

Química

HOJA N° 1

FECHA

Teoría atómica

Dalton

* Elementos formados por átomos.

* Compuestos formados por átomos de más de un elemento. \hookrightarrow Ley de las prop. múltiples.

* Átomos Separan, combinan o reordenan (Ley de la conservación de la masa)

Thomson → rayos catódicos → relación carga-masa del e⁻ → Esfera + con e⁻

Millikan → gotas de aceite → Carga del e⁻ y con ↑ → masa.

$$\text{Masa} = \frac{\text{Carga}}{\text{Carga/masa}}$$

Rayos X → rayos catódicos sobre vidrio o metal.

Radiactividad → elemento radiactivo → emite radiación de manera espontánea.

↳ Marie Curie.

↳ Tres rayos α , β , γ .

Rutherford → láminas de oro bombardeadas con elementos radiactivos → p⁺

Chadwick → Bombardeo de una lámina de berilio con partículas α → neutrones.

Número atómico, de masa e isótopos.

Teoría cuántica

Física objetos grandes ≠ moléculas y átomos.

Ondas: Alteración vibracional mediante la cual se transmite energía. Propiedades:

Longitud (λ), Frecuencia (v), velocidad (μ) y amplitud. $\mu = v \cdot \lambda$

\downarrow
m, cm, nm.

\uparrow
Hz

Zadiación electromagnética: Emisión y transmisión de Energía en forma de ondas electromagnéticas. $\begin{cases} \text{campo eléctrico} \\ \text{campo magnético} \end{cases}$ Maxwell. $V = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \approx \text{vel. luz.}$

Teoría cuántica de Planck: átomos y moléculas emiten (o absorben) energía en cantidades discretas, cuantos. → mínima cant. de E emitida en forma de radiación electromagnética.

$$E = h \cdot v$$

↳ cte de Planck.

NOTA

Efecto fotoeléctrico Einstein → fenómeno en que e^- son expulsados desde la sup. de metales expuestos a la luz de una frecuencia mínima (umbral). Luz $\xrightarrow{\text{onda}} \text{partícula}$.

$$KE = h \cdot V - BE$$

Teoría de Bohr del átomo de H → espectros de emisión → "energizar" una muestra con calor u otra energía.

Espectro de emisión del H →  estado fundamental o basal. estado en nivel excitado.

Naturaleza dual del e^- → De Broglie, e^- enlazado al núcleo → onda estacionaria. $\uparrow \text{frec} \downarrow \lambda$ naturaleza dual.

Principio de incertidumbre → Es imposible conocer con certeza el momento y la posición de una partícula. Cuanto + preciso su momento, más imprecisa su posición, Prop. intrínseca a la partícula, (λ larga y Δ Frecuencia no existe).

Descripción mecánico-cuántica del átomo de H → especifica los posibles estados de energía de un e^- y las funciones de onda Ψ . Densidad electrónica.

Orbital → orbital.

Números cuánticos

- Pral (n) : 1, 2, 3
- momento angular (l) : 0, $n-1$
- magnético (m_l) : $-l, 0, +l$
- Spin (s) : $+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$

Configuración electrónica

Princípio de exclusión de Pauli → 2 e^- no pueden tener = n° cuántico.

Diamagnetismo y paramagnetismo

• 0^+ aparecidos
atrae imán

• no aparecidos
no atrae imán.

Relaciones periódicas de los elementos

Clasificación de los elementos

- Representativos → incompleto subp. IA-7A
- Gases nobles → inertes → no reaccionan → niveles completos. 8A.
- de transición → incompleto subnivel d, 1B, 3B-7B
- Lantánidos y actinídos → incompleto f
- 2B.

Propiedades variación.

* Carga nuclear efectiva $\uparrow \rightarrow$

$$Z_{\text{ef}} = Q - Z \quad \text{e-potencial}$$

* Radio atómico. $\uparrow \downarrow$



Enlaces

• **Definición** → fuerza que opera intermolecularmente entre átomos \neq , existiendo fuerzas de atracción o repulsión de manera que hace más estable al compuesto/co-molécula.

• **Símbolos de puntos de Lewis**

• **Tipos de enlace** → Iónico: Forman compuestos o unidad formal, no moléculas enteras discretas. $F \propto \frac{q^+ p^-}{d^2}$ $\neq EN \uparrow Z$.

• **Energía electrostática** → energía mínima necesaria p/ separar un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones gaseosos.

• **Ciclo de Born Haber** (p. 334).

• **Enlace covalente** → formación a través de la compartición de e^- . NO METALES.

↳ Puro = = EN.
↳ polares = \neq entre O y Z. (long.-de enlace).

Iónico	Covalente
• F fuertes → sólidos y \uparrow pto de fusión.	• Se unen con menos F p/oso → gases, líquidos o sólidos de bajo pto de fusión.
• Solubles en H_2O , insolubles en solventes polares (hexano ó tetracloro de carbono).	• Insoluble en H_2O , solubles en solv. polares.
• Conducen electricidad fundidos o en solución x tener iones.	• No conducen electricidad, no hay iones.

• **Electronegatividad.** → Capacidad de un átomo de atraer hacia sí los e^- en un enlace.



• Carga formal → $CF = e^-$ de valencia - e^- no de e⁻ libres en el átomo

- moléculas neutras = 0
- Cationes → +
- aniones → -

• Resonancia

• Excepciones regla del octeto

incompleto _{3A} Be, Boro y Al.

→ no impar e⁻ (NO, NO₂)

→ octeto expandido → 3^{er} período en adelante
SF₆, SCl₂, AlI₃

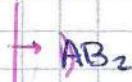
• Energía de enlace. → cambio de entalpía necesario para romper un enlace específico de un mol de moléculas gaseosas

Geometría molecular.

• Definición → Disposición tridimensional de los átomos en una molécula. Prop. fija. Minima repulsión.

• Modelo de la repulsión de los pares de e⁻ de capa de valencia.

• átomo central no tiene e⁻ libres $GE = GM$.



GE
Lineal 180°

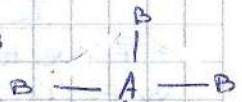
GM

Lineal 180°



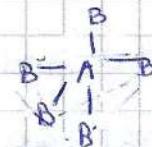
Trig. plana 120°

Trig. plana 120°



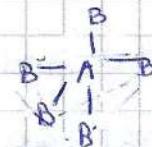
Tetraédrica 109,5°

Tetraédrica 109,5°



Bipiramidal trig. 90°

Bip. trig. 90°



Octaédrica 90°

Octaédrica 90°

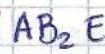


• Tiene e⁻ libres

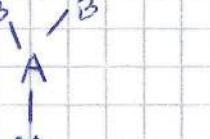
rep. par libre
par libre

rep. par libre-
par enlazante

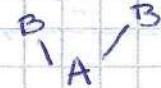
par enlazante-
enlazante.



Trigonal plana



angular.



→ $AB_3 E$

Tetraédrica

Piramidal trigonal



→ $AB_2 E_2$

Tetraédrica

Angular.



→ $AB_4 E$

Bipiramidal trigonal

Tetraedro deformado.



→ $AB_3 E_2$

Bipiramidal trigonal

Forma de T



→ $AB_2 E_3$

Bipiramidal trigonal

Lineal



→ $AB_5 E$

Octaédrica

Bipiramidal cuadrada.



→ $AB_4 E_2$

Octaédrica

Quadrada plana.



$$\mu = Q \times r$$

Unidad Debye (D)

moléculas polares → momento dipolar.

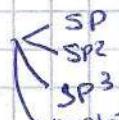
molécula con + de 2 átomos → geometría y polaridad de sus enlaces.

• Teoría del enlace valencia → solapamiento → mayor estabilidad → EP.

e⁻ de molécula ocupan orbitales de átomos individuales



• Hibridación.



moléculas con doble o triples enlaces.

enlaces sigma (σ)

enlaces pi (π).

• Teoría del orbital molecular

- enlace
- antienlace
- s: g: m: q
- pi

• Orbitales moleculares deslocalizados.

Fuerzas intermoleculares.

- Fuerzas intermoleculares
 - intromoleculares
 - intramoleculares

dipolo-dipolo

ión-dipolo

de dispersión.

Puente hidrógeno

Gases.

- Características gases
 - Adoptan forma y volumen del recipiente

fácilmente comprimibles.

se difunden (mezclan).

menor densidad que L y S.

Expandan a 1°C .

Presión

$$\text{Boyle} \rightarrow P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \rightarrow \uparrow P \downarrow V.$$

$$\text{Gay Lussac} \rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow T \uparrow V \uparrow.$$

$$\text{Avogadro} \rightarrow \frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}$$

$$\text{Gas ideal} \rightarrow P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$L 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot ^\circ \text{K}}$$

$$\text{Dalton presiones}$$

parciales

$$P_T = \sum P_p \rightarrow X_A = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

$$P_A = X_A \cdot P_T$$

$$P_B = X_B \cdot P_T$$

\Rightarrow atracción y repulsión insignificantes.

Teoría cinética
volumen despreciable
moleculas separadas x espacios mayores que sus propias dimensiones.

EC no cambia en el TIEMPO $a = T^0$

EC & T^0 , 2 gases $a = T^0 = EC$

choques moleculas y paredes del recipiente elásticos.

Difusión.

Desviación del comportamiento ideal

\uparrow Presiones

$\downarrow T^0$

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{real}} + \frac{a n^2}{V^2}$$

Química

Unidad: Fuerzas intermoleculares



- * Fuerza de atracción de las moléculas
- * Gases ^{No} ideales
- * + influencia en sólidos y líquidos
- * Condensación.
- * Prop. macrogálicas.
- * + débiles.
- * Fuerzas que mantienen unidos los átomos en una molécula.
- * Estabilidad
- * + fuertes. → más fácil evaporar un líquido que romper los enlaces de sus moléculas.

Tipos de fuerzas intermoleculares

- Fuerza dipolo-dipolo
 - * Moléculas polares.
 - * Fuerzas electrostáticas.
 - * ↑ MD, ↑ Fuerza
- Fuerza ión-dipolo.
 - * Fuerza de atracción entre unión y una molécula polar.
 - * Depende del tamaño y carga del ión y del tamaño y MD de la molécula polar.
 - * Cation atracción + fuerte.
 - * Hidratación, NaCl + H₂O
- Fuerzas de dispersión
 - * Moléculas no polares.
 - * Molécula no polar - ión, molécula no polar - molécula polar.
 - * Dipolo inducido, probabilidad
 - * Gases → condensarse, Helio → London
 - ↳ Dipolo instantáneo.
 - * Fuerzas que se generan por los dipolos inducidos temporales en átomos y moléculas.
 - * + Fuerzas que dipolo-dipolo.

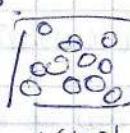
• Enlace de hidrógeno

- * Caso especial dipolo-dipolo.
- * Atomo de H de molécula polar con un átomo EN como O, N, F.
- * + energía, → influye en las propiedades y estructuras $\begin{cases} \text{proteínas} \\ \text{ácidos nucleicos} \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$.
- * Difícil de romper, son fuertes → ↑ Pto. ebullición.
- * Comparación Pbo. de HF y H₂O,

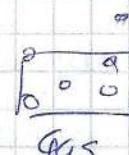
• Interacción ión-ión

- * 2 iones de carga opuesta.
- * Atracción fuerte.
- * Se da en fases condensadas $\begin{cases} L \\ S \end{cases}$.

Líquidos

- * Miscibles: Solubles entre sí en todas las proporciones. (Alcohol + H₂O)
 - * Adoptan la forma del recipiente.
 - * Poco compresibles.
 - * $d > \text{gases}$
- 

Líquido



gas

Propiedades

Tensión superficial

- Energía mínima necesaria para estirar o agrandar la sup. de un líquido.
- ↑ FI, ↑ TS, H₂O gran TS por tener 4 enlaces de H.
- Molécula en el seno de un líquido es jalada en todas las direcciones, en cambio una molécula que está en la sup. de un líquido es jalada hacia el interior y costados, de tal manera que se forma una película elástica.
- Medida de la fuerza elástica que existe en la sup. de un líquido.
- Área + efectiva, área mínima → esfera.

