rightleftharpoons B + C$	$2A + B \rightleftharpoons 2C$
mol/L iniciales	c 0	c 0 0	c 0 0	c c 0
mol/L equilibrio	c(1- α) 2c α c-x 2x	c(1- α) c α c α c-x x x	c(1- α) c α /2 c α /2 c-x x/2 x/2	c(1-2 α) c(1- α) 2c α c-2x c-x 2x
ejemplo	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$	$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$	$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$	$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

- Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier.

Si e un sistema en equilibrio se produce una perturbación, el sistema evoluciona en el sentido que tiende a contrarrestar dicha perturbación.

- Si se aumenta la temperatura el equilibrio evoluciona en el sentido endotérmico.
- Si se aumenta la presión el equilibrio evoluciona en el sentido de una disminución de moles gaseosas.
- Si se aumenta la concentración de algún reactivo el sistema evoluciona haciendo que este disminuya.

La constante de equilibrio termodinámico es ($\cong K_p$)

<p>Relación entre la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs</p> $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$	<p>Relación entre K y T</p> $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
---	---

REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Son aquellas que tienen lugar entre iones en disolución para formar sustancias insolubles.

- Solubilidad

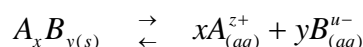
Es la máxima cantidad de soluto que admite el disolvente a dicha temperatura. Es la concentración de la disolución en equilibrio con el soluto puro. Es la concentración de la disolución saturada.

- Factores de los que depende la solubilidad

- La temperatura aporta energía al cristal y favorece el proceso de vibración de los iones y la solubilidad.
- Factor energético: Hay que aportar mayor energía que la reticular favoreciéndose los procesos de disolución exotérmicos. Y a medida que se acentúa el carácter covalente del compuesto iónico se dificulta su solubilidad.
- El aumento de entropía (estado de desorden) favorece el proceso de disolución. El conjunto de factores entrópico y energético, determinará la mayor o menor solubilidad del compuesto.

- Producto de solubilidad

Dada la reacción



Se define el producto de solubilidad:

$$K_s = [A_{(aq)}^{z+}]^x [B_{(aq)}^{u-}]^y$$

se trata de concentraciones en el equilibrio.

K_s es la constante de equilibrio de un sistema heterogéneo, varía con la T y no tiene unidades

- Relación entre solubilidad y producto de solubilidad.

Equilibrio	Catión	Anión	K_s	s (mol·L ⁻¹)
$BA \rightleftharpoons B + A$ $s \quad s$	s	s	s^2	$\sqrt{K_s}$
$B_2A \rightleftharpoons 2B + A$ $2s \quad s$	2s	s	$4s^3$	$\sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$
$BA_2 \rightleftharpoons B + 2A$ $s \quad 2s$	s	2s	$4s^3$	$\sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$
$BA_3 \rightleftharpoons B + 3A$ $s \quad 3s$	s	3s	$27s^4$	$\sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$
$B_3A \rightleftharpoons 3B + A$ $3s \quad s$	3s	s	$27s^4$	$\sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$
$B_m A_n \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-}$ $ms \quad ns$	ms	ns	$m^m n^n s^{m+n}$	$\sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m n^n}}$

- Factores que afectan a la solubilidad de un precipitado.

Disminuye la solubilidad (precipita más sólido)	Aumenta la solubilidad (se disuelve más precipitado)
<p>Si aumenta la concentración del anión o el catión</p> <ul style="list-style-type: none"> · Por efecto del ión común: al añadir otra electrolito que tenga un ión en común. 	<p>Si disminuye la concentración del anión o el catión por formación de:</p> <ul style="list-style-type: none"> · agua. · otra sustancia más insoluble. · un complejo. · un ácido débil o base débil. · efecto salino: si se añade otro electrolito que no tenga ningún ion en común.

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES

- Concepto de ácido y base.

Teoría de Arrhenius de los electrolitos:

Ácido es toda sustancia que en disolución acuosa libera protones (H^+) y base es toda sustancia que en disolución acuosa libera iones hidroxilo (OH^- o aniones oxidrilo).



Teoría de Brønsted-Lowry

Ácido es toda sustancia capaz de ceder protones, (H^+) y base es toda sustancia capaz de aceptarlos. Una reacción ácido base es una reacción de intercambio de protones (H^+) entre dos sustancias.

Un ácido cuando pierde protones se convierte en su base conjugada e igualmente una base cuando acepta un protón se convierte en su ácido conjugado.

