

Uni 2.

Carga Nuclear Efectiva

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sigma$$

\uparrow cte. de Apantallamiento
Carga Nuclear

Obs: σ es la bjje para electrones de un mis mo nivel ($\begin{smallmatrix} \text{mismo} \\ \text{período} \end{smallmatrix}$)

Energía de Ionización

- Extraer e^- de un átomo en fase gaseosa.
(neutro)



Energía de Unión electrónica

- Adición de e^- de un átomo en fase gaseosa.
(neutro)



Lewis :

1. Cantidad total de e^- de enlace:
suma(e^- valencia) - carga especie
2. Conectividad:
átomo más voluminoso - central
(menos electronegativo)
3. Conectar átomos periféricos
al átomo central con enlace simple ($2e^-$)
4. Agregar pares e^- a átomos más electronegativos
(en general los periféricos)
hasta completar octeto
5. Ubicar pares e^- sin átomos central
6. Completar los octetos de todos los átomos con enlaces múltiples
7. Analizar resonancia

Electrónes de valencia : Grupos en TP.

Para G. 13 \Rightarrow 3 e^- de val



$$1. F_2 : 2 \cdot 7 = 14$$

$$C : 4$$

$$\begin{array}{r} O : 6 \\ \hline 24 e^- \end{array}$$

(Corgz es cero)

G. 14 \Rightarrow 4 e^- de val

G. 15 \Rightarrow 5 e^- de val

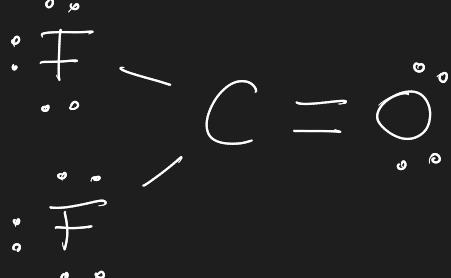
G. 1 \Rightarrow 1 e^- de val

G. 2 \Rightarrow 2 e^- de val

General
Ideales \Rightarrow 0 e^-

Hückler \Rightarrow No se.
(3 a 12)

2.



Minimiza Carga Formal (para cada átomo)

$$CF = \text{nº valencias} - \text{nº e libres} - \text{nº enlaces (en que participa)}$$

$$\left. \begin{array}{l} CF_F = 7 - 6 - 1 = 0 \\ CF_C = 4 - 0 - 4 = 0 \\ CF_O = 6 - 4 - 2 = 0 \end{array} \right\} \sum CF_i = 0 : \begin{array}{l} \text{Caso} \\ \text{Ideal} \end{array}$$

Si $\sum CF_i$ no es cero:

Es preferible que las cargas formales vayan de acuerdo a la electronegatividad de los átomos:

Cargas formales negativas sobre los más electronegativos
Cargas formales positivas sobre los menos electronegativos