- Ejemplos: Auto encerado, manzana lavada, burbujas.

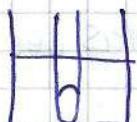
Capilaridad

Un líquido asciende por un tubo capilar cuando una delgada película del líquido se adhiere a las paredes del tubo. La TS hace que la película se contraiga y jale las moléculas del líquido a la parte superior del tubo. Dependiendo de 2 fuerzas:

- * Cohesión: Fuerzas entre moléculas similares. Ejemplo: H_2O .

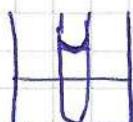
- * Adhesión: Fuerzas entre moléculas ≠. Ejemplo: Vidrio y H_2O .

- + cohesión > adhesión \Rightarrow el líquido no sube, ejemplo mercurio



curvatura convexa.

- + Adhesión > cohesión \Rightarrow el líquido sube, H_2O .



curvatura cóncava.

Viscosidad

- * Desistencia de un líquido a fluir. ↑ Viscosidad, ↑ lento.

- * Se mide en Centipoise (cp) medida de fricción que mide el deslizamiento de una capa de aceite sobre otra.

- *↑ FI, ↑ Viscosidad < comp. orgánicos → ↑ PM, ↑ cadenas carbonadas
Glicerina → muchos puente H → ↑ viscosidad.

- * $\uparrow T^o$, \downarrow viscosidad.

Presión de vapor

- * Cuando un líquido se evapora, las moléculas del gas ejercen una presión de vapor.

- * Algunas moléculas dejar el líquido \Rightarrow FASE VAPOR.

↳ Propio van hacia el espacio vacío.

↑ Concentración de moléculas en la fase vapor → algunas

se condensan (choque con la sup. del líquido y quedan ahí atrapadas x las fuerzas intermoleculares). * \uparrow FI, \downarrow PV

*Equilibrio dinámico = Vel. evaporación y decondensación se = -

\Downarrow
presión de vapor de equilibrio.

Volatilidad, presión de vapor y T°

- P/ que las moléculas que se encuentran en un líquido puedan escapar a la fase vapor, necesitan de cierta EC q' se los permita.
- Con el aumento de la T° , la EC de ~~las~~ las partículas aumenta y mayor cantidad podrán pasar a la fase vapor.
- Sólo las partículas con EC \uparrow podrán escapar de la sup. de líquido a la fase vapor, esto hará q' la EC promedio de las moléculas del seno del líquido disminuya y por consiguiente, su T° .
- El líquido se enfriará y deberá absorber calor de los alrededores. Ejemplo: Sudoración.

Si la evaporación se da en un recipiente abierto:

- Las moléculas evaporadas dejan lugar libre y son eliminadas por la corriente de aire.
- + moléculas se evaporarán.
- No se produciría la condensación, y en algún momento, el líquido se evaporaría en forma total.

Calor de vaporización y punto de ebullición

*Calor molar de vaporización: Medida de la intensidad de las fuerzas que se ejercen en un líquido. Es la energía necesaria para evaporar un mol de un líquido. \uparrow FI, $\uparrow \Delta H_{\text{vap}}$, \downarrow PV.

La relación entre la PV y la T° absoluta está dada por la ecuación de Clausius Clapeyron que nos permite conocer la PV de un líquido a $\neq T$.

Si conozco el ΔH_{vap} y PV de un líquido a una T° dada, puedo calcular la PV a otra T° .

* Todo líquido tiene una T° a la cual comienza a hervir,

Punto de eb: T° a la cual la PV de un líquido es = a la Pext.

↳ Normal: T° a la cual un líquido hierva con una Pext. de 1 atm.

$\uparrow \Delta H_{\text{vap}}, \uparrow \text{Punto Eb.}$

Temperatura y presión críticas.

• Temperatura crítica: Es la máxima T° a la que una sustancia puede existir en forma de líquido. Por encima de esta no se distingue entre líquido y gas \Rightarrow FLUIDO.

• Presión crítica: Es la mínima presión que debes aplicar para llevar a cabo la licuefacción a la T° crítica.

Las moléculas adquieren EC
y pueden liberarse

\uparrow
 T° crítica \longrightarrow medida de la intensidad
de las FI.
 \downarrow

$\uparrow T^\circ$ crítica \uparrow FI.

las fuerzas intermoleculares
hacen que las moléculas se
mantengan unidas

Equilibrio líquido-Sólido

* Punto de congelación o fusión: Es la T° a la cual los estados líquido y sólido coexisten en equilibrio. ↳ Normal: Fundir a 1 atm.

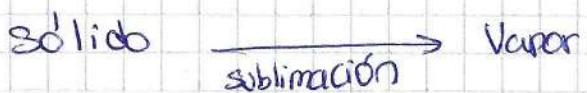
* Para pasar de sólido a líquido necesito calor.

* Calor molar de fusión (ΔH_{fusion}) = Energía mínima necesaria para fundir 1 mol de un sólido.

$\Delta H_{\text{fus}} < \Delta H_{\text{vap}}$

sólido a líquido romper las FI.
m. LEC. unidas

Equilibrio sólido-Vapor



ΔH_{sub} : energía necesaria p/ sublimar 1 mol de sólido.

$$\boxed{\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}} \Rightarrow \text{Ley de Hess}$$

\hookrightarrow si pasa sólido-vapor
sólido-líquido-vapor.

Punto triple: Punto en el que se unen las tres curvas en un diagrama de fase. Es la única condición en la que las 3 fases pueden estar en equilibrio recíproco. clínica delimitar 2 fases \neq y es el equilibrio entre ellas. Diagrama de fase \rightarrow predecir los cambios en el pto fusión y eb.

Fórmulas de sólidos

de una sust. debido a los cambios de la P. externa.

$$D = \frac{M}{V} \rightarrow \text{masa cát.-de celda.}$$

$$V = \alpha^3 \quad 1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{átomo}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad 1 \text{ pm} = 10^{-6} \text{ cm}^3$$

$$\text{cúbica centrada en el centro} \quad \alpha = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$\text{cúbica centrada en las caras} \quad \alpha = \sqrt{2} \cdot r.$$

53) Ni \rightarrow cúbica centrada en las caras.

$$a = 352,5 \text{ pm}$$

$$a) V = \alpha^3$$

$$\boxed{V = 43800328,13 \text{ pm}^3}$$

$$\boxed{\left[4,38 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \right]}$$

$$b) D = \frac{M}{V}$$

$$= \frac{39 \cdot 10^{-23}}{4,38 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} = 8,90 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$$

$$9) \quad \frac{a}{\sqrt{2}} = r$$

$$\boxed{126,62 \text{ pm} = r}$$

$$6,02 \cdot 10^{23} \text{ át/o} \quad 58,71 \text{ g}$$

$$\text{átomos} \quad \times \sqrt{39 \cdot 10^{-23}}$$

Sólidos

Cristalinos

- * Punto de fusión específico.
- * Forman estructuras rígidas, donde sus átomos, moléculas y iones ocupan posiciones fijas.
- * Esos át., iones y moléculas → puntos reticulares.
- * Celda unitaria: Unidad repetitiva, a lo largo de todo el sólido y conserva las prop. del mismo.
- * Ejemplo: Hielo.
- * Anisotrópicos.
- * Las celdas unitarias están apiladas entre dimensiones para integrar una red que componga al cristal.
- * La celda unidad es un paralelepípedo definido por 3 aristas que forman ángulos.
- * Son isomorfos: Cristalizan en el mismo tipo de celda.
- └ polimorfos: = sustancias que cristalizan en una o + formas ≠.
- * Fuerzas de atracción máximas.

Amorfos

- * "sin forma"
- * Carecen de una distribución tridimensional regular de átomos.
- * Cuando un sólido se forma rápidamente, sus átomos y moléculas no tienen tiempo de alinearse, posiciones ≠ a las de un cristalino.
- * Vidrio: Producto de fusión de materiales orgánicos ópticamente transparente que se ha enfriado a un estado rígido sin cristalizar.
Mezcla fundida de SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 y otros óxidos de metales de transición que le confieren color y otras propiedades.
- └ iones metálicos
- * Isotrópicos
- * Sólido sin cristalizar.
- * ↑ T° se deforma.

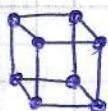
Empaqueamiento de esferas.

La forma en que las esferas se acomodan en capas, determina el tipo de celda unitaria.

Nº de coordinación: medida de qué tan compactas están empacadas las esferas, \uparrow nº de coordinación + juntas. Nº de átomos que rodean a un átomo en una red cristalina. (cant de esferas que rodean a una)

* Cúbica simple: Una capa encima de la otra. Unidad básica se repite tridimensionalmente.

Nº de coord 6.

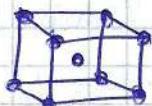


$$\text{contenido: } \frac{1}{8} \cdot 8 = 1$$

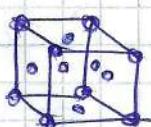


1x arriba
1x abajo

* Cúbica centrada en el cuerpo: la segunda capa de esferas se ubica en los huecos de la primera y la tercera en los de la segunda (mismo lugar que las de la primera). Nº de coord $\rightarrow 8$ contenido $\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$



* Cúbica centrada en las caras: Además de los 8 vérticos, posee una esfera en el centro de cada cara del cubo de la celda unidad.



$$\text{contenido: } \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$$

Empaqueamiento compacto

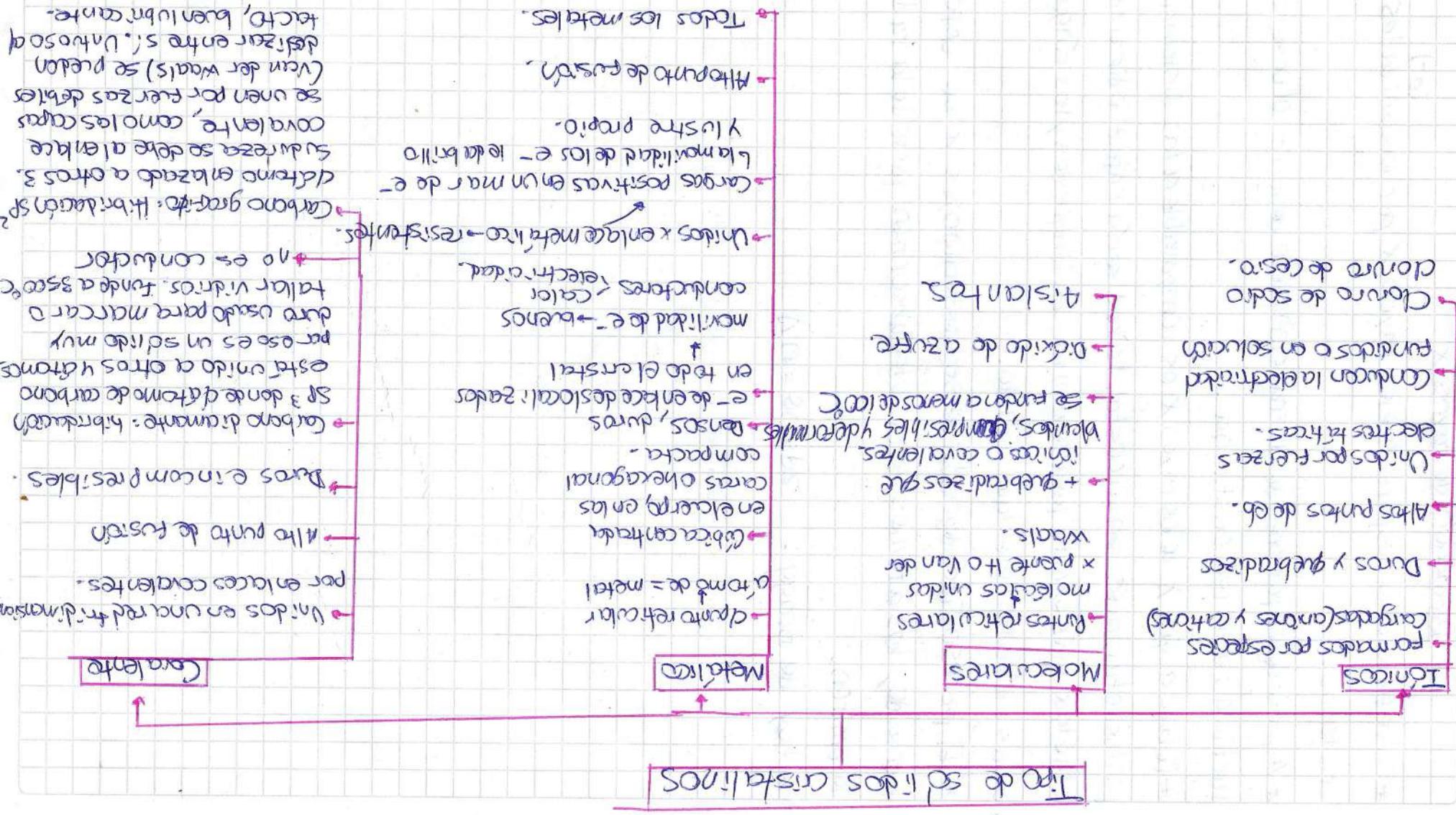
Arreglo más eficiente de las esferas.