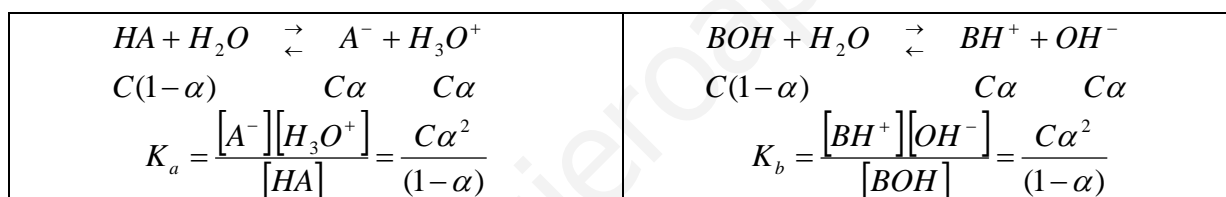
Teoría electrónica de Lewis

Ácido es toda sustancia capaz de aceptar un par de electrones y una base es toda sustancia capaz de aportar un par de electrones para formar en ambos casos un enlace covalente coordinado.

Un ácido es un electrófilo y una base es un nucleófilo.

- Constante de disociación de ácidos y bases

Los procesos ácido-base, lo mismo que cualquier proceso químico vienen regidos por la correspondiente constante de equilibrio.



- Fortaleza de ácidos y bases

Un ácido/base será más fuerte cuanto mayor sea su constante de equilibrio y cuanto mayor sea su grado de disociación. A un ácido/base fuerte le corresponde una base/ácido débil y viceversa.

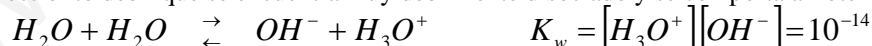
Para los ácidos/bases fuertes $\alpha = 1$ y se encuentran completamente disociados en disolución

Para los ácidos/bases muy débiles α tiende a 0 y es despreciable frente a 1, $K = C\alpha^2$.

- Producto iónico del agua.

Es el producto de las concentraciones de ión hidrónico (H_3O^+), por la concentración de ion hidroxilo (OH^-).

El agua es un electrolito débil que se encuentra muy débilmente disociado y se comporta anfótero (ácido y base).

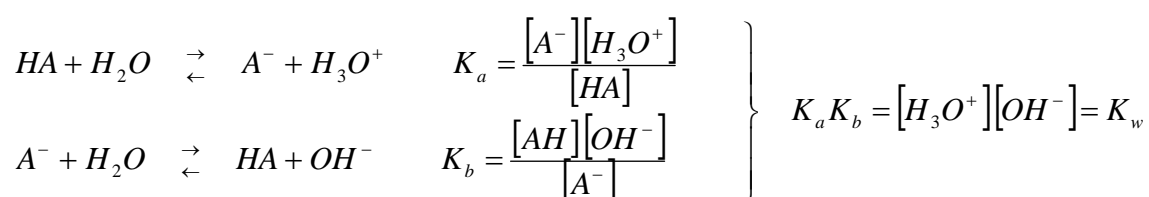


En las disoluciones ácidas $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

En las disoluciones neutras $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

En las disoluciones básicas $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- Relación entre K_a y K_b (relación entre la constante del ácido y su base conjugada).



- Concepto de pH

Se define pH como el logaritmo cambiado de signo de la concentración de iones hidrónico en disolución.

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{y entonces} \quad pH + pOH = 14$$

Disolución ácida $pH < 7$

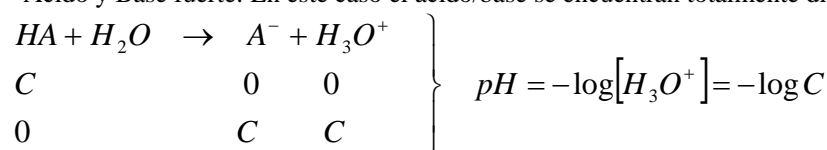
Disolución neutra $pH = 7$

Disolución básica $pH > 7$

El pH se mide con papel indicador, indicadores y pHmetro.

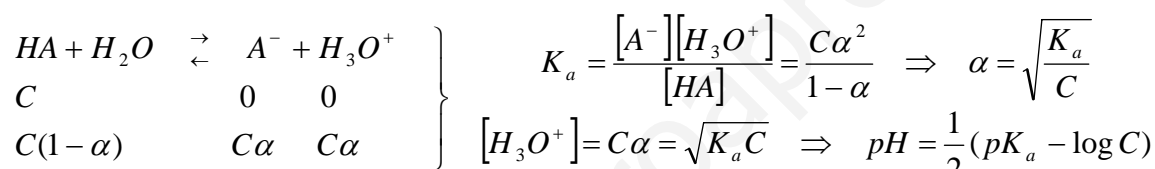
- Cálculo del pH

· Ácido y Base fuerte: En este caso el ácido/base se encuentran totalmente disociados en la disolución.