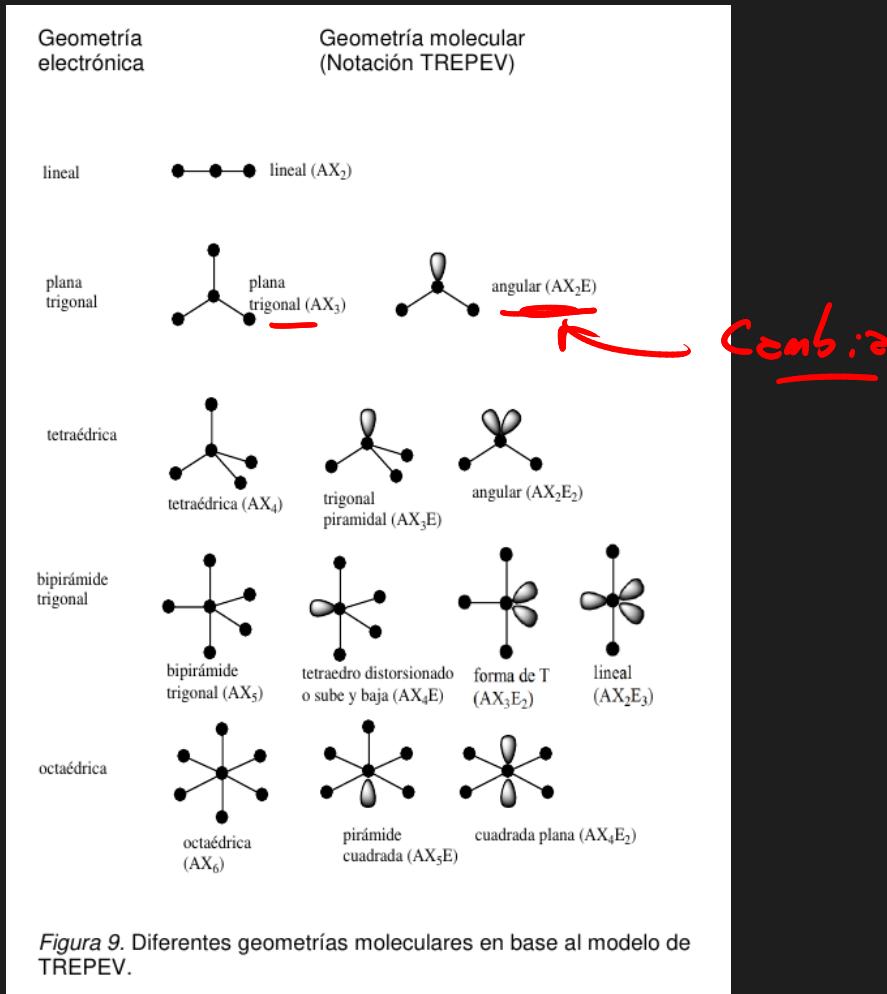


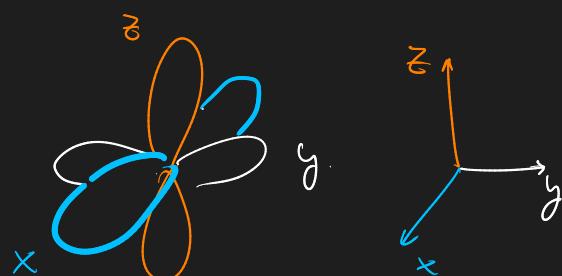
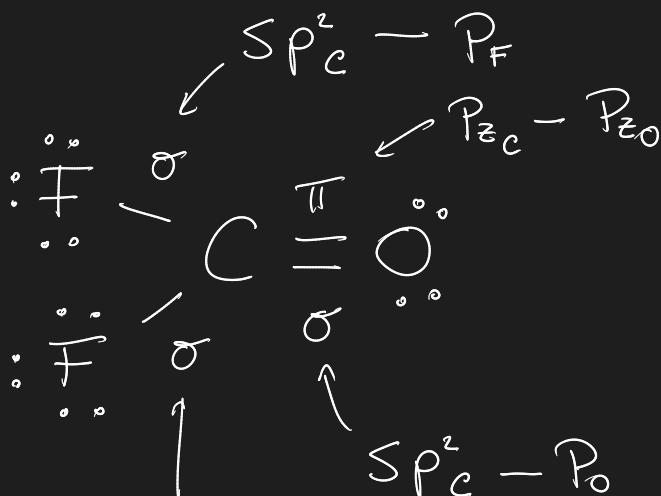
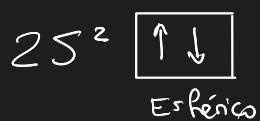
Tabla 1. Esquemas de hibridación habituales.

Número de coordinación	Geometría electrónica	Hibridación
2	Lineal	sp , pd , sd
3	trigonal plana	sp^2 , p^2d
4	Tetraédrica	sp^3 , sd^3
4	cuadrada plana	p^2d^2 , sp^2d
5	bipirámide trigonal	sp^3d , spd^3
6	Octaédrica	sp^3d^2

“cosas” alrededor del átomo central.

Hibridación: $sp^2 \leftarrow 3$ “cosas” alrededor

Átomo central: C



Repetir.