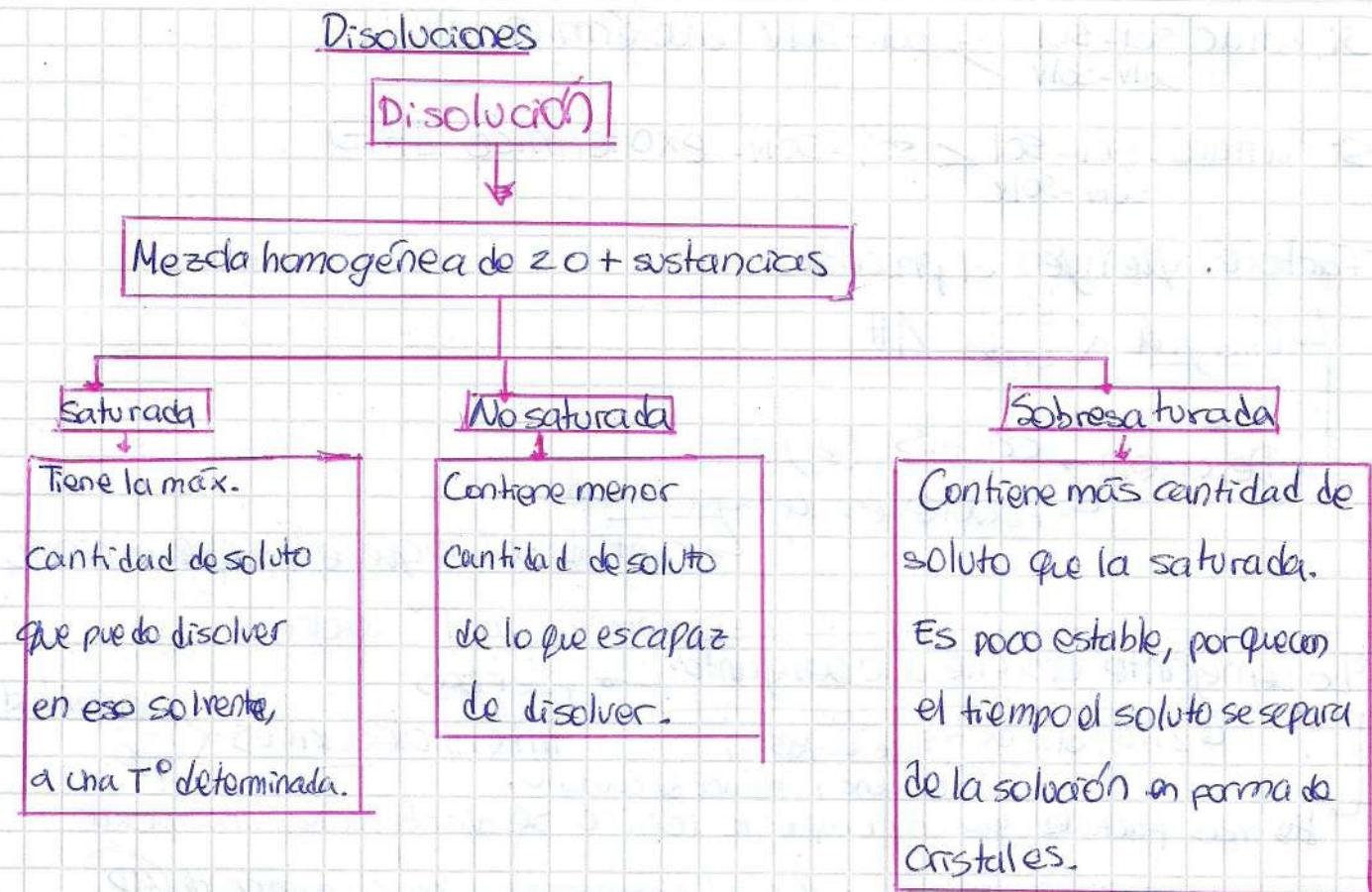
* Hexagonal compacta: Primer capa A y la segunda ubica en los huecos de la primera. La tercera capa se ubica en los huecos de la tercera sobre las esferas de la primera, será ABA. Orden de coordinación 12, ya que 3x arriba y 3x abajo. volumen 74%.

* Cúbico compacto: La tercera capa C se ubica desplazada de la primera, no se halla ni sobre B ni A. Secuencia ABCA, cuarta capa = a primera. Corresponde a centrada en las caras.

Difracción de rayos "X"

- * Se refiere a la dispersión de los rayos X por las ondas de un sólido cristalino.
- * A partir de los patrones de difracción puedo deducir el ordenamiento de las partículas en la red cristalina.
- * Debido a que λ de los rayos X es comparable a las distancias entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de difractar los rayos X.
- * Método más exacto para determinar las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido.
- * El proceso de dispersión = el haz de rayos X se enfoca a un cristal montado, los átomos del cristal absorben parte de la radiación y luego la emiten.
- * Ley de Bragg: $2d \sin\theta = n\lambda$





Visión molecular del proceso de disolución

Cuando una sustancia se disuelve en otra, las partículas del soluto se dispersan en las del disolvente, ocupando posiciones antes ocupadas por partículas del disolvente.

La facilidad del proceso de disolución depende de 3 interacciones:

- * Soluto - soluto.
- * Solvente - solvente.
- * Soluto - solvente.

Etapas:

- 1) Separación de las moléculas del disolvente. } Endotérmicas → requieren energía.
- 2) " " " " soluto } Exotérmicas → liberan energía.
- 3) Mezcla del soluto y solvente } Exo o endo.

$$\Delta H_{dis} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Si atrac. sol-sol > sol-solv endotérmico, $\Delta H +$

Si atracc. sol-sol < sol-solv. exotérmico $\Delta H -$

Factores que rigen el proceso

↳ Energía ↘ ΔH
exo
endo

↳ Desorden → cartes (ej)

↳ favorece la solvabilidad

↳ Cantidad de soluto que se dissolve en cierto solvente a una T° dada.

"Lo semejante dissolve a lo semejante" → fuerzas

↳ 2 no polares → F. de dispersión

↳ benceno y tetracl. de carbono.

intermoleculares ↗ magnitud tipo.

↳ Es más factible que un compuesto iónico se dissolve en uno polar que uno NO POLAR, debido a que el compuesto apolar carece de (MD)

↳ solvatar los iones del compuesto iónico.

↳ solvatación: Proceso mediante el cual un ión o molécula se rodea de moléculas del disolvente en posiciones específicas. Si el disolvente es

$H_2O \rightarrow$ hidratación

Soluciones

ideales: ΔH tiende a cero, se forman sin un cambio

importante de energía. Ej: Pentano-Hexano.

No ideales: $\Delta H \neq 0$, importante cambio de energía. Ej: Etanol- H_2O .

Unidades de concentración

• % p/p g soluto - 100 g solución

• Molaridad moles soluto / 1000g solución

• % p/v g soluto - 100 ml solución

• Molalidad moles soluto - 1000g solvente.

• Fracción molar - moles sol / moles totales.

Efecto de la temperatura en la solubilidad → determina experimentalmente

En la mayoría de las sustancias la T° tiene efectos en la solubilidad.

Sólidos

- En la mayoría de los casos al aumentar la T° , aumenta la solubilidad.
- Cristalización fraccionada: Separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros en base a sus solubilidades. Método eficiente cuando la solubilidad varía de manera importante al \uparrow la T° .

Gases

- Por lo general, la solubilidad de un gas en H_2O disminuye al aumentar la T° .
Ejemplo: Al calentar H_2O en un recipiente, se forman burbujas de H_2O en las paredes del recipiente antes que hierva, a medida que la T° aumenta, las moléculas de aire disuelto salen de la solución.
- Contaminación térmica .
- Pesca .

Efecto de la presión en la solubilidad de los gases

- La relación entre la solubilidad de un gas en un líquido y la presión está dada por la ley de Henry \Rightarrow solubilidad de un gas prop. a la presión

$$\hookrightarrow C = k \cdot P \xrightarrow{\text{cte depende } T^\circ} \text{presión.}$$

concentración
- La cantidad de un gas que se disuelve en un líquido depende de la frecuencia de colisión de las moléculas de gas con la sup. de líquido y que quedan atrapadas en él (condensan).
- Ejemplo: Espuma al abrir una botella de gaseosa.
- La ley de Henry se cumple en la mayoría de los casos, pero hay excepciones:

↳ el gas reacciona con H_2O



○ $O_2 + Sangre$

↳ hemoglobina que puede unirse a 4 ~~O_2~~ O_2 molec.

Propiedades coligativas de soluciones de no electrolitos.

Son propiedades físicas (extensivas) que dependen del nº de partículas del soluto en la disolución. Son:

* Disminución de la Presión de vapor:

* Si un soluto es no volátil (su PV no se puede medir), la PV del solvente puro va a ser mayor que la PV de la solución.

- La relación entre la PV de la solución y la PV del solvente dpende de la concentración de partículas de soluto en la solución.
- Esta relación \Rightarrow Ley de Raoult que establece que la presión parcial de un disolvente de una disolución (P_i) está dada por la presión de vapor del disolvente puro (P_i^0), multiplicada por la fracción molar del disolvente en la solución: $P_i = X_i P_i^0$ $X_i = 1 - X_2 \rightarrow$ fracción molar del soluto.

- La disminución en la PV es directamente proporcional a la concentración del soluto.

- ¿Por qué la PV de una disolución es menor que la del disolvente puro?

A mayor desorden, más favorable es el proceso, la evaporation aumenta al desorden de un sistema, como en una disolución hay más desorden que en un disolvente puro, la f entre el desorden entre una disolución y su vapor es $<$ la f entre un disolvente puro y su vapor. Las moléculas tienen menor tendencia a abandonar la disolución que el solvente puro.

- * Si ambos componentes son volátiles, la presión de vapor de la solución es la suma de las presiones parciales individuales.

$$P_A = X_A \cdot P_A^0 \quad P_B = X_B \cdot P_B^0 \Rightarrow P_T = P_A + P_B$$

disolución ideal (benceno y tolueno): cumplen con la ley de Raoult, si $\Delta H_{dis} = 0$
disolución no ideal (acetona + cloroformo):

- Fuerza entre soluto y solvente \leftarrow sol-sol, solv-solv, la PV de la disolución es mayor \rightarrow desviación positiva, $\Delta H > 0$.

