

PAM LEARNING

pam

QUÍMICA
SELECTIVIDAD

AÑO 2020 - 2021

Troba més apunts gratuïts a  selectivitat.io

Índice

1. Constitución de la materia	4
1.1. Estructura atómica y propiedades atómicas periódicas	4
1.1.1. Radiación electromagnética	4
1.1.2. La teoría cuántica	5
1.1.3. Efecto fotoeléctrico	5
1.1.4. Modelo atómico de Bohr	6
1.1.5. Números cuánticos	6
1.1.6. Orbitales atómicos	7
1.1.7. Configuración electrónica	7
1.1.8. Propiedades periódicas	8
1.2. Espectroscopia	10
1.2.1. Infrarrojos	10
1.2.2. Resonancia Magnética Nuclear	10
1.2.3. Masas	11
1.3. Gases, soluciones y estequiometría	12
1.3.1. Leyes de los gases	12
1.3.2. Leyes aplicables a mezclas de gases	13
1.3.3. Gases ideales	13
1.3.4. Diagramas de fases	14
1.4. Enlace químico	15
1.4.1. Enlace iónico	15
1.4.2. Enlace covalente	16
1.4.3. Enlace metálico	16
1.4.4. Fuerzas intermoleculares	17
2. Termodinámica y cinética química	18
2.1. Cinética	18
2.1.1. La velocidad de reacción	18
2.1.2. Teoría de las reacciones químicas	18
2.1.3. Factores que influyen	19
2.2. Termodinámica	20

2.2.1.	Principios de la termodinámica	20
2.2.2.	Según tipo de sistema:	20
2.2.3.	Relación entre ΔH y ΔU	21
2.2.4.	Entalpía	21
2.2.5.	Entropía	22
2.2.6.	Energía libre de Gibbs	23
2.2.7.	Capacidad calorífica específica y capacidad calorífica molar	23
2.3.	Equilibrio químico	23
2.3.1.	Trabajando con concentraciones	23
2.3.2.	Trabajando con presiones	24
2.3.3.	Relación entre K_c y K_p	25
2.3.4.	Principio de Le Châtelier	25
2.3.5.	Factores que afectan al equilibrio	25
3.	Reacciones químicas	26
3.1.	Reacciones de transferencia de protones	26
3.1.1.	Par ácido-base	26
3.1.2.	Autoionización del agua	26
3.1.3.	Constante de acidez K_a y de basicidad K_b	27
3.1.4.	La hidrólisis de las sales	27
3.1.5.	Mezclas ácido-base	28
3.1.6.	Soluciones tampón o amortiguadoras	29
3.2.	Reacciones de transferencia de electrones	29
3.2.1.	Reacciones de oxidación-reducción	29
3.2.2.	Ajustar reacción en medio ácido	30
3.2.3.	Ajustar reacción en medio básico	31
3.2.4.	Espontaneidad	32
3.2.5.	Pilas	32
3.2.6.	Electrólisis	33
3.3.	Reacciones de precipitación	34
3.3.1.	Solubilidad de los compuestos iónicos	34
3.3.2.	Producto de solubilidad K_s	34
3.3.3.	Efecto del ion común	35

3.3.4. Precipitació fraccionada	35
3.3.5. Dissolució de precipitats	36



1. Constitución de la materia

1.1. Estructura atómica y propiedades atómicas periódicas

1.1.1. Radiación electromagnética

Una **onda electromagnética** es aquella onda compuesta por la superposición de las oscilaciones de un campo eléctrico y uno magnético, perpendiculares entre si y la dirección de propagación de la onda. La velocidad de propagación es la velocidad de la luz, $3 \cdot 10^8$ m/s.

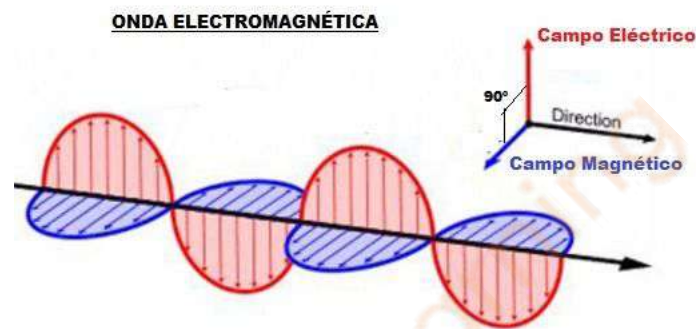


Figura 1: Ilustración y esquema de una onda electromagnética

El **espectro electromagnético** se compone del conjunto de ondas electromagnéticas que presentan un valor energético, longitud de onda y frecuencia características. Dependiendo del rango de frecuencias se dividen en 7 tipos distintos:

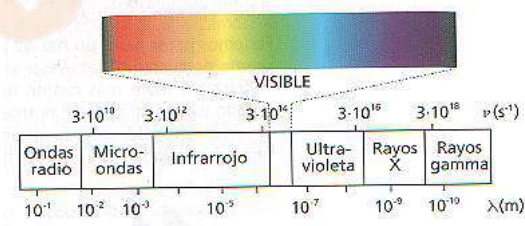


Figura 2: Tipos de ondas electromagnéticas dependiendo de su frecuencia

Definiciones importantes:

- Amplitud (A): desplazamiento máximo de un punto respecto de la posición de equilibrio.
- Longitud de onda (λ): Distancia entre dos puntos análogos consecutivos.
- Frecuencia (ν): Número de vibraciones por unidad de tiempo.
- Periodo (T): Tiempo empleado en completar una vibración.
- Velocidad (v): Velocidad con la que se propaga la onda.

Fórmulas importantes:

$$T = \frac{1}{\nu}$$

$v = \lambda \cdot \nu$, como las ondas electromagnéticas viajan por el vacío: $v = c$

1.1.2. La teoría cuántica

Según la teoría clásica del electromagnetismo, la energía de una onda depende sólo de su amplitud. Sin embargo, cuando se aplicó esta teoría, los resultados teóricos defirieron claramente de los experimentales.

Más tarde, Planck propuso una teoría capaz de explicar los resultados experimentales: **la teoría de los quantum de Planck**. Esta teoría enuncia que los cuerpos emiten o absorben la energía en forma de paquetes o quantum de energía.

La energía de cada quantum se calcula mediante la expresión:

$$E = h \nu.$$

ν : frecuencia ; h: constante de Planck = $6.635 \cdot 10^{-34}$ J·s

1.1.3. Efecto fotoeléctrico

En 1887, Hertz descubrió que en hacer incidir una radiación electromagnética sobre una superficie metálica, se desprendían electrones.

En 1905, Einstein explicó este fenómeno a partir de la teoría de los cuantos. Considero que la radiación electromagnética está formada por cuantos de energía, a los cuales llamo fotones. Cuando un fotón (con frecuencia ν y energía $h \cdot \nu$) incide sobre la superficie metálica, cede parte de su energía a un electrón. Este electrón utiliza parte de la energía para escapar del metal y, el resto, para incrementar su energía cinética.