Igualmente para el caso de una base débil: $pOH = -\log[OH^-] = -\log C$

· Ácido y base débil: En este caso el ácido/base se encuentran muy poco disociados en la disolución.



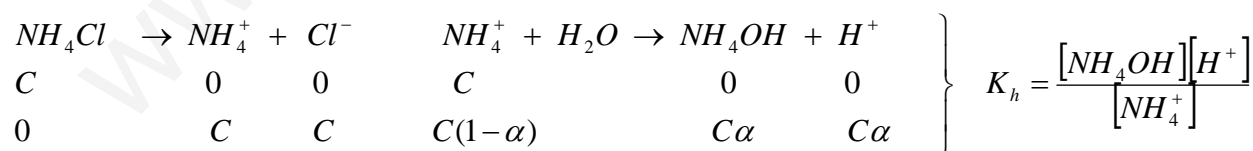
Igualmente para el caso de una base débil: $pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C)$

- Hidrólisis.

Es el proceso por el cual una sal se disocia en sus iones y alguno de ellos es ácido o base conjugada de una base o ácido débil dando lugar a un pH ácido o básico.

· Hidrólisis ácida:

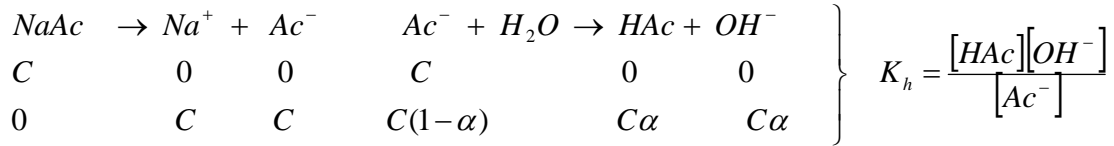
Se produce con el cloruro amónico que, por ser una sal, en disolución estará completamente disociado en el anión cloruro (base de un ácido muy fuerte) que no se hidroliza y catión amonio (ácido de una base débil) que si se hidroliza, reaccionando con el agua y produciendo hidrólisis ácida.



$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \cong C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}} \quad [H^+] = C\alpha = \sqrt{\frac{C K_w}{K_b}} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(14 - pK_b - \log C)$$

· Hidrólisis básica:

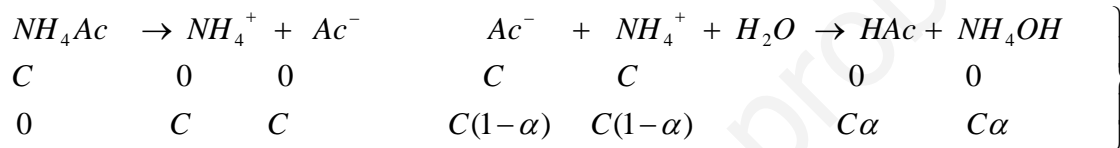
Se produce con el acetato sódico que, por ser una sal, en disolución estará completamente disociado en el catión sodio (ácido de una base muy fuerte) que no se hidroliza y el acetato (base de un ácido débil) que si se hidroliza, reaccionando con el agua y produciendo hidrólisis básica.



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \cong C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C}} \quad [OH^-] = C\alpha = \sqrt{\frac{C K_w}{K_a}} \Rightarrow pOH = \frac{1}{2}(14 - pK_a - \log C)$$

· Hidrólisis neutra

La produce una sal formada por un anión (base conjugada de un ácido débil, Ac^-) y un catión (ácido conjugado de una base débil, NH_4^+) como por ejemplo el NH_4Ac .



$$K_h = \frac{[HAc][NH_4OH]}{[Ac^-][NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \quad [H^+] = \frac{K_a [HAc]}{[Ac^-]} = K_a \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = K_a \sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

De donde el
$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a - pK_b)$$

- Disoluciones amortiguadoras, reguladoras o tampón

Son disoluciones que tienden a mantener el pH constante frente a la adición de pequeñas cantidades de ácido o base. Están formadas por un ácido débil y una de sus sales de base fuerte (o una base débil y una de sus sales de ácido fuerte). Una disolución de ácido y base conjugada en concentraciones iguales.

· Para una disolución de ácido débil y una de sus sales $HAc + NaAc$.

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad y \quad [H^+] = K_a \frac{[HAc]}{[Ac^-]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]}$$

· Para una disolución de base débil y una de sus sales $NH_4OH + NH_4Cl$.