- Fuerzas soluto-solvente \Rightarrow sol-sol y solv-solv, la PV de la disolución es menor \rightarrow desviación (\ominus) , $\Delta H \ominus$.

Destilación fraccionada.

La PV de una solución tiene relación con esto, que es un procedimiento de separación de los componentes líquidos de una solución basado en su pto de ebullición.

Elevación del punto de ebullición

- La presencia de un soluto no volátil \downarrow PV \rightarrow afecta el pto de ebullición.
- \uparrow PV \downarrow Pto eb.
- La PV de solución $<$ PV solvente.
- Elevación del pto de eb: Diferencia entre el pto eb. de la solución menos el punto de eb. del solvente.

$$\Delta T = \Delta T_b - \Delta T_b^0$$

- ΔT es directamente proporcional a la \downarrow PV y a la concentración del soluto (m)
- $\Delta T = m \cdot K_b$ $\xrightarrow{\text{cte de ascenso ebulloscópico.}}$ $T^0 \neq \text{cte.}$

Disminución del pto de congelación.

- Sales como NaCl y CaCl_2 disminuyen el pto de congelación del agua.
- \downarrow PV \downarrow pto de congelación
- Disolución tiene menor pto de congelación que el solvente.
- La disminución del punto de congelación es la \neq entre el pto congelación del solvente puro menos el punto de congelación de la solución.

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$$

- Es proporcional a la concentración de la solución: $\Delta T = K_f \cdot m$
- Cte de descenso crioscópico.
- La congelación implica el paso de un estado desordenado a uno ordenado
 \hookrightarrow liberar energía.

Presión osmótica

- Osmosis: paso selectivo de moléculas del disolvente a través de una membrana permeable desde una solución diluida a una de mayor concentración.
- La presión osmótica es la presión necesaria para detener la osmosis que se da porque el disolvente puro tiene $PV >$ que la solución.
- $\Pi = M \cdot P \cdot T$ \rightarrow se expresa en atm. $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$
 \downarrow T° absoluta.
Molaridad de gases 0,082 $\frac{\text{atm} \cdot L}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ $\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$.
- Es proporcional a la concentración de la solución.
- Soluciones → isotónicas: = concentración, = Presión osmótica.
 - ↳ hipertónica: ≠ presión osmótica, mayor concentración.
 - ↳ hipotónica: diluida (menor concentración).
- Ejemplo: Transporte ascendente de agua en las plantas.

Propiedades coligativas de las soluciones de electrolitos

Precisa de un método diferente que las de no electrolitos porque los electrolitos en solución se dissocian en iones, es decir se separan en dos o más partículas. Esto produce un cambio en las ecuaciones ya que, si se separa en dos partículas las propiedades son el doble. P/ explicar esto existe el factor de Vant Hoff

$$i = \frac{\text{nº real de partículas en la disolución después de la dissociación}}{\text{nº de unidades de fórmula disueltas inicialmente en la disolución}}$$

Nuevas ecuaciones:

$$\Delta T_b = i K_b \cdot m$$

$$\Delta T_f = i K_f \cdot m$$

$$\Pi = i MRT$$

Pero en realidad, las propiedades coligativas de las soluciones de electrolitos son más pequeñas porque a concentraciones elevadas se forman pares iónicos que son uno ó + cationes o aniones unidos por fuerzas electrostáticas.

La presencia de un parónico + el nº de partículas en solución → disminución de las prop. coligativas.

Termoquímica

Energía

Capacidad para efectuar un trabajo

• Cambio de energía que resulta de un proceso.

- **Cinética:** provocada por el movimiento de un objeto.
- **Solar:** proviene del sol, principal fuente de energía del planeta.
- **Térmica:** producida por el movimiento aleatorio de átomos y moléculas.
- **E. Química:** Almacenada en las unidades estructurales de la materia.
- **Potencial:** Almacenada en un objeto en función de su posición.

Ley de conservación de la energía: No se crea, ni se destruye
se transforma

Ejemplos

- Hago ejercicio transformo E. Química en cinética.
- Estoy en el sol, transformo E. solar → térmica.

Conceptos básicos

- **Calor:** Transferencia de energía térmica entre 2 cuerpos que están a $\neq T^\circ$.
- **Termoquímica:** Estudia los cambios de energía en las reacciones químicas.
- **Sistema:** Parte específica del universo que es de interés, el resto → alrededores.
 - **Abierto:** Intercambia masa y energía con los alrededores.
 - **Cerrado:** Intercambia energía pero no masa.
 - **Aislado:** No intercambia masa ni energía.
- **Proceso exotérmico:** Se transmite energía del sistema a los alrededores, la cantidad de energía de los reactivos > productos.
- **Proceso endotérmico:** El sistema absorbe energía de los alrededores. Energía de los productos > reactivos.

Entalpía

Es una propiedad extensiva que mide el calor absorbido o liberado por un sistema durante una reacción química a Pote. Se representa con "H", pero lo que se mide en realidad es el cambio de energía:

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

$\Delta H \oplus$ endotérmico \rightarrow absorbe energía.

$\Delta H \ominus$ exotérmico \rightarrow libera energía.

Ecuaciones termoquímicas

- Muestran tanto los cambios de energía como las relaciones de masa.
- Cuando se invierte una ecuación, se cambian reactivos por productos y el signo del ΔH cambia.
- Si se multiplican ambos lados de la ecuación por "n", el ΔH también.
- Se debe especificar el estado de reactivos y productos.

Calorimetría

• Calor específico: Propiedad intensiva, es la cantidad de calor que se requiere para aumentar 1°C la T° de 1g de sustancia. Unidades: $\text{J/g} \cdot \text{C}^{\circ}$

• Capacidad calorífica: Propiedad extensiva, es la cantidad de calor que se necesita para elevar 1°C la T° de determinada cant. de sustancia. Unidades: $\text{J}/\text{K} \cdot \text{C}^{\circ}$

$$C = \frac{\text{masa}(\text{g})}{\Delta t} \quad [C = m \cdot s]$$

Si conozco el calor específico (s) y la masa de una sustancia, el cambio de T° ($T_f - T_i = \Delta t$) indicaré la cantidad de calor (q) que se absorbe o libera:

$$q = m \cdot s \Delta t \quad [\Delta t = t_f - t_i]$$

$$q = C \cdot \Delta t \quad \begin{cases} \oplus \text{ endotérmicos} \\ \ominus \text{ libera (exotérmico).} \end{cases}$$

Calorimetría a volumen cte

El calor de combustión se mide colocando una masa conocida de un compuesto en una bomba calorimétrica a volumen cte, se llena con O_2 a 1 atm de presión. La bomba se sumerge en una cantidad conocida de H_2O , se enciende y el calor de la combustión se calcula registrando el ΔT de la T° del agua. El calor liberado es absorbido por el calorímetro y el agua, por lo tanto:

$$\text{q}_{\text{sistema}} = \text{q}_{\text{agua}} + \text{q}_{\text{bomba}} + \text{q}_{\text{reacción}}$$

$$= 0$$

$$\text{q}_{\text{reacción}} = -(\text{q}_{\text{agua}} + \text{q}_{\text{bomba}})$$

Como la reacción ocurre a volumen cte pero no presión cte, los cambios de calor $\neq \Delta H$.

Calorimetría a presión cte

Un calorímetro a presión cte mide el efecto del calor de una gran cantidad de reacciones. Debido a que la presión es cte $\text{q}_{\text{reacción}} = \Delta H$

Entalpía estándar de reacción y formación

- Entalpía estándar de formación (ΔH_f°): cambio de calor que resulta cuando se forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos a una $P = 1 \text{ atm}$.
 $O_2 = O$ y $O_3 \neq O$
 $y 25^\circ C$. En su forma más estable = O . $\text{Carbono grafito} = O$ y carbono diamante $\neq O$.
- La importancia de la entalpía estándar de formación es que una vez conocido su valor puedo calcular la \Rightarrow entalpía estándar de reacción ($\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$) que es la entalpía de una reacción que se efectúa a 1 atm. Ejemplo:



$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = [c \cdot \Delta H_f^\circ(C) + d \Delta H_f^\circ(D)] - [a \cdot \Delta H_f^\circ(A) + b \Delta H_f^\circ(B)]$$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Para calcular esto, debo conocer los valores de ΔH_f° de los compuestos que intervienen en la reacción, para esto existen dos métodos:

* Método directo: se utiliza para compuestos que se forman fácilmente.

* Método indirecto: se utiliza para compuestos que no se pueden formar directamente a partir de sus elementos, sino que ocurren reacciones que producen otras sustancias además de la de interés.

Ley de Hess: se basa en que la entalpía es una función de estado (interesa el estado inicial y final, no el camino que recorre) por lo tanto para determinar ΔH° de la reacción se lo mismo realizarlo en una sola etapa o determinarlo por las distintas etapas alternativas.

Son función de estado \rightarrow presión, T° , energía interna, entalpía, entropía.
No son función de estado \rightarrow calor, trabajo.

Termodinámica \rightarrow estudio de la interconversión de las formas de energía.

Funciones de estado: propiedades determinadas por el estado del sistema, sin tener en cuenta cómo se alcanzó esa condición.

Primera ley de la termodinámica

- Se basa en el principio de conservación de la energía.
- P/demosturar su validez se pueden medir los cambios de la energía interna al sistema (estado inicial y final).

$$\Delta E = E_f - E_i$$

E(productos) - E(reactivos)

- Ya que es imposible medir el valor de la energía interna, medimos los cambios.

- $\Delta E_{\text{alrededores}} + \Delta E_{\text{sistema}} = 0$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{E-t. cinéti. ca.} \\ \text{potencial.} \end{array} \right.$

$$\Delta E_{\text{sistema}} = -\Delta E_{\text{alrededores}}$$

Cambio de la energía interna de un sistema.

- Ecación de esta ley: $\Delta E = q + w$

Intercambio de calor entre el sistema y alrededores

\hookrightarrow \oplus endotérmico
 \hookrightarrow \ominus exotérmico

trabajo efectuado por el sistema

\hookrightarrow \oplus trabajo sobre el sistema,
 \hookrightarrow \ominus por el sistema

- En un sistema aislado $\Delta E = q + w$

$q = w = 0 \Rightarrow$ Energía interna permanece cte.

- Proceso cíclico: Empieza y termina en el mismo estado. $\Delta E = 0 \quad q = -w$

- Proceso con $w = 0$, $\Delta E = q = \Delta H \rightarrow$ p cte.

- Proceso con $q = 0$, $\Delta E = w$

- El trabajo efectuado por un gas: $w = -P \cdot \Delta V$
cambio de volumen.

- Para gases: $\Delta E = \underbrace{q_p}_{\Delta H} - RT \Delta n$ $\Delta n = \text{moles de prod} - \text{moles de react.}$

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V$$

Calor a Pcte.

Los procesos espontáneos y la entropía

- Procesos espontáneos: Ocurren naturalmente sin requerir de causas externas.
Ej: Cascada de agua que cae.
- " no espontáneos: Requieren de un agente externo para producirse.
- Los procesos que ocurren en forma espontánea ^{en una dirección} no pueden ocurrir en las mismas condiciones en la dirección opuesta.
- El carácter exotérmico favorece la espontaneidad de una reacción, pero no la garantiza.

Entropía

- Para predecir la espontaneidad de un proceso es necesario: ΔH y la entropía (S)

que es una medida del desorden de un sistema, \uparrow desorden $\uparrow S$.

- $S_{\text{solido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gas}}$.

- Describe el grado en que los átomos, moléculas o iones se distribuyen de forma desordenada.

- Es posible determinar la entropía absoluta de una sustancia.

- Unidades $J/K \cdot mol$.

- Son (+).

- \uparrow masa \uparrow entropía = estado s / compuestos \neq en = fase. $\uparrow M, \uparrow S$.