1.1.4. Modelo atómico de Bohr

En 1913, el físico danés Niels Bohr propuso un nuevo modelo atómico sustentado en varios postulados:

- La energía del electrón dentro del átomo está cuantizada. Por lo tanto, el electrón solo ocupa unas posiciones o estados estacionarios determinados alrededor del núcleo, con unos valores de energía determinados.
- El electrón se mueve siguiendo orbitas circulares al rededor del núcleo. Cada una de estas corresponde a un estado estacionario y se asocia a un número natural.
- Los niveles de energía permitidos son aquellos en los cuales su momento angular es un múltiplo entero de $\frac{h}{2\pi}$.
- El radio de cualquier órbita era proporcional

$$r_n = r_1 \cdot n^2$$

- Solo se absorbe o se emite energía cuando un electrón pasa de un nivel de energía a otro.

$$\Delta E = E_f - E_0 \quad \& \quad |\Delta E| = h \cdot \nu \quad \longrightarrow \quad \nu = \frac{|E_f - E_0|}{h}$$

1.1.5. Números cuánticos

Las soluciones de la Ecuación de Schrödinger son los llamados números cuánticos. Se simbolizan de la siguiente forma:

- **n: Número cuántico principal.** Nos indica la energía del orbital y su tamaño (cercanía al núcleo). Toma valores desde enteros positivos, desde n=1 hasta n=7.
- **l: Número cuántico secundario o azimutal.** Nos indica el subnivel de energía y determina la forma y el tipo del orbital. Toma valores desde 0 hasta (n-1).
 - Si l=0 el orbital es tipo s. (Se presentan de 1 en 1).
 - Si l=1 el orbital es tipo p. (Se presentan de 3 en 3).
 - Si l=2 el orbital es tipo d. (Se presentan de 5 en 5).

- Si $l=3$ el orbital es tipo f. (Se presentan de 7 en 7).
- **m/m_l : Número cuántico magnético.** Nos indica la orientación espacial del orbital. Toma valores desde $-l$ hasta $+l$ pasando por 0.
- **s: Número cuántico de spin.** Nos indica el momento angular de giro del electrón, paralelo o antiparalelo. Toma valores $-1/2$ y $1/2$.

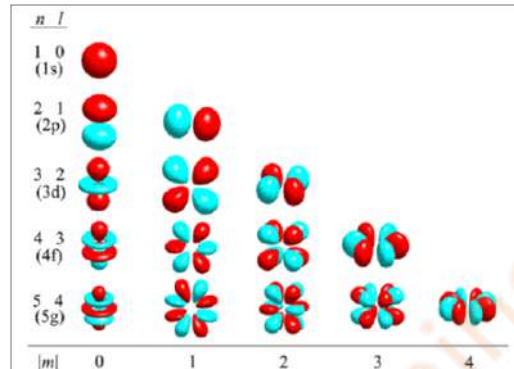


Figura 3: Algunos orbitales atómicos según sus números cuánticos

1.1.6. Orbitales atómicos

Un **orbital atómico**, según el modelo ondulatorio del átomo, es una función de onda que nos permite describir una región del espacio donde hay una alta probabilidad de encontrar un electrón en un estado energético determinado, fijado en los números cuánticos n , l y m .

1.1.7. Configuración electrónica

Es la forma de distribución de los electrones de un átomo alrededor del núcleo en los distintos niveles y orbitales.

- **Principio de exclusión de Pauli:** Dos electrones de un mismo átomo nunca pueden tener los mismos números cuánticos.
- **Regla de Hund:** Dos orbitales con los números cuánticos m y l iguales, tiene la misma energía. Para rellenar los orbitales, primeramente colocaremos un electrón por orbital. Cuando todos los orbitales disponibles tengan ya un electrón, se completarán con el segundo.

Para ir rellenando los orbitales correctamente, seguimos la regla siguiente (Diagrama de Moeller):

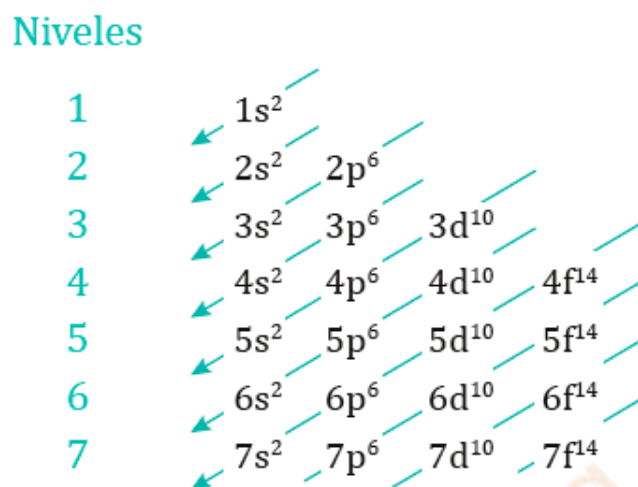


Figura 4: Diagrama de Moeller

Ejemplo: Br (Z=35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

1.1.8. Propiedades periódicas

El **radio atómico** depende principalmente de 2 fenómenos: de las capas de electrones llenas y de la carga nuclear (protones y neutrones).

En una misma familia, a medida que vamos de arriba a abajo (a medida que crece el número atómico), el radio cada vez es mayor. Esto se debe a que la capa de valencia cada vez está más alejada del núcleo y esto hace aumentar el tamaño del radio.

En un mismo periodo, a medida que vamos de izquierda a derecha (a medida que aumenta el número atómico), disminuye el radio. Esto se produce porque todo el periodo tiene el mismo nivel de valencia y, a medida que vamos hacia la derecha, aumentamos la cantidad de protones en el núcleo y de electrones y, por lo tanto más atracción, la cual hace reducir el tamaño.

Excepción: $r_N < r_O$. El radio atómico del oxígeno (Z=8) es mayor que el del nitrógeno (Z=7). Este fenómeno se justifica por el hecho de que el oxígeno tiene un par "no enlazante" en un mismo orbital, hay dos electrones, que se repelen entre sí. Esta repulsión hace aumentar el radio.

El **radio de un átomo con ion positivo**, aquellos que han perdido un electrón, será menor. Esto se debe a que al perder un electrón, el núcleo podrá atraer con más fuerza al resto de electrones y por lo tanto, el radio radio disminuirá.

El **radio de un átomo con ion negativo**, aquellos que han ganado un electrón, será mayor. Esto se debe a que al ganar un electrón, el núcleo tendrá la misma fuerza que antes pero para atraer a un electrón más, lo que hará que atraiga a los electrones con menos fuerza y, el radio aumente. Además, destacar el efecto pantalla, el resto de electrones repelerán al adquirido.

Dos o más átomos serán **isoelectrónicos** cuando tengan el mismo número de electrones. Aplicamos lo explicado anteriormente para justificar cuál tiene un mayor radio.

La **energía de ionización** es la energía que hay que suministrar a un átomo en estado gaseoso para arrancarle un electrón. Cuánto más próximo esté el electrón al núcleo, más atraído estará y, por lo tanto más energía de ionización necesitará. La **segunda energía de ionización** es siempre mayor que la primera. Es la energía que hay que suministrar a un átomo para que pierda un electrón cuando ya ha perdido uno. En un grupo disminuye de arriba hacia abajo y en un período aumenta de izquierda a derecha (a causa del aumento del radio).