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_4OH]} \quad y \quad [OH^-] = K_b \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \Rightarrow pOH = pK_b + \log \frac{[sal]}{[base]}$$

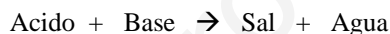
Resumen de fórmulas para el cálculo del pH

Acido fuerte $pH = -\log C$		Base Fuerte $pOH = -\log C$	
Ácido Débil $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$		Base Débil $pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C)$	
Hidrólisis Ácida $pH = \frac{1}{2}(14 - pK_b - \log C)$	Hidrólisis Básica $pOH = \frac{1}{2}(14 - pK_a - \log C)$	Hidrólisis Neutra $pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a - pK_b)$	
Disolución reguladora ácida $pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]}$		Disolución reguladora básica $pOH = pK_b + \log \frac{[sal]}{[base]}$	

- Neutralización

Ácido/base es todo radical electrófilo/nucleófilo que reacciona con una base/ácido a una velocidad controlada por difusión.

Neutralización es la reacción de un ácido con una base.



En una reacción de neutralización se cumple:

$$N^{\circ} \text{ de equivalentes de ácido que reaccionan} = N^{\circ} \text{ de equivalentes de base que reaccionan}$$

Y según sea el exceso de ácido o de base sin reaccionar el pH sera menor o mayor que 7.

El punto de equivalencia de una reacción de neutralización se alcanza cuando el número de equivalentes de ácido que han reaccionado es igual al número de equivalentes de base que han reaccionado.

$$V_{\text{ácido}} N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} N_{\text{base}}$$

Normalidad $N = \frac{n_{\text{equivalentes}}}{V(l) \text{ de disolución}}$	Número de equivalentes $n_{eq} = \frac{m \text{ de sust.}}{\text{masa equivalente}}$	Masa equivalente $m_{\text{equivalente}} = \frac{\text{masa molecular}}{\text{valencia}}$
Valencia de un ácido = número de protones H ⁺ Valencia de una base = número de OH ⁻		

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

- Concepto de oxidación reducción.

Oxidación-reducción es un proceso en el que dos sustancias intercambian electrones.

Oxidación es un proceso en el que una sustancia pierde electrones aumentando su nº de oxidación.

Reducción es un proceso en el que una sustancia gana electrones reduciendo su nº de oxidación.

Oxidante es la sustancia que se reduce y reductor la sustancia que se oxida.

· Número de oxidación.

Es la carga eléctrica formal, no la real que se le asigna a un átomo de un compuesto.

El nº de oxidación de los elementos en su estado natural es 0.

El nº de oxidación del oxígeno en sus compuestos es -2, salvo en los peróxidos que es -1.

El nº de oxidación del hidrógeno en sus compuestos es +1, salvo en los hidruros que es -1.

El nº de oxidación de los halógenos en los haluros es -1.

El nº de oxidación de los alcalinos y alcalinotérreos en sus compuestos es +1 y +2.

El nº de oxidación de los iones es su carga eléctrica.

La asignación del resto de los nº de oxidación se hace de modo que la suma algebraica de todos los elementos presentes en una molécula neutra sea igual a 0.

Un elemento se oxida si aumenta su nº de oxidación y se reduce si se reduce su nº de oxidación.

- Ajuste de reacciones de oxidación reducción. Método del ion-electrón.

1. Se escribe la ecuación química que se pretende ajustar asignando los números de oxidación de cada elemento.
2. Se determina cual es el elemento que se oxida (el que aumente su nº de oxidación) y cual es el que se reduce (el que disminuya su nº de oxidación) y se escriben las semirreacciones de oxidación y de reducción en forma iónica.
3. Se ajusta cada una de las semirreacciones por separado. Primero los heteroátomos, luego oxígenos, hidrógenos y finalmente las cargas eléctricas.
 - 3.1. En medio ácido, los oxígenos se ajustan con moléculas de agua y los hidrógenos con protones
 - 3.2. En medio básico los oxígenos se ajustan con doble número de iones hidroxilo y los hidrógenos con moléculas de agua.
 - 3.3. El ajuste de cargas se realiza colocando electrones en donde sea necesario.
4. Se multiplica cada semirreacción para que el nº de electrones ganados sea igual al nº de electrones perdidos, después se suman ambas semirreacciones para tener la ecuación iónica ajustada (no debe haber electrones).
5. se sustituyen las especies iónicas por las especies moleculares, manteniendo los coeficientes calculados.

- Estequiometría d las reacciones redox.