- $\Delta S = S_f - S_i \rightarrow$ función estado.

$\uparrow S \rightarrow$ mayor probabilidad de ocurrir.

• entropía estandar $\rightarrow 1\text{ atm}$ y 25°C .

• hidratación \downarrow entropía, porque las moléculas de H_2O se acercan alrededor de los iones. • Disolución $\uparrow S$. \downarrow disolución de comp. iónico en H_2O .

• $\uparrow T^\circ \uparrow$ Entropia \uparrow mov. molecular.

Segunda ley de la Termodinámica

La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y ~~disminuye~~ se mantiene cte en un proceso en equilibrio.

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \begin{cases} > 0 & \rightarrow \text{proceso espontáneo} \\ = 0 & \rightarrow \text{proceso en equilibrio} \end{cases}$$

Si $\Delta S_{\text{universo}} < 0 \rightarrow$ el proceso es espontáneo en la dirección opuesta.

Cambios de entropía en el sistema

- Si una reacción produce + moléculas de gas que las que consume $\Delta S^\circ (+)$) gases \downarrow
- Si el n° total de moléculas del gas disminuye, $\Delta S^\circ (-)$ líq y sólido + difícil + difícilmente molec. \uparrow
- Si no hay un cambio en el n° total de moléculas de gas $\Delta S^\circ (0) \quad \emptyset$

Valores pequeños. $\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$

Cambio de entropía en los alrededores $\Delta S_{\text{reacción}} = \sum n S^\circ(\text{prod}) - \sum n S^\circ(\text{react})$

- Proceso exotérmico $\rightarrow \uparrow$ entropía de los alrededores. $\frac{1}{\Delta S_{\text{sist.}}}$
- Proceso endotérmico $\rightarrow \downarrow$ entropía de los alrededores.
- Proceso a P cte $\rightarrow \Delta S = -\Delta H_{\text{sist.}}$ ar.
- El cambio de entropía para determinar calor depende de la T° .
 - T° alrededores \uparrow , proceso exotérmico \rightarrow poco incremento de S.
 - T° alrededores \downarrow , \uparrow proceso endotérmico \rightarrow importante incremento de S.

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{-\Delta H_{\text{sist}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Tercera ley de la termodinámica y entropía absoluta.

La tercera ley dice: "la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la T° del cero absoluto." Esta ley permite determinar la entropía absoluta.

Energía libre de Gibbs.

Es la tercer función de estado de la termodinámica y garantiza la espontaneidad del proceso, la energía libre es la energía útil disponible para realizar un trabajo. $\Delta G < 0$ → reacción espontánea en el sentido escrito.

$\Delta G > 0$ → reacción no espontánea

$\Delta G = 0$ Sistema en equilibrio.

• Fórmula =
$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S}$$

- $\Delta H \ominus$ y $\Delta S \oplus$ Espontánea a todas T° .
- $\Delta H \ominus$ y $\Delta S \ominus$ II a T° bajas
- $\Delta H \oplus$ y $\Delta S \oplus$ II a T° altas.
- $\Delta H \oplus$ y $\Delta S \ominus$ No espontánea.

Trabajo y calor

Ejemplo: Expansión de un gas

• Fórmula = $w = -P \cdot \Delta V$ Si se expande en el vacío $P=0$, $w=0$.

$$\boxed{1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 10,3 \text{ J}} \quad w = - P \cdot \Delta V$$

No son funciones de estado porque no son propiedades de un sistema. Se manifiestan sólo en un proceso (durante un cambio). Su valor depende de la ruta que sigue el proceso y varía con él.

Cinética química

es el área

Estudia la rapidez o velocidad de las reacciones químicas y los mecanismos por los cuales se producen.

• Velocidad de reacción: Es el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo.

• En la reacción $A \rightarrow B$, las velocidades se expresan:

$$v_{\text{el}} = -\frac{\Delta [A]}{t} \quad v_{\text{el}} = \frac{\Delta [B]}{t}$$

$\Delta[A]$ y $[B]$ cambios en las concentraciones (molaridad). $-\Delta[A]$ es \ominus porque la concentración de A disminuye con el tiempo. Estas son velocidades promedio.

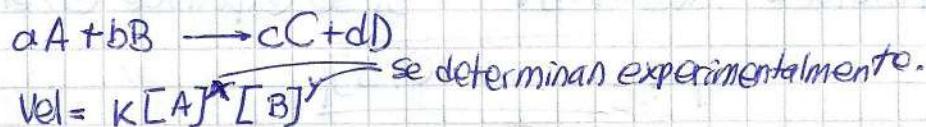
• Factores que afectan la velocidad de reacción: Naturaleza de los reactivos, estado físico, sup. de contacto, concentración de los reactivos, T° ($\Delta T^\circ \uparrow \text{Vel.}$), presencia de catalizadores.

La ley de la velocidad

• La velocidad de una reacción es proporcional a la concentración de reactivos y

$K \rightarrow$ cte de velf constante de proporcionalidad entre la vel. de reacción y concentración de reactivos.

• Representa la relación entre la velocidad de una reacción con el cte de velocidad y la concentración de los reactivos elevados a alguna potencia.



$$\text{Vel.} = K [A]^x [B]^y$$

X e Y ≠ a los coeficientes estíquiométricos. Al sumarlos se obtiene el orden de reacción global → suma de los exponentes a los que se elevan las concentraciones de reactivos que aparecen en la ley de la velocidad.

Ejemplo: $\text{Vel.} = K [F_2] [ClO_2]$ 2º orden global.

El orden de reacción permite comprender la dependencia de la reacción con las concentraciones de los reactivos.

NO~~Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo~~

- Reacciones de primer orden: es una reacción cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia.

Orden de reacción	Ley de velocidad
0	$V = K$
1	$V = K[A]$
2	$V = K[A]^2$

Constantes de velocidad y su dependencia de la energíade activación y de la T°.Teoría de las colisiones en la cinética química.

- La velocidad de una reacción es directamente proporcional al nº de colisiones moleculares por segundo o a la frecuencia de colisiones moleculares.
- Reacción de moléculas A con moléculas B, cada molécula de producto se forma por una combinación directa de una molécula de A y B. Si duplico la concentración de A, el nº de colisiones A-B también se duplicaría porque existiría el doble de moléculas de A que pueden chocar con las de B. La velocidad se DUPLICA.

$$Vel = k[A][B]$$

- Las velocidades de las reacciones varían mucho, las colisiones por sí mismas no garantizan que se produzca la reacción. → Existe una mínima energía de choque, por debajo de la cual no habrá ningún cambio después del choque.

- Para que ocurra una reacción, las moléculas deben tener $\Delta E > 0 =$ a la energía de activación que es la mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química. Cuando las moléculas chocan forman un "complejo activado" → especie formada temporalmente y las moléculas de reactivo como resultado de la reacción.

diagramas

- Si los productos + estables que reactivos \rightarrow Exotérmica.
- Si los reactivos + estables que productos \rightarrow Endotérmica.
- En gral, sólo una pequeña fracción de moléculas que chocan tienen suficiente EC para alcanzar la energía de activación.
- Debido a que a $\uparrow T^\circ$ las moléculas tienen $\uparrow EC$, la vel \uparrow a $\uparrow T^\circ$.

La ecuación de Arrhenius

- La dependencia de la cte de velocidad (K) de una reacción respecto de la T° está dada por la ecuación de Arrhenius : $K = A e^{-E_a/RT}$
- E_a = energía de activación
- R = cte gases ($8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$)
- $T = T^\circ$ $e =$ base de \ln $A =$ frecuencia de colisiones \rightarrow factor de frecuencia.
- La ecuación muestra que K es directamente proporcional a A (frecuencia de colisiones), el signo \ominus significa que $K \downarrow$ cuando $\uparrow E_a$ y $K \uparrow$ al $\uparrow T^\circ$.
- Forma ecuación = $\ln K = \ln A e^{-E_a/RT}$
- Una ecuación que relaciona las ctes K_1 y K_2 a las T° T_1 y T_2 , puede usarse para calcular la E_a de la reacción o K a otra T° conociendo E_a .

$$\ln K_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

↓

$$\boxed{\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)}$$

Catalizadores

Es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse. Ejemplo: Dióxido de Manganese.

A veces, el catalizador ↑ la velocidad ↓ la Ea de la reacción.

Tipos

* Catalisis heterogénea: Los reactivos y el catalizador en ≠ fases. Generalmente, el catalizador es un sólido y los reactivos gases o líquidos. Ejemplos:

* Síntesis de Haber para el amoniaco: Los químicos intentaron sintetizar amoniaco a partir de H y N pero la vel. de reacción es lenta a T° ambiente, Haber descubrió que el Fe + óxidos de K y Al catalizan la reacción de H con el N para producir amoniaco a 500°C.

En este tipo de catalisis la sup. del catalizador sólido se lleva a cabo la reacción.

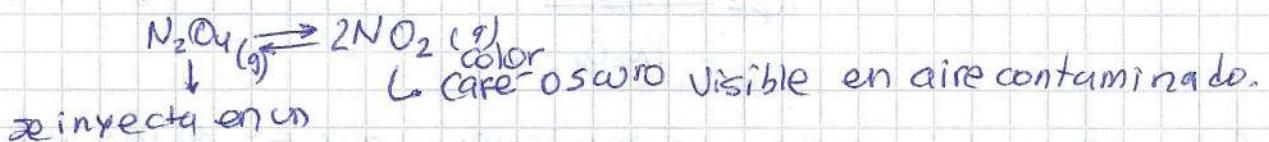
* Convertidores catalíticos: A altas T° dentro del motor de un auto se producen gases tóxicos que contaminan el ambiente, por eso la mayoría de los autos nuevos tienen convertidores catalíticos que transforman los gases tóxicos en gases no contaminantes. Funciona así: Los gases calientes, a los que se les inyecta aire, pasan a través de la primera cámara para acelerar la combustión completa de los hidrocarburos y disminuir la emisión de CO, pero como las ↑ T° aumentan la producción de NO hay una segunda cámara que desocia el N₂ y O₂ antes de que los gases salgan por el escape.

* Catalisis homogénea: los reactivos y el catalizador están en una sola fase, generalmente líquida.

* Catalisis enzimática: Enzimas: catalizadores biológicos. Una enzima actúa solo en los sustratos (reactivos). Es una catalisis homogénea, tanto el sustrato como la enzima están en disolución acuosa. Si hice activo → la interacción con los sustratos.

Equilibrio químico

- Se alcanza cuando las velocidades de reacción directa e inversa se igualan y las concentraciones de reactivos y productos permanecen estables.
- Proceso dinámico, reacción que no llega a completarse.
- Equilibrio físico: Eq. entre 2 fases de una sustancia.
- Ejemplo:



concentraciones.

Constante de equilibrio → gases, acuosas

Dada la reacción reversible:



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \rightarrow \text{molaridad}$$

→ sólidos y líquidos ya están incluidos en $K_c \rightarrow$ concentraciones estables.

* Esta ecuación satisface la ley de acción de masas: P/ una reacción reversible en equilibrio y a una T° dada la relación determinada entre productos y reactivos tiene un valor cte "K".

* $K \rightarrow$ cociente entre concentraciones de eq. de productos elevados a su coef. estequiométrico (reacción balanceada) sobre las concentraciones de eq. de los reactivos elevados a su coef estequiométrico.

* K indica si la relación es favorable a los $\begin{matrix} \text{reactivos} \\ \leftarrow \end{matrix}$ o a los $\begin{matrix} \text{productos} \\ \rightarrow \end{matrix}$.

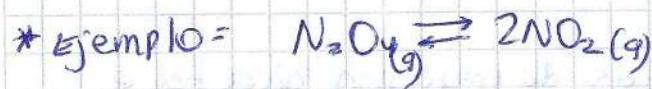
• $K >> 1$ Derecha, favorable a los productos $\rightarrow > 10$

• $K << 1$ Izquierda, favorable a los reactivos $\rightarrow < 0,1$.