La **afinidad electrónica** es la energía intercambiada cuando un átomo en estado gaseoso capta un electrón y se convierte en un ion mononegativo (también en estado gaseoso). Aumenta a medida que te mueves de izquierda a derecha dentro de un período y conforme subes dentro de una familia.

La **electronegatividad** es la capacidad que tiene un átomo para atraer electrones. No es una energía. Para atraer electrones, no para quedarse con ellos. Pauli le dio un valor referencial. Su valor varía igual que el de la afinidad electrónica, aumenta de izquierda a derecha en un período y de abajo arriba en una familia. El elemento más electronegativo es el flúor.

1.2. Espectroscopia

1.2.1. Infrarrojos

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja se producen cambios en los estados vibracionales de la molécula constituidos a causa de las deformaciones en los enlaces, por tensión y flexión. La energía de este tipo de radiación es capaz de provocar un salto desde el nivel fundamental a un nivel excitado.

A cada tipo de enlace le corresponden unas formas de vibración específicas, por lo tanto, mediante infrarrojos podremos analizar los enlaces y los grupos funcionales que forman la molécula.

En el eje de ordenadas encontramos la **transmitancia** o **absorbancia**, que es la magnitud que expresa la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo por unidad de tiempo. En el eje de abscisas, la longitud de onda, frecuencia o número de onda.

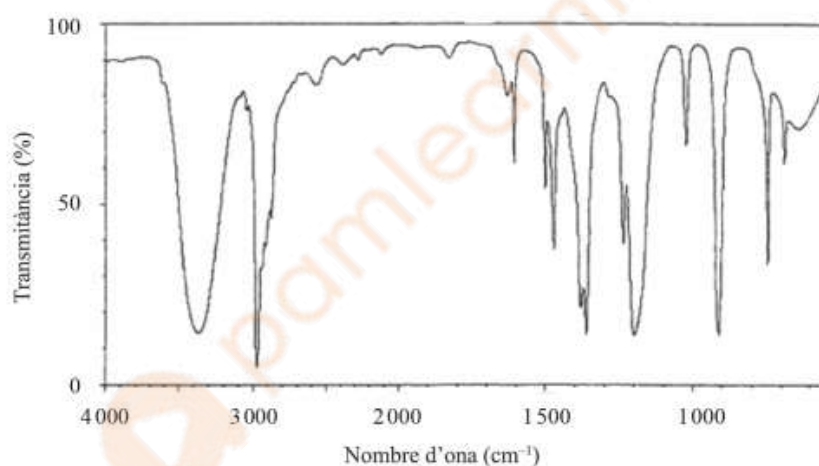


Figura 5: Espectroscopia de infrarrojos

1.2.2. Resonancia Magnética Nuclear

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al

estado de espín β . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra.

Una de los RMN más utilizados es la del protón, **RMNH**, la cual nos permite obtener información del número, naturaleza y ambiente que rodea a los hidrógenos en una molécula.

Multiplicidad de la señal: Si tiene un hidrógeno vecino a 3 enlaces de distancia, se origina la aparición de 2 picos (doblete), si tiene 2 hidrógenos vecinos, dará lugar a un triplete y, si tiene 4, cuatriplete. La regla es $n+1$ picos.

En el eje de ordenadas se representa la **intensidad relativa** de la señal recibida, la cual es proporcional al número de protones que contribuyen a la señal. En el eje de abscisas, la **el desplazamiento químico** (δ) expresado en ppm. Esta nueva magnitud hace referencia a la variación de la señal recibida, respecto a un patrón (normalmente el tetrametilsilano (TMS)), cuando la molécula está expuesta a un campo magnético externo y es irradiada con radiación electromagnética de radiofrecuencia.

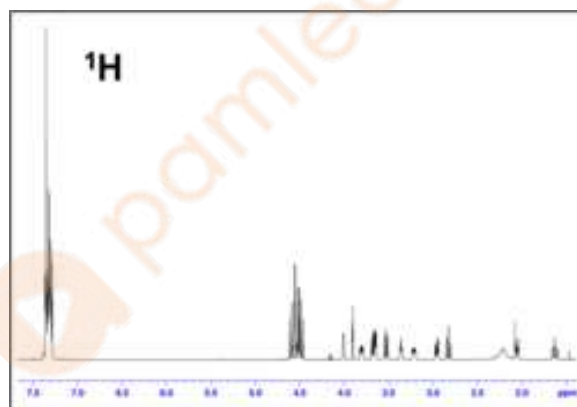


Figura 6: Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

1.2.3. Masas

Hay una interacción materia- materia. Esta técnica consiste en vaporizar la muestra y someterla a bajas presiones. Posteriormente, se bombardea con electrones, lo que provoca que se fragmente. Los fragmentos (iones) son acelerados y sometidos a un campo eléctrico, que los desviará dependiendo su relación masa/carga.

A partir de la identificación de las masas de estos fragmentos y su abundancia relativa, podremos deducir la masa molecular y la estructura del compuesto.

Los fragmentos más estables dan picos más altos. Los picos tienen valores relativos en función del más alto, con valor 100 %. A menudo el pico más alto corresponde a la masa de la molécula sin fragmentar.

En el eje de ordenadas encontramos la **abundancia relativa**, que representa la intensidad de la señal de los iones. En el eje de abscisas, la **relación masa/carga** de los fragmentos de la molécula.

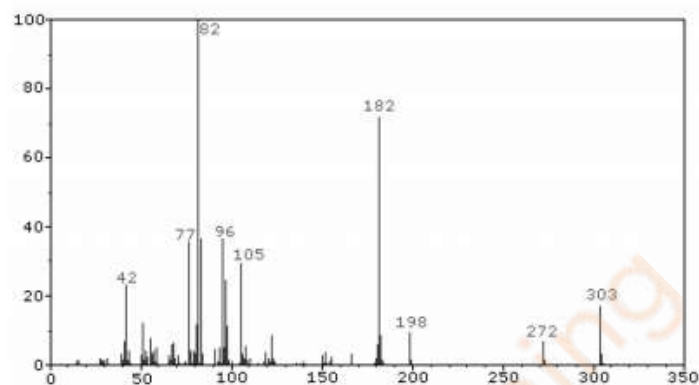


Figura 7: Espectroscopia de masas

1.3. Gases, soluciones y estequiometría

1.3.1. Leyes de los gases

1. Ley de Boyle y Mariotte

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{constante}$$

2. Ley de Charles y Gay-Lussac

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{constante}$$

3. Ley de completa de los gases

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} = \text{constante}$$

4. Ley de Avogadro

A presión y temperatura constante, el volumen de un gas es directamente proporcional a los moles de gas.