La ecuación química ajustada nos permite establecer relaciones entre los moles de los reactivos y los moles de los productos. Igualmente se alcanza el punto de equivalencia cuando las cantidades de reactivos y productos son las estequiométricas y se cumple:

$$V_{oxidante} N_{oxidante} = V_{reductor} N_{reductor}$$

Normalidad $N = \frac{n_{equivalentes}}{V(l) de disolución}$	Número de equivalentes $n_{eq} = \frac{m de sust.}{masa equivalente}$	Masa equivalente $m_{equivalente} = \frac{masa molecular}{valencia}$
Valencia de un oxidante o un reductor = número de electrones intercambiados en el proceso.		

- Electroquímica.

Pila o célula galvánica: son dispositivos que producen una corriente eléctrica a partir de un proceso redox

Las cubas electrolíticas son dispositivos en los que la corriente eléctrica produce una reacción redox, que en ausencia de corriente no tiene lugar.

- Células galvánicas o pilas galvánicas.

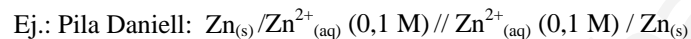
En la pila galvánica se produce una reacción redox y hay una transferencia de e^- del agente reductor (que cede e^-) al agente oxidante (que capta e^-); pero esta transferencia se produce a través de un hilo conductor y un puente salino, produciéndose las dos semirreacciones en dos lugares físicamente separados conectados por un puente salino.

A cada lámina metálica en contacto con una disolución de sus iones se le denomina electrodo.

El electrodo donde se produce la **reacción de oxidación es el ÁNODO** y es el polo \ominus . El electrodo donde se produce la **reacción de reducción es el CÁTODO** y es el polo \oplus

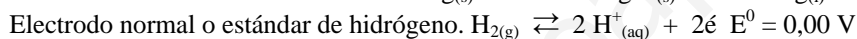
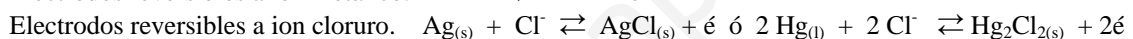
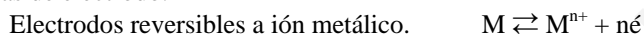
· Representación simbólica de una pila galvánica

Los reactivos y productos se escriben de izquierda a derecha, colocando en primer lugar la semirreacción de oxidación (ÁNODO) y después la semirreacción de reducción (CÁTODO). Se utiliza el símbolo // para hincar un puente salino y el símbolo / para indicar un tabique poroso o un cambio de fase.



· Fuerza electromotriz de una pila: es la diferencia de potencial que se establece entre los electrodos de una pila galvánica, se representa por E. Depende de los electrodos que la forman y las condiciones de trabajo (C, P, T).

· Sistemas de electrodo:



- Potencial estándar de los electrodos. Serie electromotriz

Los potenciales son sensibles a la concentración, la temperatura y la presión y las condiciones estándar serán:

La concentración de cada especie iónica o molecular que participe en la reacción será 1 M.

La presión de cada especie gaseosa que participe en la reacción será 1 atm.

La temperatura 25 °C o 298 K

En estas condiciones y por comparación con el electrodo normal de hidrógeno se determinan la serie de potenciales de electrodo que son potenciales de reducción.

De este modo los potenciales de electrodo miden la tendencia de un electrodo a funcionar como cátodo. Cuando se forma una pila con dos sistemas de electrodos, **actuará como cátodo el que tenga el potencial más alto y como ánodo el que lo tenga más bajo.**

- Influencia de la concentración en el potencial de electrodo. Ecuación de Nerst.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]} \quad \text{o para un electrodo} \quad E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{\text{reducida}}]}{[A_{\text{oxidada}}]}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad \text{o también} \quad E_{\text{celda}} = E_{\text{positivo}} - E_{\text{negativo}}$$

- Potencial de electrodo y constante de equilibrio: $K = 10^{\frac{nE^0}{0,059}}$

- Leyes de Faraday de la Electrolisis.

1. La cantidad de un elemento dado que ese libera en un electrodo durante un proceso electrolítico es directamente proporcional a la electricidad que pasa a través de la disolución.

2. La cantidad de un elemento dado que ese libera por una misma cantidad de electricidad es proporcional a su equivalente químico.

$$\text{n}^\circ \text{ de equivalentes de electricidad} = \text{n}^\circ \text{ de equivalentes de sustancia} \quad \frac{Q}{F} = \frac{m}{Eq} \quad \Rightarrow \quad m = \frac{Eq \cdot I \cdot t}{F}$$