• $K \approx 1$ verdadero equilibrio.

Equilibrios homogéneos

* Todas las especies reactivas se encuentran en = fase.



$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

↳ molaridad.

* Reacciones son de gases, la cte de equilibrio se puede calcular a partir de sus presiones parciales.

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

* Generalmente $K_c \neq K_p$ porque las presiones parciales de los gases no coinciden con sus concentraciones mоляres.

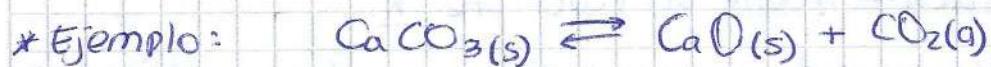
* Relación: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$

$$K_p = K_c \rightarrow \Delta n = 0 \quad K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0$$

$$\boxed{K_p = K_c \cdot 1}$$
$$\boxed{K_p = K_c}$$

Equilibrios heterogéneos

* Reacciones reversibles en las que hay reactivos y productos en \neq fases -



$$K_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} = \boxed{K_c = [CO_2]}$$

sólidos

ctos, se incluyen en K_c → no depende ni de las concentraciones

de líquidos ni de sólidos. → eq. Siempre que están

↳ se consideran ctos.

$$\boxed{K_c = [CO_2]}$$

Equilibrios múltiples

- Sistemas en los que las moléculas de producto en eq., participan de un 2º proceso de equilibrio:



* $K_{C_1} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$

$$K_{C_2} = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

- Reacción global



$$K_C = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

- Si una reacción se puede expresar como la suma de otras 2º, la cte de eq. de la reacción global es el producto de las K_C de las reacciones individuales:

$$K_{CT} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \cdot \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

$$K_{CT} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

* Ejemplo: ionización de ácidos diprotónicos en sol. acuosa.

¿Qué inf proporciona la cte de eq.?

- Tiene un valor constante si la T° no cambia.
- Permite predecir en qué dirección procederá la reacción.
- Permite calcular las concentraciones de react. y productos una vez alcanzado el equilibrio.

Predicción de la dirección de una reacción

- Para reacciones que no han alcanzado el equilibrio, sustituyo las concentraciones iniciales en la ecuación de K_c y obtengo un cociente de reacción (Q_c)
- Para determinar en qué dirección procederá la reacción, comparo K_c y Q_c :
 - * $Q_c = K_c$ reacción en equilibrio.
 - * $Q_c > K_c$ productos deberán transformarse en reactivos para alcanzar el equilibrio, procederá Derecha a Izquierda.
 - * $Q_c < K_c$ reactivos transformarse en productos, I a D.

Factores que alteran el equilibrio químico

- * Equilibrio químico: Balance entre reacción directa e inversa.
- * Puedo cambiar las condiciones experimentales, alterando el balance y desplazando la posición de eq. p/q se produzca + ó - producto deseado.
- * Variables que puedo alterar → T°
 - ↳ concentraciones
 - ↳ presión (o volumen).

Principio de Le Chatelier

- Regla general para predecir en qué dirección procederá una reacción a la que le altero un factor como la T° , presión, volumen o concentración.
- Enunciado: "Al aplicarle una tensión externa a un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera de cancelar parcialmente dicha tensión y alcanzar una nueva posición de equilibrio."

• Tensión: cambio $\frac{P}{T}$

• Cambio en la concentración

- * Al aumentar las concentraciones de productos el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- * La K_c es la misma.

• Cambio en la presión o volumen $\uparrow P \rightarrow$ hacia donde hay $\downarrow n^o$ de moles.

- * Las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión.
- * Presión y volumen son inversamente proporcionales ($\uparrow P \downarrow V$)

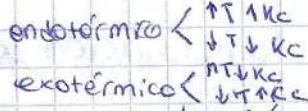
$$P = \left(\frac{n}{V}\right) R \cdot T$$

El término $\frac{n}{V}$ es la concentración en molaridad y varía directamente con la presión.

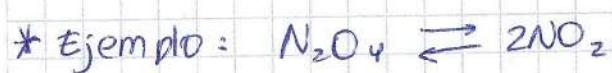
- * Un aumento en la presión favorece la reacción inversa. (hacia Izq)
- * Una disminución en la presión favorece la reacción directa. (hacia un $\downarrow n^o$ de moles)
- * Reacción en la que el n^o de moles ^{de gases} no cambia, el cambio de presión no modifica la posición del eq.

* Podemos modificar la presión sin cambiar el volumen, añadiendo al recipiente de volumen constante un gas inerte (helio). Esto aumenta la presión total del gas pero la presión parcial de c/gas no cambia, por lo que la presencia de un gas inerte no altera el equilibrio

• Cambios en la temperatura



- * Los cambios de presión, volumen o concentración pueden alterar la posición de equilibrio pero no modifican el valor de K , ésta sólo se altera al cambiar la T° .



$\Delta H \oplus$ endotérmica



$\Delta H \ominus$ exotérmica

Al ser un proceso endotérmico (absorbe calor) de los alrededores, un \uparrow en la T° favorece la disociación de N_2O_4 en moléculas de NO_2 , la cte de eq $\uparrow T^\circ$. Desplaza a la derecha.

* Una $\uparrow T^\circ$ favorece una reacción endotérmica y $\downarrow T^\circ$ favorece una reacción exotérmica.

Efecto de un catalizador

No afecta la posición de equilibrio ni modifica el valor de K , sólo provoca que la reacción alcance más rápidamente la posición de equilibrio.

Propiedades de ácidos y bases

Ácidos Bases

- | | |
|--|---|
| * Sabor agrio | * Sabor amargo |
| * Producen cambios de color en pigmentos vegetales (enrojecen). | * Precipitan sust. disueltas por ácidos |
| * Reaccionan con metales (Zn, Mg, Fe) para formar $H_2(g)$. | * Suaves al tacto pero corrosivas a la piel |
| * Reaccionan con carbonatos y bicarbonatos para formar $CO_2(g)$. | * Disuelven grasas. |
| * La soluciones acuosas de ácidos conducen electricidad. | * Las soluciones ac. conducen electricidad. |
| * Pierden sus prop. al reaccionar con bases. | * Pierden sus prop. al reaccionar con ácidos. |

Reacción de precipitación: tipo común de reacción en disolución acuosa que se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado. Ésto es un sólido insoluble que se separa de la disolución.

Propiedades gerais de las disoluciones acuosas

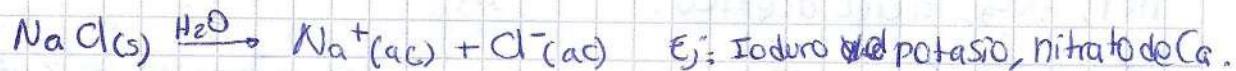
* Disolución: Mezcla homogénea de H_2O + sustancias.

Propiedades electrolíticas

* Los solutos que se disuelven en H_2O se agrupan en:

- Electrolitos: Sustancia que disuelta en H_2O forma una solución que conduce la electricidad. Ej: NaCl
- No electrolito: No conduce la electricidad cuando se disuelve en H_2O .

* Electrolitos fuertes: En disolución el soluto se disocia 100% en sus iones. (disociación: Separación del compuesto en aniones y cationes).



Cuando el NaCl (iónico) se disuelve en H_2O , se destruye la red tridimensional de iones en el sólido. Los iones Na^+ y Cl^- se separan mediante la hidratación que ayuda a estabilizar los iones en disolución y evita que los cationes se combinen con los aniones. Ej: Ácido clorhídrico y nítrico.

* Electrolitos débiles: Se disocia parcialmente en forma iónica.

Arrhenius

* Ácido: Sustancia que en solución acuosa se ioniza para formar iones H^+ .
 $\text{HCl} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

* Base: Sustancia que se ioniza en agua para formar iones OH^- .
 $\text{Na(OH)} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Neutralización

* Es una reacción entre un ácido y una base

* Generalmente, en las reacciones acuosas ácido-base se forma H_2O y una sal, que es un compuesto iónico formado por un catione $\neq \text{H}^+$ y un anión $\neq \text{OH}^-$ o O^{2-}



* Todas las sales son electrolitos fuertes.

Teoría de Brønsted-Lowry

- * Ácido: donador de protones en disolución.
 - * Base: Aceptor de P^+ en disolución.
 - * Ejemplo: $\text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ es un ácido → dona un P^+ al H_2O .
 - * El ion H^+ es una especie muy pequeña por lo que no puede existir como una entidad aislada en una solución acuosa, debido a su fuerte atracción por el polo \ominus del H_2O , el P^+ existe en forma hidratada
- $$\text{HCl}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$$
- El protón hidratado H_3O^+ se llama ion hidronio.
- * Ácidos monoprotónicos: c/u nidad de ácido libera un ion H^+ tras la ionización HCl , HNO_3 , ácido acético.
 - * Ácidos diprotónicos: c/u nidad del ácido produce 2 iones H^+ en 2 etapas.

Par ácido/base conjugado

- * La base conjugada de un ácido de Brønsted es la especie que resulta cuando el ácido pierde un P^+ , un ácido conjugado es la especie que resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted.
- * Ácido débil → ↑ fuerza de base conjugada y viceversa

Propiedades ácido-base del H_2O

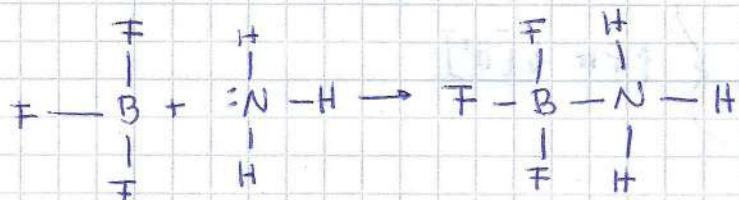
- * El H_2O es un anfótero, ya que tiene la capacidad de actuar como ácido o base dependiendo de con quién actúe.
- * H_2O → electrolito débil y mal conductor de la electricidad.

Teoría de Lewis

- * Base de Lewis: Sustancia que puede donar un par de e^- .
- * Ácido de Lewis: Sustancia capaz de aceptar un par de e^- .
- * Una reacción ácido-base de Lewis implica la donación de un par de e^- de una especie a otra. Estas reacciones incluyen muchas reacciones en las que no participan los ácidos de Brønsted, ya que sustancias

que no tienen át. de H^+ pueden actuar como ácidos.

* Ejemplo: BF_3 , el átomo de B en el BF_3 tiene una hibridación sp^2 , el orbital vacío que no participó en la hibridación acepta el par de e^- del NH_3 , el BF_3 funciona como ácido aunque no tenga un protón ionizable.



Producto iónico del agua

* En las reacciones ácido-base en H_2O , la concentración del H^+ es importante porque indica la acidez o basicidad de una solución.

* La K de la autoionización del H_2O puede escribirse:

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O] \rightarrow l}$$

* Debido a que sólo una pequeña cantidad de moléculas de H_2O estarán ionizadas la concentración del H_2O permanece sin cambio, por lo tanto:

$$K_c[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$$

↳ cte del producto iónico del H_2O , que es el producto de las concentraciones mоляres de lasiones H^+ y OH^- a una T° particular.

* En el H_2O puro a $25^\circ C$ las concentraciones de H^+ y OH^- son iguales y $H^+ = 1 \cdot 10^{-7} M$ y $OH^- = 1 \cdot 10^{-7} M$.

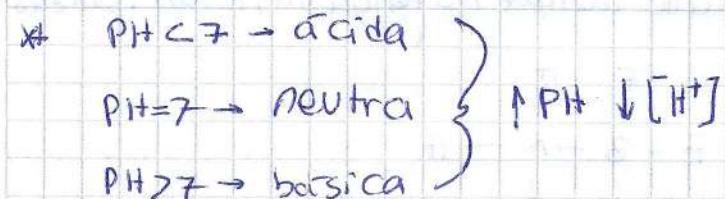
$$K_w = [1 \cdot 10^{-7}] \cdot [1 \cdot 10^{-7}] = 1 \cdot 10^{-14}$$

* Si $[H^+] = [OH^-]$ es neutra, si $[H^+] > [OH^-] \rightarrow$ ácida (exceso de H^+), si $[H^+] < [OH^-] \rightarrow$ básica (exceso OH^-).