1.3.2. Leyes aplicables a mezclas de gases

En presencia de los gases A, B, C:

1. Ley (de las presiones parciales) de Dalton

$$p_t = p_A + p_B + p_C$$

$$p_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V}$$

2. Ley de Raoult

$$p_A = \frac{n_A}{n_t} \cdot p_t$$

3. Ley de difusión de Graham

$$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

1.3.3. Gases ideales

Los **gases ideales** son aquellos que no contemplan ni el volumen de las moléculas ni las fuerzas intermoleculares. No existen en la realidad. Los gases reales y los gases ideales tienen un comportamiento similar a altas temperaturas y a bajas presiones.

Ley de los gases ideales :

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

La **ecuación de Van der Waals** aplica correcciones a la ley de los gases ideales para acercarlo al valor real.

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

a, b \equiv constantes de cada gas

1.3.4. Diagramas de fases

Los **diagramas de fases** expresan gráficamente las relaciones existentes entre los tres estados (sólido, líquido, gaseoso) en función de la presión y la temperatura.

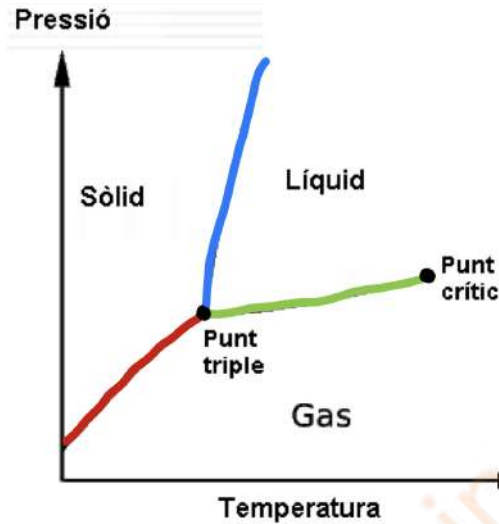


Figura 8: Diagrama de fases

■ Curvas importantes

- **Curva de sublimación/solidificación/condensación:** Línea que marca a qué temperatura se produce el cambio de estado con presiones determinadas. (Sólido-Gas, Líquido-Sólido, Líquido-Gas)

■ Puntos importantes

- **Punto triple:** Es un punto de equilibrio inestable. Son las condiciones de presión y temperatura que permiten la coexistencia de los 3 estados.
- **Punto crítico:** Es el último punto de la curva de vaporización. A partir de esa temperatura, por mucho que elevemos la presión, el vapor no licuará → fluido supercrítico.

1.4. Enlace químic

El **enlace químic** es la fuerza responsable de la unión estable entre los iones, átomos o moléculas.

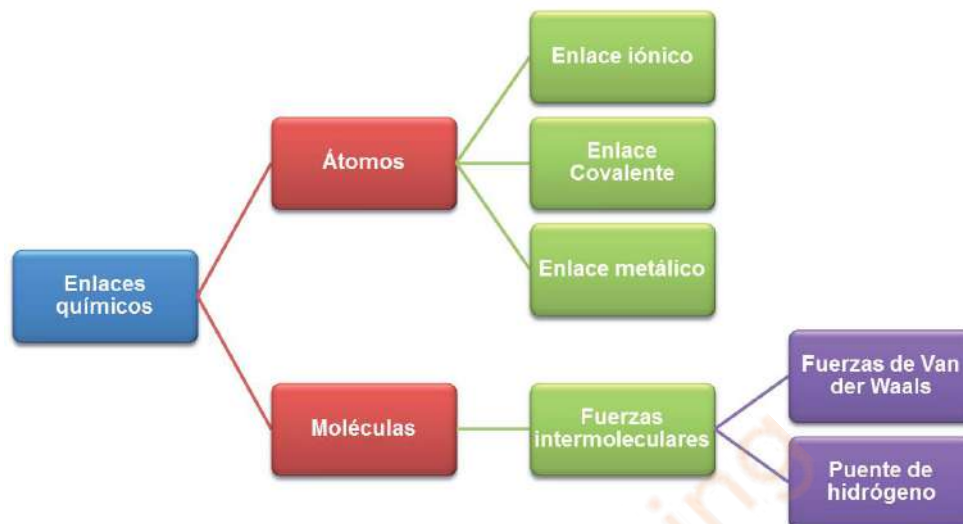


Figura 9: Esquema de los tipos de enlace químic

1.4.1. Enlace iónico

El **enlace iónico** es la unión resultante de la presencia de fuerzas electrostáticas entre iones positivos y negativos para dar lugar a la formación de una red cristalina iónica.

1.4.2. Enlace covalente

Los átomos enlazados de esa forma suelen formar moléculas.

El **enlace covalente** consiste en la unión de dos átomos que comparten uno o más pares de electrones.

Puede ser simple, doble o triple:

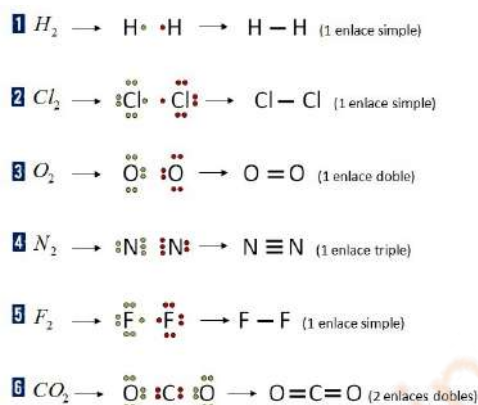


Figura 10: Enlaces covalentes mediante la estructura de Lewis

1.4.3. Enlace metálico

El **enlace metálico** es la fuerza de unión existente entre los átomos de los metales, a la cual deben su estabilidad y sus propiedades.

Según el **modelo de la nube de electrones**, lo que sucede realmente es que se generan redes cristalinas metálicas formadas por los iones del metal (átomos monopositivos). Estos electrones que han quedado libres están deslocalizados y disponen de libertad de desplazamiento a través de los huecos existentes entre los iones metálicos, constituyendo una nube de electrones que mantiene a los iones unidos.

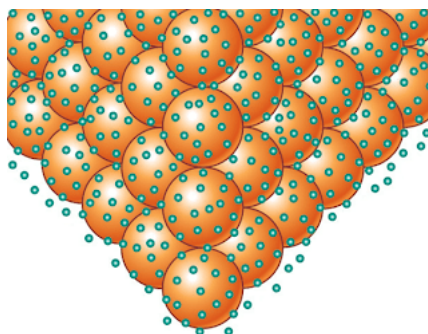


Figura 11: Representación del enlace metálico

1.4.4. Fuerzas intermoleculares

Además de las fuerzas intramoleculares de las que hemos hablado antes, también existen las intermoleculares, que definen las relaciones entre las moléculas.

Fuerzas de Van der Waals

- Fuerzas dipolo-dipolo: Se da en moléculas polares. Cuánto mayor es el momento dipolar, mayor es la fuerza atractiva.
- Fuerzas dipolo inducido/ dipolo instantáneo: Se da en moléculas apolares. A pesar de las moléculas ser apolares, en determinado momento, puede haber un ligero desplazamiento de la carga, lo que provoca la existencia de un dipolo, aunque únicamente sea de manera instantánea.