Para magnetismo

La suma de todos los espines es $\neq 0$
(Tiene e^- despareados)

Diamagnética

La suma de todos los espines es $= 0$
(Todos los e^- están apareados)

Orden de Enlace:

$$OE = \frac{e^-_{\text{enlazantes}} - e^-_{\text{antienlazantes}}}{2}$$

\downarrow involucrados en enlace \swarrow no involucrados

A mayor OE : mayor Energía de Disociación

Gases ideales

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

Van der Waals Vol. excluido (ocupado por 1 mol de moléculas)

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

V.d.W. da menor P que en G.I. pues

- Las moléculas, al acercarse a las paredes, reducen su velocidad por atracción del gas en el interior, como se modela con a

Interacciones Intermoleculares

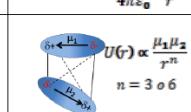
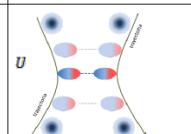
A mayor cant de interacciones

⇒ mayor fuerza estructurar

⇒ mayor punto de ebullición

Repasar!

ver video

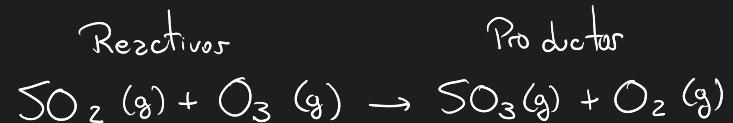
Interacción	Magnitud típica de la Energía	Descripción	Representación esquemática
Ion-ion	250 kJ/mol	Coulombica entre un par de cargas.	 $U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$
Dipolo-dipolo	5-25 kJ/mol	Cuando las moléculas tienen zonas con exceso de carga + y zonas con exceso de carga - se representan como un dipolo. La interacción es atractiva entre zonas con cargas opuestas.	 $U(r) \propto \frac{\mu_1 \mu_2}{r^n}$ $n = 3 \text{ o } 6$
Ion-dipolo	40-80 kJ/mol	Es similar a la anterior, pero uno de los componentes se considera una carga puntual.	
Dipolo-dipolo inducido o ion-dipolo inducido	3-15 kJ/mol	Una molécula dipolar o un ion pueden inducir una distribución de carga en una molécula que no la tiene. Al inducirse este dipolo se genera una interacción tipo dipolar.	
Dispersivas (o de London)	0,05-40 kJ/mol	Son interacciones de corto alcance. El continuo movimiento de los electrones puede resultar en la formación de un dipolo transitorio que puede inducir otro momento dipolar cuando las moléculas se acercan.	 U Dipolo Dipolo
Puente hidrógeno	10-40 kJ/mol	Se forma entre moléculas con átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos.	 Punto de enlace Puente H

En H_2O :

- Dipolo-Dipolo
- London
- Puente H

Um 4. Cinéfica

Vélocité



$$v = k \cdot [SO_2]^\alpha [O_3]^\beta$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Reactivos} \quad \text{Reactivos} \\
 & \text{const.} \quad \text{mol.} \\
 & \overline{v} = -\frac{1}{1} \cdot \frac{d[SO_2]}{dt} = -\frac{1}{1} \cdot \frac{d[O_3]}{dt} = \\
 & \longrightarrow \qquad \qquad \qquad \\
 & = \frac{1}{1} \cdot \frac{d[SO_3]}{dt} = \frac{1}{1} \cdot \frac{d[O_2]}{dt}
 \end{aligned}$$

Tabla 1. Expresión de la ecuación de velocidad integrada para distintos órdenes de reacción.

Orden de reacción en A	Ecuación de velocidad integrada	Unidades de k
0	$[A]_t = [A]_0 - akt$	M.s^{-1}
1	$[A]_t = [A]_0 e^{-akt}$	s^{-1}
2	$[A]_t = [A]_0 / (1 + [A]_0 ak t)$	$\text{M}^{-1}.s^{-1}$