Concepto de pH

- * Las concentraciones de OH^- y H^+ en disoluciones acuosas son no pequeñas es difícil trabajar con ellos. → medida más práctica es el pH que es el logaritmo negativo de la concentración del ión H^+ (M).

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]. \quad [\text{Ad}]$$



* $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

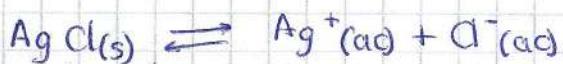
* $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Equilibrios de solubilidad

- * Solubilidad: Máx. concentración molar de soluto en un determinado solvente.

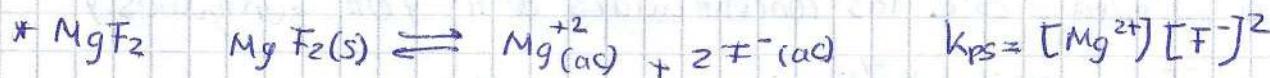
* Depende de: $\begin{cases} T \\ \text{Energía reticular} \\ \text{entropía.} \end{cases}$

El producto de solubilidad



- * El Ag Cl se comporta como electrolito fuerte (sal), al disolverse en H_2O se disocia por completo en sus iones, así que la cte de eq para esta disolución se escribe: $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

- * K_{ps} cte del producto de solubilidad que es (en general) el producto de las concentraciones molaras de los iones constituyentes, c/u elevada a su val. estquiométrico en la ec. de eq.



- * El valor del K_{ps} indica la solubilidad de un compuesto iónico, \uparrow valor \uparrow solubil.

- * Para las concentraciones de iones que no sean las de eq. se usa el cociente de reacción Q (producto iónico) para predecir si se formará un precipitado.

* Q tiene = forma que K_{ps} pero sus concentraciones no son las de eq.

Si:

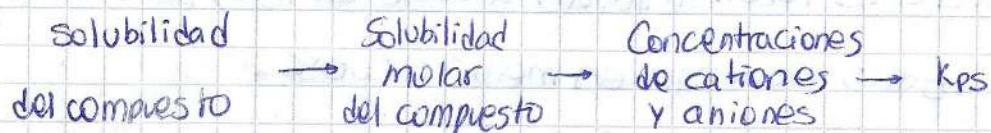
$Q < K_{ps}$ solución no saturada.

$Q = K_{ps}$ Solución saturada.

$Q > K_{ps}$ Solución sobresaturada = El Ag precipitará hasta que el prod. de las concentraciones iónicas sea la de eq.

Solubilidad molar y solubilidad

Secuencia para calcular el K_{ps} a partir de la solubilidad



¶/ calcular la solubilidad a partir del K_{ps} → al revés.

* Solubilidad = gramos de soluto en l de solución

* Solubilidad molar= moles de soluto en 1l de solución

Electroquímica

Es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la ^{energía} química

Estados de oxidación

* Es el n° de cargas que tendría un átomo en una molécula si los e⁻ fueran transferidos completamente. Replejan el "n° de e⁻ transferidos"

* Permiten identificar los elementos que se han oxidado y reducido

↑ n° de oxidación → oxidado ↓ n° de oxidación → reducido

Principales estados de oxidación

- 1) En los elementos libres → át. n° de oxidación coro.
- 2) Iones constituidos por un sólo átomo → n° de oxidación = carga del ion.
metales alcalinos +1, alcalinotérreos +2, Al +3
- 3) El n° de oxidación del O₂ es -2 en la mayoría de los compuestos
excepto el peróxido de H (agua oxigenada H₂O₂) y en el ión peroxiato es -1.

v) N° de oxidación de H +1, excepto cuando está enlazado con metales en compuestos binarios es -1

5) Flúor -1 en todos los compuestos.

6) En una molécula neutra la suma de todos los ^{nºs} de ox de los átomos es cero, en un ión poliatómico la suma de los ^{nºs} de oxidación = carga neta del ion.

?) N°s de oxidación no necesariamente son enteros.

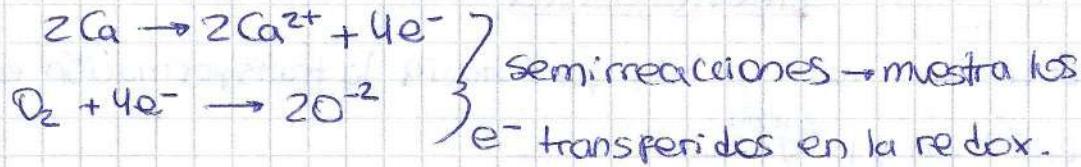
Reacciones de oxidación-reducción

* Reacciones ácido-base → transferencia de H^+ , las oxidación-reducción transferencia de e^-

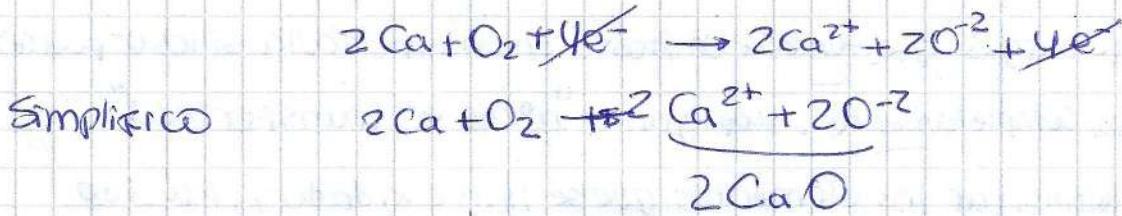
* Muchas reacciones redox se llevan a cabo en H_2O , pero esto no implica que todas ocurran en medio acuoso.

* Ejemplo: $2\text{Ca(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Ca O(s)}$

* CaO compuesto iónico compuesto por Ca^{2+} y O^{-2} , dos átomos de Ca ceden o transfieren 4 e⁻ a 2 átomos de oxígeno, esto se visualiza en las etapas:



* La suma de las reacciones produce la global:



* Reacción de oxidación: semirreacción que implica pérdida de e^- .

* Reacción de reducción: semirreacción que implica ganancia de e⁻.

En este caso el calcio se oxida → agente redutor porque dona e⁻ al

O_2 y hace que se reduzca. El O_2 se reduce y actúa como agente oxidante porque acepta e^- del calcio y hace que éste se oxide.

* El nº de e- que uno pierde = al que el otro gana.

Típos de reacciones redox

* Reacciones de combinación



- Son aquellas en las que dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto.

- Si A o B es un elemento es redox por naturaleza.

* Reacciones de descomposición



- Es la ruptura de un compuesto en dos o más componentes.
- Si A o B es un elemento \rightarrow redox por naturaleza.

* Reacciones de desplazamiento

Unión (o átomo) de un compuesto se reemplaza por un ión (o átomo) de otro elemento: $A + BC \rightarrow AC + B$

Desplazamiento de hidrógeno

Todos los metales alcalinos y algunos alcalinotérreos desplazan al H₂ de agua fría:

$$2\overset{0}{\text{Na}}(\text{s}) + 2\overset{+1}{\text{H}_2}\overset{0}{\text{O}}(\text{l}) \rightarrow 2\overset{+1}{\text{Na}}\overset{0}{\text{OH}} + \overset{0}{\text{H}_2}(\text{g})$$

Los metales menos reactivos como el Al o Fe, reaccionan con vapor de

H₂O e/ formar H₂(g)



Metales como el Zn y Mg desplazan al H₂ de los ácidos.

Desplazamiento de metal

Un metal de un compuesto también puede ser desplazado por otro metal en estado libre.

Para saber qué tipo de desplazamiento habrá \rightarrow serie de actividad que es un resumen conveniente de los resultados de muchas posibles reacciones de desplazamiento.

• Algunos metal que se encuentre \uparrow H lo desplazará del H_2O o de un ácido, pero los situados \downarrow H no reaccionarán ni con H_2O ni ácidos.
Estas reacciones de desplazamiento de metal \rightarrow procesos metalúrgicos

Separar metales puros de sus minerales.

• Desplazamiento de halógeno



El flúor molecular puede reemplazar a los iones cloruro, bromuro y yoduro en solución. El F_2 es tan reactivo que también ataca al H_2O por eso estas reacciones no pueden hacerse en H_2O .

El Cl_2 puede desplazar a los iones bromuro y yoduro en H_2O .

Si se invierte la reacción no se produce.

Los halógenos son los no metales más reactivos \rightarrow agentes oxidantes fuertes.

No se encuentran como elementos libres.

• Reacción de desproporción

Un mismo elemento se oxida y reduce al mismo tiempo.

En estas reacciones un reactivo siempre contiene un elemento que tiene por lo menos 3 estados de oxidación.

Ejemplo: Dos composiciones del peróxido de H.



Reacción del cloro molecular con $NaOH$ en solución:



Balances redox

- 1) Reconocer el agente oxidante y el reductor.
- 2) Plantear las semireacciones de reducción y oxidación.
- 3) Balance masico a c/semirreacciones.

• Medio ácido: Agrego H_2O donde hay menor cantidad de O_2 y H^+ donde hay mayor cantidad de oxígeno.

• Medio básico: Agrego OH^- donde hay menor cant. de O_2 y H_2O donde hay mayor.

4) Multiplico cada semirreacción por la cantidad de e^- en la semirreacción opuesta.

Celdas electroquímicas

• También conocida como celda galvánica es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea.

• Componentes: Una barra de Zn se sumerge en una disolución de $ZnSO_4$ y una barra de cobre en una solución de $CuSO_4$. ~~Electrodo~~

• Funcionamiento: Se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn^{+2} y la reducción de Cu^{+2} a Cu pueden ocurrir simultáneamente, en recipientes separados, con la transferencia de e^- a través de un alambre externo. Barras → electrodos, esta distribución de electrodos y soluciones → pila de Daniell.

• Ánodo → electrodo donde se produce la oxidación, polaridad \ominus

• Cátodo → electrodo donde se produce la reducción, polaridad \oplus .

• Para completar el circuito eléctrico, las soluciones se deben conectar mediante un conductor → puente salino.

• La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo → + energía potencial eléctrica. Esa + es el voltaje de la celda o fuerza electromotriz (fem).

• Diagramas de celdas: $Zn(s) | Zn^{+2}(1M) || Cu^{+2}(1M) | Cu(s)$

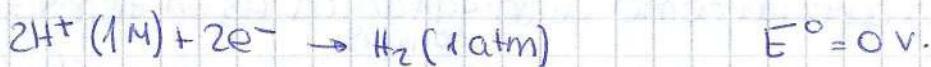
Línea vertical simple → límites de las fases, en este caso el electrodos de Cinc → sólido y los iones Zn^{+2} → disolución, .

Línea vertical doble → puente salino.

Anodo → izquierda.

Potenciales estandares de electrodos

- * Cuando las concentraciones de los iones son 1M, el voltaje de la celda de Daniell es 1,10 V a 25°C.
- * Así como la reacción global de la celda puede considerarse como la suma de dos reacciones de semicelda, es posible tratar la fem de la celda como la suma de los potenciales eléctricos en los electrodos de Zn y Cu.
- * El electrodo de H, en condiciones de estado estándar, el potencial para la reducción de H⁺ a 25°C se define = 0 (cero).



- * Potencial estandar de reducción (E°) = voltaje asociado con una reacción de reducción cuando todos los solutos son 1M y los gases a 1 atm.

- * El electrodo estandar de H (EEH) sirve para medir los potenciales de otros electrodos.

* Fem estandar: $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{catodo}} + E^\circ_{\text{anodo}}$.