Enlace de hidrógeno: Son un tipo especial de la interacción dipolo-dipolo que tiene lugar entre un átomo de hidrógeno que forma un enlace covalente muy polarizado y un átomo de dimensiones muy pequeñas y muy electronegativo. Normalmente serán el nitrógeno, oxígeno o flúor. Es un tipo de fuerza muy débil comparada con el resto de tipos.

2. Termodinámica y cinética química

2.1. Cinética

2.1.1. La velocidad de reacción

La **velocidad de reacción** representa la rapidez con la que tiene lugar la transformación química de unas sustancias, los reactivos, en otras sustancias, los productos. Sus unidades son $\frac{\text{mol}\cdot\text{L}}{\text{s}}$.

La **velocidad media** de una reacción representa se mide a partir de la disminución de la concentración de un reactivo o del aumento de concentración de un producto en un intervalo de tiempo.

La **velocidad instantánea** se expresa mediante la derivada de la concentración respecto el tiempo de un reactivo o de un producto, dividida entre su correspondiente coeficiente estequiométrico y convertida en una cantidad positiva.

La velocidad de una reacción del tipo:



se expresa:

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

siendo:

- $[A] \equiv$ concentración de A en $\text{mol} \cdot \text{L}$.
- α y $\beta \equiv$ órdenes parciales de reacción ($\alpha + \beta =$ orden total de reacción).
- $k \equiv$ constante de la velocidad (únicamente depende de la temperatura).

2.1.2. Teoría de las reacciones químicas

Teoría de las colisiones: Esta teoría dice que para que se produzca una reacción química, las partículas de los reactivos deben chocar o colisionar entre ellas. Es necesario que estos choques sean eficaces: que las moléculas dispongan de la energía cinética suficiente y que colisionen con la orientación adecuada.

Teoría del complejo activado: Según esta teoría, cuando las moléculas de los reactivos se aproximan, experimentan una deformación que, en el choque, origina un estado intermedio de alta energía y corta duración: el **complejo activado**. El complejo activado puede originar productos o bien, volver a producir los reactivos iniciales. Sólo aquellas moléculas con suficiente energía, superior a la **energía de activación**, podrán participar en la reacción y convertirse en productos.

La **energía de activación** es la energía adicional que tienen que absorber las moléculas de los reactivos para que, en colisionar, lleguen a formar el complejo activado.

2.1.3. Factores que influyen

- **La concentración de los reactivos:** En aumentar la concentración de los reactivos, incrementamos la probabilidad de colisiones eficaces, lo que aumenta la velocidad.
- **La temperatura:** En aumentar la temperatura, aumentamos la velocidad (energía cinética). Por lo que más partículas tendrán energía suficiente (mayor o igual a la de activación) para reaccionar.
- **El estado físico de los reactivos:** Cuanto mayor es la superficie de contacto entre partículas, más rápido transcurrirá la reacción.
- **La naturaleza química de los reactivos:** Aquellas moléculas con más enlaces y más fuertes, tendrán una energía de activación mayor, cosa que hará que la reacción sea más lenta.
- **La energía de activación:** Depende de dos factores:
 - La naturaleza de los reactivos : cada sustancia tiene una energía de activación distinta.
 - La influencia de los catalizadores : proporcionan un mecanismo alternativo de reacción: pasa por otro estado de transición que hace que la energía de activación sea menor y, por lo tanto, la velocidad de reacción aumente.

2.2. Termodinámica

■ Tipos de reacción

- Endotérmica: La reacción absorbe energía para poder llevarse a cabo
- Exotérmica: La reacción desprende energía para poder llevarse a cabo

■ Conceptos

- Sistema: Aquello que ponemos en estudio.
 - Abierto: Existe un intercambio de materia y energía con el entorno. Presión atmosférica.
 - Cerrado: No hay intercambio de materia, sí puede haberlo de energía. Volumen constante.
 - Aislado: No hay intercambio ni de materia ni de energía. Calorímetro. No existen en la realidad.
- Entorno: Todo aquello que rodea el sistema.
- La energía liberada en una reacción química puede dar tanto energía como trabajo.

2.2.1. Principios de la termodinámica

Primer principio: Principio de la conservación de la energía: La energía ni se crea ni se destruye, se transforma.

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = -P \Delta V$$

Segundo principio de la termodinámica: Todos los sistemas tienden a tener el mayor desorden posible.

2.2.2. Según tipo de sistema:

Recipiente cerrado: Volumen constante $\rightarrow \Delta V=0 \rightarrow W= -P \Delta V \rightarrow W=0$

$$\Delta U = Q_v$$

Recipiente abierto: Presión constante $\rightarrow \Delta P=0$

$$Q_p = \Delta U - W = \Delta U - (-P \Delta V) = \Delta (U+PV) = \Delta U + \Delta P U + \Delta U P$$

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V = \Delta H$$

2.2.3. Relación entre ΔH y ΔU

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

2.2.4. Entalpía

Entalpía estándar de una reacción: la energía emitida en forma de calor que acompaña a una reacción química.

$$\Delta H_{reacción} = \sum \Delta H_{formación \text{ productos}} - \sum \Delta H_{formación \text{ reactivos}}$$

Entalpía estándar de formación de una sustancia: la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de sustancia (compuesto) en condiciones estándar a partir de sus elementos en este estado. Estas entalpías se encuentran tabuladas y se miden en $\frac{KJ}{mol}$. Entalpía de formación de una sustancia simple = 0J.

Entalpías de enlace: energía que hay que suministrar para romper un mol de enlaces. Si rompemos enlaces, se desprende energía, en caso contrario, se necesita.

$$\Delta H_{reacción} = \sum \Delta H_{enlaces \text{ rotos (reactivos)}} - \sum \Delta H_{enlaces \text{ formados (productos)}}$$

Es un método aproximado a partir de las energías medias de enlace.

Ley de Hess: La variación de entalpía solo depende del estado inicial y final. No depende del proceso. Nos permite saber la entalpía tanto de formación como de reacción a partir de otras reacciones.

Formación de compuestos iónicos: Ciclo de Born Haber: Sirve para calcular la energía reticular. Es un camino alternativo para encontrar las entalpías de reacción y de formación.

La $\Delta H_{reticular}$ de un compuesto iónico es la variación de entalpía de formación de un mol de un compuesto iónico a partir de los iones gaseosos en condiciones estándar.

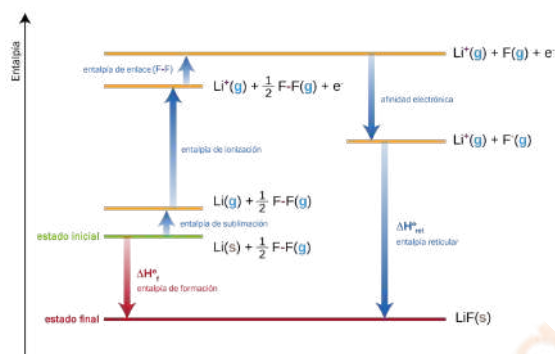


Figura 12: Ciclo de Born-Haber

2.2.5. Entropía

La **entropía (S)** es una función de estado que mide el grado de desorden de los sistemas. En caso de que $\Delta S > 0$, el grado de desorden aumenta, y viceversa. La entropía de sustancias simples NO es 0.