Sabiendo entonces que la concentración de O_2 afecta la velocidad de la reacción. La ley de velocidad general para la reacción es (como los reactivos son gases y los valores están dados en presión, la forma más sencilla es expresar la ley de velocidad en presiones):

$$v = k P_{O_2}^\alpha P_{O_3}^\beta$$

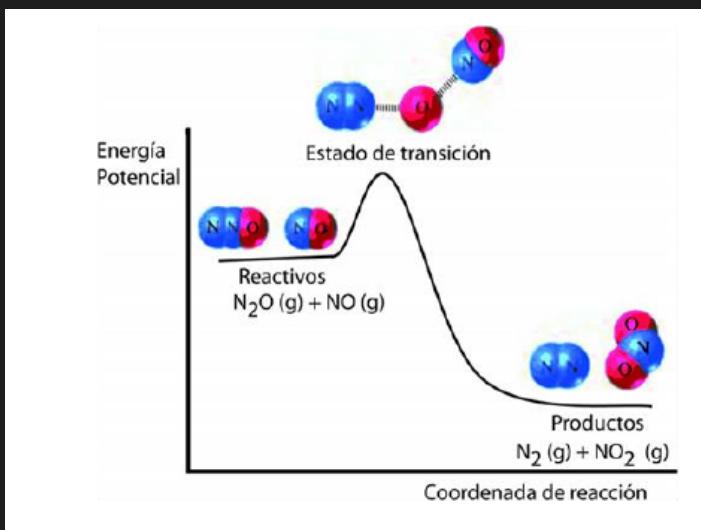
Catalizador

Los catalizadores son especies que no aparecen en la ecuación estequiométrica y sin embargo alteran el camino por el cual se llega de reactivos a productos. El catalizador interactúa con un reactivo o con un intermediario y por lo tanto modifica el mecanismo de reacción. En presencia de un catalizador la reacción ocurre a través de nuevos pasos elementales, que poseen globalmente una menor energía de activación que la del mecanismo original. Es por ello que el agregado de un catalizador acelera la velocidad de la reacción.

Es importante tener en cuenta que los catalizadores no modifican la energía potencial de reactivos y productos, por lo que no alteran el carácter endotérmico o exotérmico de la reacción, sino sólo la energía de activación

un inhibidor es una substancia que evita que la reacción ocurra por la ruta de menor energía de activación, cambiando nuevamente el mecanismo, usando una ruta energéticamente más costosa. En consecuencia, el agregado de un inhibidor a la mezcla de reacción cause la disminución de la velocidad de reacción.

Energía de Activación.



Este gráfico nos permite establecer algunas definiciones.

Si la energía de los productos es mayor que la energía de los reactivos, diremos que la reacción es endotérmica

Si en cambio es menor, diremos que es exotérmica
(corresponde con el caso de la Figura 3).

A la diferencia de energía entre las configuraciones del complejo activado y los reactivos la llamamos energía de activación del proceso directo (E_a)

$$b) \text{ Como } [S_2O_8^{2-}] \gg [I^-]$$

$$k' = k \cdot [S_2O_8^{2-}]$$

↑ "Casu" que se mantiene constante

$$\Rightarrow r = k' \cdot [I^-]^\alpha$$

$$\text{Relación } \frac{[I^-]}{[S_2O_8^{2-}]} \text{ (ideal + a 3)}$$

Exp	$[S_2O_8^{2-}] / M$	$[I^-] / M$
1	0,038	0,060
2	0,076	0,060
3	0,114	0,060
4	0,038	0,120
5	0,038	0,030

$\left. \begin{matrix} 1,58 \\ 0,78 \\ 0,52 \end{matrix} \right\}$ En todos el $[S_2O_8^{2-}]$ es limitante
 $3,16 \leftarrow$ Único con I^- limitante
 $0,7895$

$$\mathfrak{F}_4 = k \cdot 0,038 \text{ M} \cdot 0,120 \text{ M}$$

$$2,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{M}}{\text{s}} \cdot \frac{1}{0,00456 \text{ M}^2} = k$$

$$k = 635,97 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{M}^2}$$

$$k = 6,36 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{M}^2}$$

$$\Rightarrow k' = k \cdot [S_2O_8^{2-}]$$

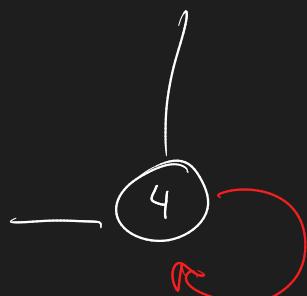
$$k' = 6,36 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{M}^2} \cdot 0,038 \text{ M}$$