$\xrightarrow{\text{reducción}}$ $\xleftarrow{\text{oxidación}}$

$\begin{cases} \oplus \rightarrow \text{reacción espontánea} & \text{potenciales estandares de reducción} \\ \ominus \rightarrow \text{reacción espontánea} & \text{de los electrodos.} \end{cases}$

- * Existe una tabla donde se presentan los potenciales estandares, el EEH → 0,00 V, por ~~arriba~~ aumenta \oplus $\uparrow E^\circ$ más tendencia a reducirse.

↳ leen de izq a derecha.
↳ invierte cambio de signo.

- * Cualquier especie que esté a la izquierda en una reacción de semicelda dada reaccionará en forma espontánea (reduce) a cualquier especie que esté a la derecha por debajo de ella.

- * Potencial de la celda - propiedad intensiva, no depende de los coef. estequiométricos.

Espontaneidad de las reacciones redox.

- * En una celda electroquímica, la energía química se transforma en eléctrica que es el producto de la fem por la carga eléctrica total que pasa a través de la celda.

$$\text{energía eléctrica} = \text{voltios} \times \text{coulombios}$$

$$= \text{joules.}$$

- * La carga total, está determinada por el no de moles de e^- que pasan a través del circuito : Carga total = $n \cdot F$

\downarrow
Faraday

Carga eléctrica contenida en un mol de e^-

$$1F = 96500 \text{ coulombios.}$$

- * La fem es el voltaje máximo que se puede alcanzar en la celda, permite obtener ~~el mayor~~ la cantidad de energía eléctrica máxima que puedo obtener de la reacción química :

$$W_{\text{máx}} = n \cdot F \cdot E_{\text{celda}}$$

trabajo del sistema sobre el ambiente.

Sabemos que $W \rightarrow$ cant. de trabajo útil, entonces :

$$\Delta G = W_{\text{máx}}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{celda}} \rightarrow \text{espontáneo} \quad \begin{matrix} n \text{ y } F \oplus \\ \Delta G \ominus \end{matrix}$$

Reacciones en estado estándar : $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E_{\text{celda}}^\circ$.

- * Relación entre E_{celda}° con cte eq (K) de una redox :

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$-n \cdot F \cdot E_{\text{celda}}^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln K$$

En condiciones estándar :

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{0,052 \text{ V}}{n} \cdot \log K$$

Ecación de Nernst

- * Permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y productos en una redox.

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q \quad \text{ecación de Nernst}$$

↳ cociente de reacción

Cambiando por log:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592V}{n} \cdot \log Q$$

Baterías

Celda electroquímica o conjunto de ellas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa a un voltagrte.

- Baterías de celda seca → * Lámparas portátiles, radios de transistores.
* Celda de Lanclanche
- Acumulador de plomo * Automóviles
* Liberan gran cant. de corriente en un corto tiempo (encender motor).
* Recargable.
- Baterías de estado sólido de litio * Emplea electrolito sólido como conductor de los electrones.
* Recargable.
* Actualmente { poco confiables } { poca duración } baterías del futuro.
- Baterías de mercurio * Medicina (marcapasos, aparatos auditivos),
electrónica (relojes, fotómetros).
* Costosa.
* Voltaje cte.
* Capacidad mayor y larga vida útil
- Celdas de combustible * Requiere aporte continuo de reactivos para su funcionamiento.
* Silenciosas, no vibran, no desprenden calor, no produce contaminación térmica
* Vehículos espaciales.

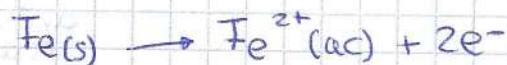
Corrosión

* Deterioro de los metales por un proceso electroquímico.

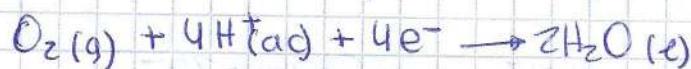
* Ejemplo: oxidación del hierro, para que esto suceda, el hierro debe estar en contacto con oxígeno y agua, estas reacciones son muy complejas y no se consumen en totalidad.

* Etapas =

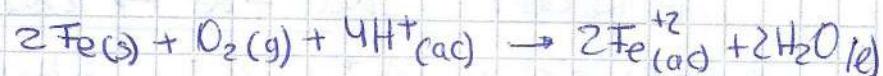
1) Parte de la sup. del metal → ánodo, se lleva a cabo la oxidación.



2) Los e⁻ donados por el hierro reducen el O₂ atmosférico a agua en el cátodo; también parte del metal.



3) Reacción total:



* Se lleva a cabo en medio ácido.

* Métodos para proteger a los metales de la corrosión:

- Cubrir sup. con pintura pero si este se descasca, se raya se formará óxido bajo la capa de pintura.
- Superficie de hierro metálico se puede inactivar por medio de la pasivación, el metal se trata con un agente oxidante fuerte para formar una delgada capa de óxido.
- Tendencia de oxidación del hierro disminuye al alejarse con otros metales → acero inoxidable (aleación de hierro y cromo)

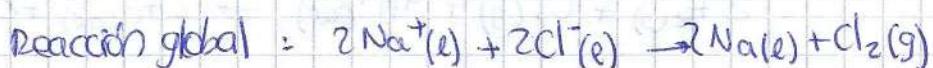
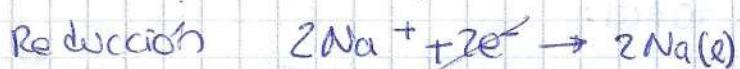
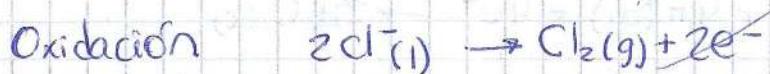
↓
Capa de óxido q
Cromo protege al
hierro de la corrosión.

Electrólisis

- En este caso, se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea.
- Se lleva a cabo en celda电解质ica.

Electrólisis del cloruro de sodio fundido

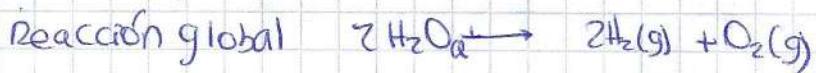
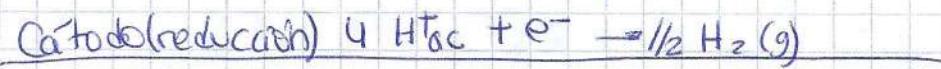
- * En su fase fundida, el NaCl se puede electrolizar para formar sodio metálico y cloro. → cationes Na^+ y aniones Cl^- .
- * La celda electrolytica contiene un par de electrodos conectados a una batería que funciona como una bomba de e^- que los lleva hacia el cátodo, donde se produce la reducción y los retira del ánodo (oxidación)



- * El valor de E° es $-4,00\text{ V}$ → no espontáneo.

Electrólisis del agua

- * El agua en condiciones atmosféricas no se descompone espontáneamente en H_2 y O_2 porque el A_f es \oplus y grande.
- * Esta reacción se puede inducir en una celda electrolytica formada por un par de electrodos, de un metal inerte, sumergidos en H_2O .
- * Cuando los electrodos se conectan a la batería no sucede nada (agua pura no tiene suficientes iones para que lleven una buena cant. de corriente eléctrica)
- * La reacción se llevará a cabo ~~rápidamente~~ en una solución de H_2SO_4 0,1M porque tiene suf. cant. de iones para conducir la electricidad. (Empiezan a aparecer burbujas de gas en los electrodos).



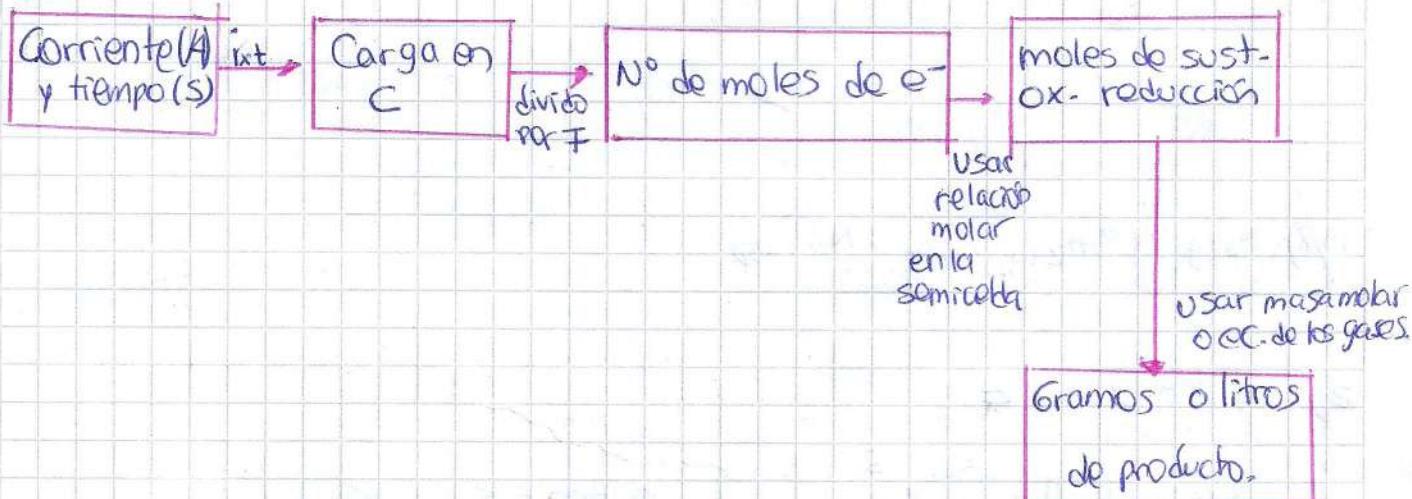
Electrólisis aspectos cuantitativos

* La masa del producto formado en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia.

* En un experimento de electrólisis, se mide la corriente (en amperes) que pasa a través de una celda电解质ica en un cierto tiempo.

$$1\text{C} = 1\text{A} \times \frac{\text{t}}{1\text{s}}$$

↳ Coulombio → CANT. DE CARGA ELÉCTRICA que pasa por cualq. punto del circuito en un segundo cuando la corriente es un amper.



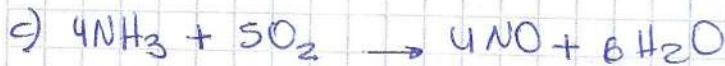
Ejemplo 13.1



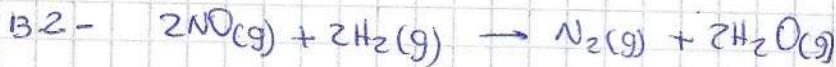
$$Vel = -\frac{\Delta [I^{-}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [OCl^{-}]}{\Delta t} = \frac{\Delta [Cl^{-}]}{\Delta t} = \frac{\Delta [OI^{-}]}{\Delta t}$$



$$Vel = -\frac{1}{3} \frac{\Delta [O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [O_3]}{\Delta t}$$



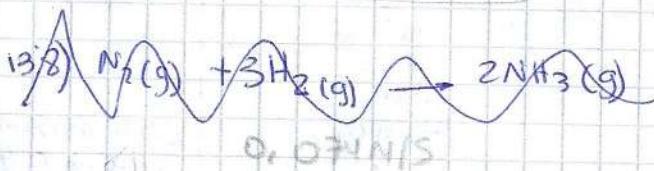
$$Vel = -\frac{1}{4} \frac{\Delta [NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta [SO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta [NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta [H_2O]}{\Delta t}$$



$$Vel = K \cdot [NO]^2 [H_2]$$

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{[5 \cdot 10^{-3}]^2 [2 \cdot 10^{-3}]} = K$$

$$260 = K$$



$$Vel = K \cdot [x]^2 [y]^3 \quad \text{orden} = 5$$



$$y = 0,30 M \quad 0,127 M$$

$$0,127 = K [0,20]^2 [0,30]^3$$

$$117,59 = K$$