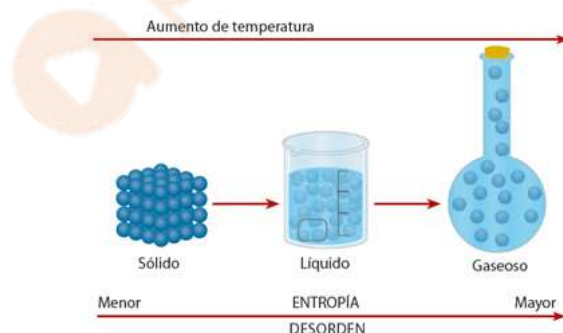


Figura 13: Variación de entropía según estado de la sustancia

Por lo tanto si los moles de gas disminuyen en pasar de reactivos a productos, la entropía aumentará.

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{universo} > 0$$

$$\Delta S_{reacción} = \sum \Delta S_{productos} - \sum \Delta S_{reactivos}$$

2.2.6. Energía libre de Gibbs

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

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{formación productos}} - \sum \Delta G_{\text{formación reactivos}}$$

- Si $\Delta G > 0$: la reacción NO será espontánea.
- Si $\Delta G < 0$: la reacción será espontánea: será favorable termodinámicamente.
- Si $\Delta G = 0$: Equilibrio químico.

Espontaneidad dependiendo de ΔH y ΔS :

- Si ΔH y ΔS tienen el mismo signo $\rightarrow \Delta G$ dependerá de la temperatura.
- Si ΔH y ΔS no tienen el mismo signo $\rightarrow \Delta G$ no dependerá de la temperatura. La reacción será espontánea o no será espontánea para cualquier temperatura.

2.2.7. Capacidad calorífica específica y capacidad calorífica molar

La **capacidad calorífica específica** es el calor necesario para aumentar en un grado la temperatura de un kilogramo de una sustancia a presión atmosférica.

La **capacidad calorífica molar** es el calor necesario para aumentar en un grado la temperatura de un mol de una sustancia a presión atmosférica.

2.3. Equilibrio químico

Se da cuando $\Delta G=0$ y se trata de reacciones reversibles.

2.3.1. Trabajando con concentraciones

En una reacción del tipo:



la constante de equilibrio de concentraciones se expresa:

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

siendo:

- $[A],[B],[C],[D] \equiv$ concentración de las sustancias en equilibrio en $mol \cdot L$.
- $a,b,c,d \equiv$ los coeficientes estequiométricos de cada sustancia

La **constante de equilibrio** (K_c) depende fundamentalmente de la temperatura.

El **cociente de reacción** (Q_c) se calcula exactamente igual que K_c pero con las concentraciones indicadas.

En caso de que Q_c sea igual a K_c , la reacción estará en **equilibrio**.

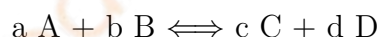
En caso de que Q_c sea mayor a K_c , la reacción evolucionara hacia la formación de **reactivos**.

En caso de que Q_c sea menor a K_c , la reacción evolucionara hacia la formación de **productos**.

Atención: Tanto para el cálculo de la K_c como del Q_c , solo tendremos en cuenta las sustancias en estado gaseoso.

2.3.2. Trabajando con presiones

En una reacción del tipo:



la constante de equilibrio de presiones se expresa:

$$K_p = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b}$$

siendo:

- $P_A,P_B,P_C,P_D \equiv$ presión parcial de las sustancias en equilibrio
- $a,b,c,d \equiv$ los coeficientes estequiométricos de cada sustancia

La **constante de equilibrio** (K_p) depende fundamentalmente de la temperatura.

El **cociente de reacción** (Q_p) se calcula exactamente igual que K_c pero con las concentraciones indicadas.

En caso de que Q_p sea igual a K_p , la reacción estará en **equilibrio**.

En caso de que Q_p sea mayor a K_c , la reacción evolucionara hacia la formación de **reactivos**.

En caso de que Q_p sea menor a K_c , la reacción evolucionara hacia la formación de **productos**.

Atención: Tanto para el cálculo de la K_p como del Q_p , solo tendremos en cuenta las sustancias en estado gaseoso.

2.3.3. Relación entre K_c y K_p

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

Por lo tanto si $\Delta n=0 \rightarrow K_c=K_p$

Atención: En el Δn , solo tenemos en cuenta los moles de gas.

2.3.4. Principio de Le Châtelier

Establece que, si un sistema en equilibrio se somete a un cambio de condiciones, éste se desplazará hacia una nueva posición a fin de contrarrestar el efecto que lo perturbó y recuperar el estado de equilibrio.

2.3.5. Factores que afectan al equilibrio

Concentraciones: En aumentar los concentración de reactivos o productos, el equilibrio se desplazará hacia el otro lado. En otras palabras, si aumentamos la concentración de un reactivo, el equilibrio se desplazará hacia la formación de productos.

Presión: En aumentar la presión, el equilibrio se desplazará hacia donde menos moles en estado gaseoso haya.

Temperatura: La ΔH indicada por el enunciado siempre es hacia la formación de productos y $-\Delta H$ en sentido contrario. En aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia el sentido endotérmico de la reacción ($\Delta H > 0$).

Catalizador/Substancias inertes: Los catalizadores actúan en los dos sentidos de la reacción, por lo tanto, nunca desplaza el equilibrio, únicamente altera la velocidad.

3. Reacciones químicas

3.1. Reacciones de transferencia de protones

3.1.1. Par ácido-base

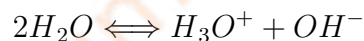
Según la teoría de **Brönsted-Lowry**:

- **Ácido:** Toda especie química, molecular o iónica capaz de ceder un ion H^+ , es decir, un protón, a otra sustancia.
- **Base:** Toda especie química, molecular o iónica capaz de recibir un ion H^+ de otra sustancia.

Tanto los ácidos como las bases, pueden ser fuertes (totalmente ionizados) o débiles (parcialmente ionizados). Si un ácido es fuerte, su base conjugada será débil, y al revés.

3.1.2. Autoionización del agua

El agua es una sustancia anfótera, por lo que puede reaccionar indistintamente con un ácido o con una base.



$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

El **pH** es una operación matemática que nos ayuda a determinar la acidez de un ácido. Cuanto mayor es el pH, más básica será la sustancia. De pH 0 a pH 7 consideramos una sustancia ácida. En pH 7, es neutra. De pH 7 a pH 14, la sustancia es básica.

- $pH = \log([H_3O^+])$
- $pOH = -\log([OH^-])$
- $14 = pH + pOH$

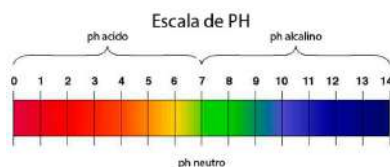
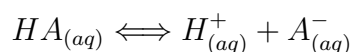


Figura 14: Escala de pH

3.1.3. Constante de acidez K_a y de basicidad K_b

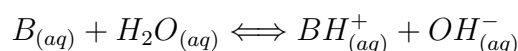
En una reacción de un ácido débil del tipo:



La constante de acidez K_a se expresa:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

En una reacción de un base débil del tipo:



La constante de basicidad K_b se expresa:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

En el caso de los pares ácido-base conjugados, el producto de sus K_a y K_b darán como resultado K_w

3.1.4. La hidrólisis de las sales

Las sales pueden ser tanto ácidas como básicas.