$$k' = 2,42 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{s}}$$

$$\Rightarrow \mathfrak{F}_0 = k' \cdot [I^-]^1$$

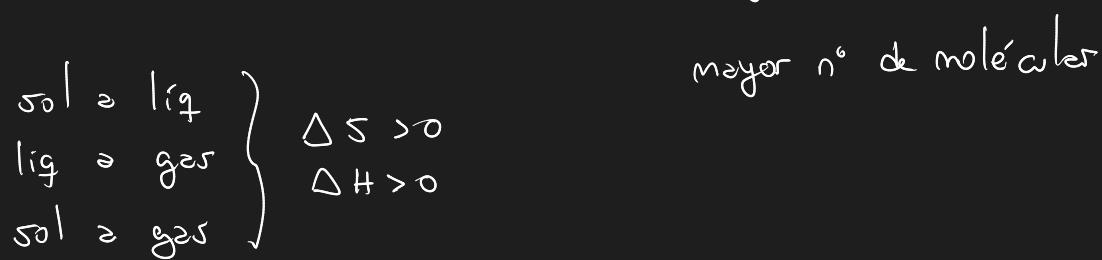
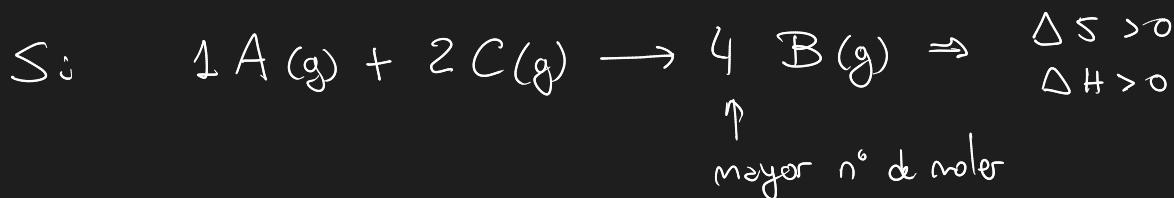
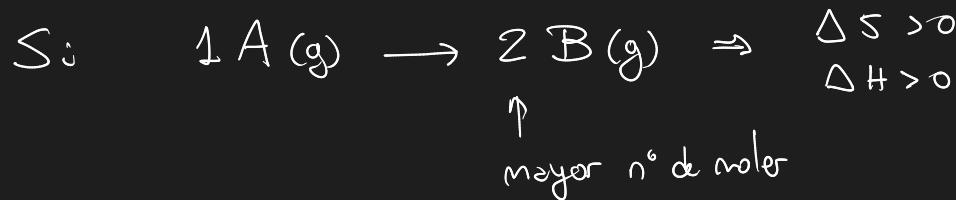
$$= 2,42 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{s}} \cdot 0,12 \text{ M}$$

$$\mathfrak{F}_0 = 2,904 \cdot 10^{-5} \frac{\text{M}}{\text{s}}$$



Unidad S - Termo

Entropía S y Entalpía H

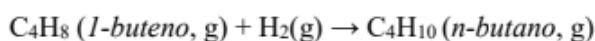


Energía libre de Gibbs:

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

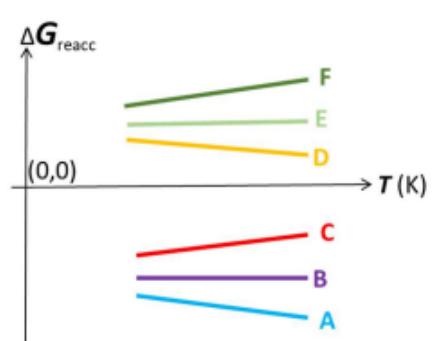
Ejercicio 1)

¿Cuál de las líneas (A – F) representadas en la figura de la derecha podría describir más adecuadamente, en forma cualitativa, la variación con la temperatura de la energía libre de Gibbs de la siguiente reacción?