Los pasos a seguir para encontrar el pH de una sal son los siguientes:

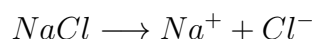
1. Ionizamos la sal
2. Reaccionamos cada uno de los iones con agua

Solo aquellos iones provenientes de una base/ácido débiles, serán capaces de experimentar hidrólisis.

Consideraremos las sales provenientes de:

- Un ácido fuerte y una base fuerte

1.



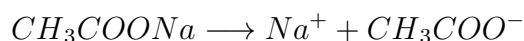
2.



3. Como ninguno de los dos iones experimenta hidrólisis, ya que provienen de ácidos muy fuertes, $\text{pH}=7$.

■ Un ácido débil y una base fuerte

1.



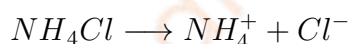
2.



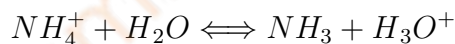
3. Encontrando la concentración de OH^- en equilibrio, conseguiremos encontrar el valor del pH.

■ Un ácido fuerte y una base débil

1.



2.



3. Encontrando la concentración de H_3O^+ en equilibrio, conseguiremos encontrar el valor del pH.

3.1.5. Mezclas ácido-base

Pasos a seguir:

1. Escribir y ajustar la reacción: obtendremos una sal y agua

2. Mirar si sobra algún reactivo

a) Si sobra ácido, encontrar la nueva concentración y determinar el pH

b) Si sobra base, encontrar la nueva concentración y determinar el pH

c) Si no sobra ni ácido ni base, punto de equivalencia de una valoración ácido-base.

El pH viene determinado por la hidrólisis de la sal correspondiente, de la cual tendremos que encontrar su concentración.

3.1.6. Soluciones tampón o amortiguadoras

Una **solución tampón o amortiguadora** es aquella compuesta por una mezcla de un ácido débil con su base conjugada. Su principal característica es que nos permite regular el pH, ya que mantiene estable el pH de una disolución ante la adición de cierta cantidad de ácido o base fuerte.

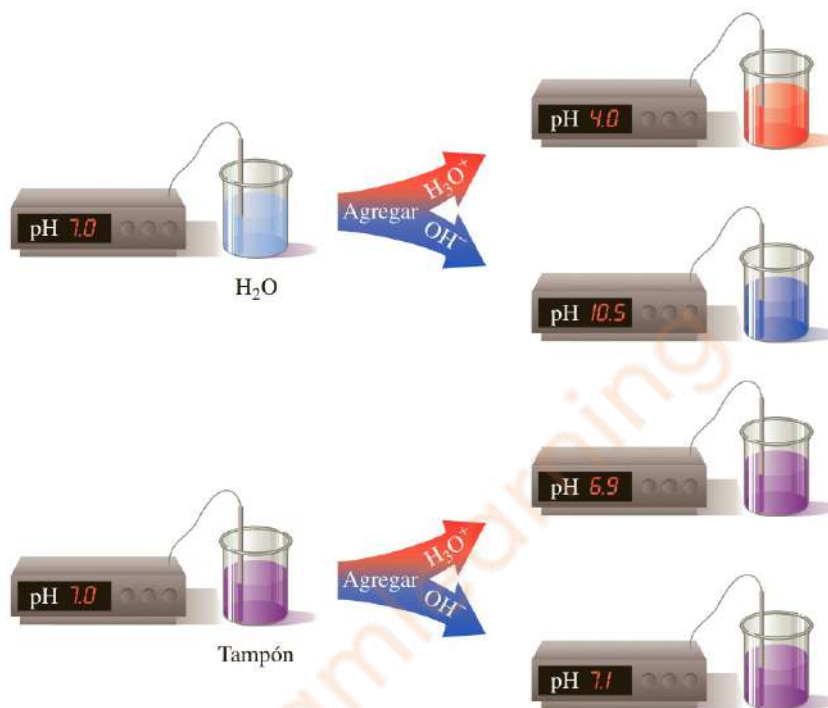


Figura 15: Ilustración de una solución tampón

3.2. Reacciones de transferencia de electrones

Son las llamadas reacciones REDOX (oxidación-reducción).

3.2.1. Reacciones de oxidación-reducción

El **numero de oxidación** de una sustancia se define como la suma de cargas positivas y negativas de un átomo.

Algunos números de oxidación:

- Sustancias simples: 0
- Hidrógeno: +1

- Fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros: -1
- Sulfuros, peróxidos: -2

Tendremos una reacción REDOX cuando elementos que cuando pasan de reactivos a productos varían de número de oxidación o de electrones. Para que un elemento gane electrones, otro tiene que perderlos.

Por ejemplo:

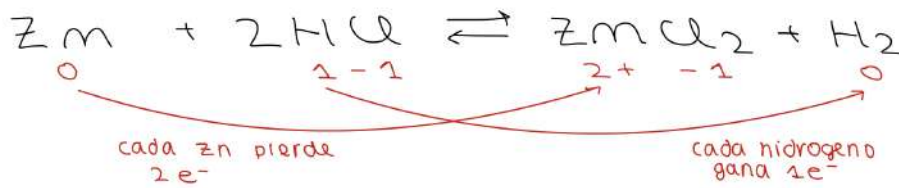


Figura 16: Ejemplo reacción REDOX

Conceptos:

- **Oxidación:** Proceso por el cual se pierden electrones.
- **Reducción:** Proceso por el cual se ganan electrones.
- **Oxidante:** Elemento que provoca una oxidación y, por lo tanto, se reduce.
- **Reductor:** Elemento que provoca una reducción y, por lo tanto, se oxida.

Nuestro objetivo será ajustar las reacciones para que tanto reactivos como productos tengan el mismo número de oxidación.

3.2.2. Ajustar reacción en medio ácido

1. Identificar que elemento se oxida y cuál se reduce.
2. Separar las dos semireacciones: oxidación y reducción.
3. Ajustar estas reacciones por separado, sumando o restando tantos electrones como sean necesarios.
4. Ajustamos los oxígenos (en la otra parte de la semireacción, donde no hay exceso de oxígenos) añadiendo tantas aguas como oxígenos haya que compensar y ajustamos los hidrógenos (al otro lado) añadiendo protones.

5. Buscamos el mínimo común múltiplo entre los electrones de las semireacciones y reducimos el sistema de manera que no nos queden electrones en la ecuación de reacción.