Fundamente su respuesta

Dato: $\Delta H^\circ = -123 \text{ kJ/mol}$



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

$$\underbrace{-123 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}_{\text{per 2 mol}}$$

$\underbrace{\Delta S}_{< 0}$ pues per 2 mol ≈ 1 mol

ΔG aumenta con T

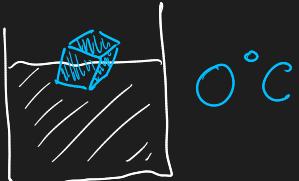


$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(C) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ(B) - \Delta H_f^\circ(A)$$

↑ función

Si $\Delta H_r^\circ < 0 \Rightarrow \underbrace{\Delta H(\text{Productos})}_{\text{Reacción exotérmica}} < \Delta H(\text{reactivos})$

En cambios de fase (∂T constante)

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$


The diagram shows a rectangular beaker containing a single ice cube floating in water. The water level is indicated by a wavy line. To the right of the beaker, the temperature 0°C is written.

En reacciones químicas

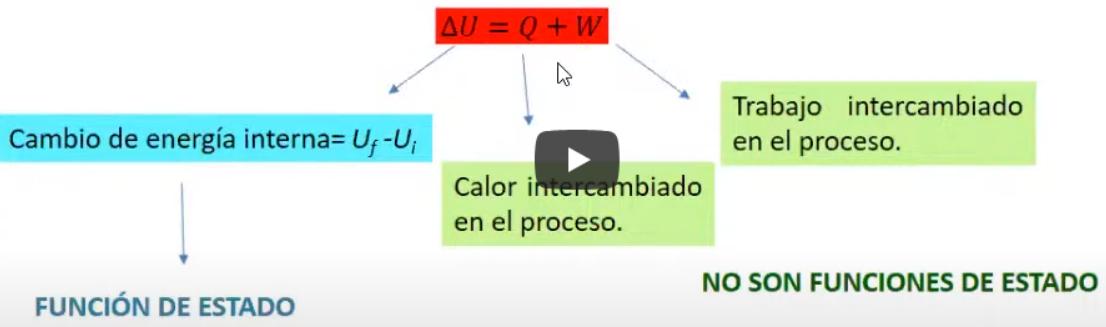
$\Delta S^\circ = \sum_{\text{productos}} c_i \cdot S_i^\circ - \sum_{\text{reactivos}} c_j \cdot S_j^\circ$

\swarrow condiciones estándar de P y T

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La energía total de un sistema aislado permanece constante, aunque puede haber cambio de una forma de energía a otra. La energía no se puede crear ni destruir.

Cuando lo aplicamos a un sistema cerrado, tenemos que el cambio en la energía interna del sistema en un proceso es el resultado de intercambios de calor y de trabajo durante la evolución.



$$\text{Si } V \text{ cte : } W_{\text{vol}} = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q$$

$$\text{Si } P \text{ cte :}$$

$$H = U + P \cdot V$$

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

$$\Delta H = Q + W + \Delta PV \quad (W' = 0)$$

$$\Delta H = Q_p - P_{\text{ext}} \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P + \underset{\substack{\text{se cancelan} \\ \Delta P = 0 \text{ con } P \text{ cte}}}{\underset{\substack{\uparrow \\ \text{prod de} \\ \text{diferencial}}}{\Delta P}}$$

$$\Delta H = Q_p$$

$$\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta N(\text{gases})$$

$$\text{En fases condensadas (no gas) : } \Delta H = Q_p \quad (P_{\text{uer vol cte}})$$

$$\text{En fase gaseosa : } \Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

En fases condensadas $C_v \approx C_p$ y $\Delta U = \Delta H$ si los moles de gas en reactivos = moles de gas en productos

$$\text{Y para gases } C_v = C_p + R$$

Resumen= Si solo cambio la temp en el sistema

y anina min

$$\Delta \textcolor{teal}{U} = n \Delta \bar{\textcolor{teal}{U}} = Q_{\textcolor{violet}{v}}$$

$$Q_{\textcolor{violet}{v}} = n \bar{C}_{\textcolor{teal}{v}} \Delta T = \textcolor{violet}{m} \widetilde{C}_{\textcolor{teal}{v}} \Delta T$$

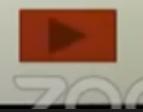
$$\Delta H = n \Delta \bar{H} = Q_p$$

$$Q_p = n \bar{C}_p \Delta T = \textcolor{violet}{m} \widetilde{C}_p \Delta T$$

$$\Delta H = n \Delta \bar{H} = Q_p$$

$$\Delta \textcolor{teal}{U} = n \Delta \bar{\textcolor{teal}{U}} = Q_{\textcolor{violet}{v}}$$

Unidades de energía KJ , J, Kcal, cal



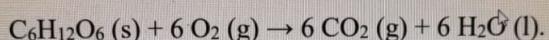
PENSAR QUE LOS CICLOS ME PERMITEN
DESMENUZAR EL PROCESO GLOBAL EN PASOS

- Cambios de Fase o reacciones a 1 T definida
Tablas $\Delta U, \Delta H$
- Cambio de temperatura n C ΔT

- $\Delta H^\circ < 0$ y $\Delta S^\circ > 0$ El proceso será espontáneo a cualquier T.
- $\Delta H^\circ > 0$ y $\Delta S^\circ < 0$ El proceso no será espontáneo en ningún rango de T.
- $\Delta H^\circ < 0$ y $\Delta S^\circ < 0$ El proceso será espontáneo para $T < \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$
- $\Delta H^\circ > 0$ y $\Delta S^\circ > 0$ El proceso será espontáneo para $T > \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$

Ejercicio 4 – 20 puntos

a) Un laboratorista necesita determinar el valor del ΔU de combustión de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$, s), que transcurre según la reacción:

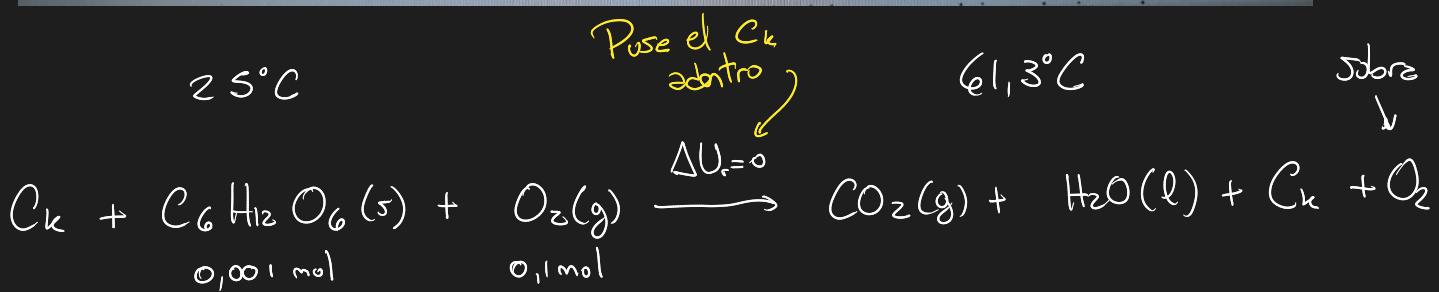


Para lograr su propósito realizó el siguiente experimento: en una bomba calorimétrica de volumen constante ($C_k = 75 \text{ J/K}$) inicialmente a $25,0^\circ\text{C}$, colocó 0,001 moles de glucosa sólida y 0,1 mol de O_2 gaseoso. Dejó que ocurra la reacción y midió un valor de temperatura final de $61,3^\circ\text{C}$. En base a estos resultados, indique el valor de ΔU° de combustión que obtuvo.

b) Un compañero realizó el mismo experimento, es decir colocó la misma cantidad de reactivos a la misma temperatura inicial, pero lo hizo en una bomba calorimétrica distinta, y obtuvo un valor de temperatura final de 59°C . Indique cuál pudo haber sido la diferencia entre ambos experimentos que justifique la diferencia obtenida.

Ejercicio 5 – 15 puntos

Indique si c/u de las siguientes afirmaciones es correcta o incorrecta y fundamente sus respuestas:



Cambio de Temp : $Q_1 = m \cdot C_p \cdot \Delta T$
 $n \cdot \tilde{C}_p \cdot \Delta T$

Cambio de Fase : $n \cdot \Delta H_f \quad (\text{T cte})$

En Calorímetro : $Q_{tot} = -C_k \cdot \Delta T$

Si sol es prácticamente diluido : uso C_p del Agua.