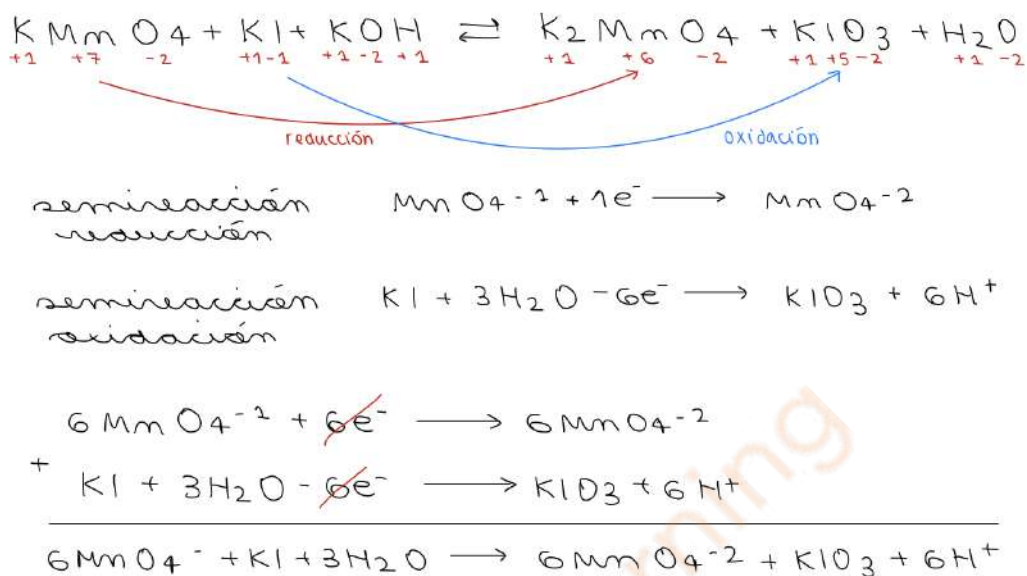


Figura 17: Reacción REDOX ajustada en medio ácido

3.2.3. Ajustar reacción en medio básico

1. Identificar que elemento se oxida y cuál se reduce.
2. Separar las dos semireacciones: oxidación y reducción.
3. Ajustar estas reacciones por separado, sumando o restando tantos electrones como sean necesarios.
4. Ajustamos los oxígenos (en la parte de la semireacción donde no hay exceso de oxígenos) con hidróxidos, añadiremos el doble de hidróxidos que oxígenos hay que compensar. Así, después, podremos ajustar los hidrógenos con aguas.
5. Buscamos el mínimo común múltiplo entre los electrones de las semireacciones y reducimos el sistema de manera que no nos queden electrones en la ecuación de reacción.

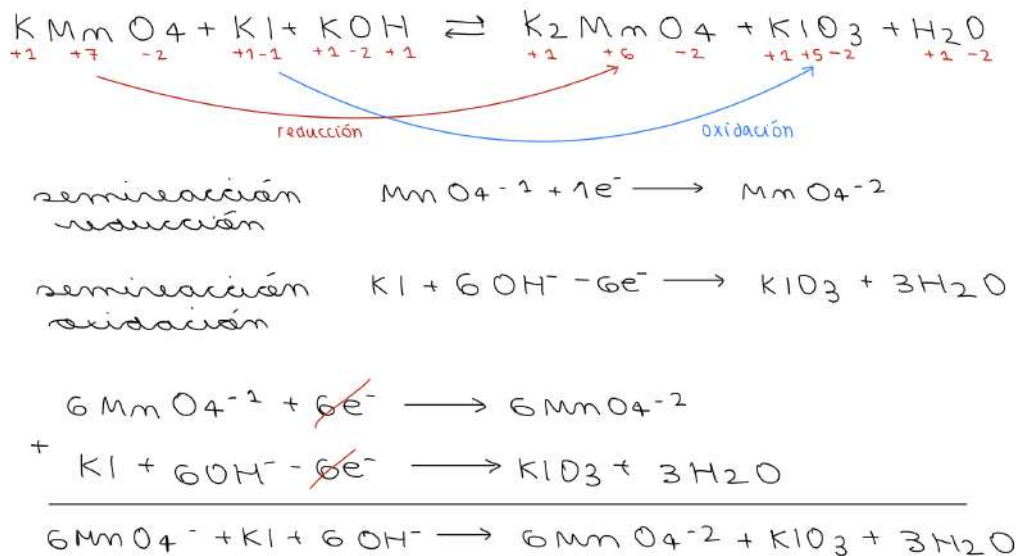


Figura 18: Reacció REDOX ajustada en mitjà bàsic

3.2.4. Espontaneïtat

Recordad que una reacció serà espontànea si se comple que $\Delta G < 0$

$$\Delta G = -nFE$$

Siendo F la constante de Faraday, con valor $F = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$

$$E = f.e.m = E_{\text{cátodo(reducció)}} - E_{\text{ánodo(oxidació)}}$$

3.2.5. Piles

Es un proceso REDOX espontáneo (genera energía). Se reduce aquel elemento que tiene el potencial mayor.

En las pilas:

- cátodo \rightarrow reducció \rightarrow polo positiu
- ánodo \rightarrow oxidació \rightarrow polo negatiu

3.3. Reacciones de precipitación

3.3.1. Solubilidad de los compuestos iónicos

La **solubilidad** de un soluto en un disolvente determinado y a una temperatura determinada es la concentración de soluto en una solución saturada.

Según la cantidad de soluto, distinguimos tres tipos de solución:

- Una **solución saturada** es aquella en la cual los iones disueltos están en equilibrio químico con el soluto no disuelto. Es decir, son aquellas soluciones que contiene la máxima cantidad posible de un soluto a una temperatura determinada.
- Una **solución sobresaturada** es aquella que contiene una cantidad de soluto mayor que la que le corresponde a la solución saturada. Este tipo de soluciones no son estables.
- Una **solución sobresaturada** es aquella que contiene una cantidad de soluto menor que la que le corresponde a la solución saturada.

3.3.2. Producto de solubilidad K_s

En una reacción del tipo:



el producto de solubilidad se expresa:

$$K_s = [B]^b \cdot [C]^c$$

En muchas ocasiones, nos proporcionaran la constante de solubilidad y nos pedirán la concentración de los compuestos para que precipite. En caso, substituiremos las concentraciones por s multiplicada por el coeficiente estequiométrico correspondiente. Siguiendo la siguiente formula:

$$K_s = (b \cdot s)^b \cdot (c \cdot s)^c$$

Atención: Solamente contemplamos las sustancias solubles, en estado acuoso.

Atención: Se deben leer detenidamente los enunciados, ya que a veces los volúmenes son aditivos.

Exactamente igual que en el caso del equilibrio químico, también existe un cociente de solubilidad (Q_s) que se calcula exactamente igual que K_s .

En caso de que Q_s sea igual que K_s , la solución estará saturada y estará en **equilibrio**.

En caso de que Q_s sea mayor que K_s , la solución estará sobresaturada y **precipitará**.

En caso de que Q_s sea menor que K_s , la solución estará insaturada y **no habrá precipitación**.

3.3.3. Efecto del ion común

El **efecto de adición de un ion común** al equilibrio de solubilidad de un compuesto provoca la disminución de su solubilidad y la precipitación de este compuesto.

Además hay que tener en cuenta el Principio de Le Châtelier, ya que al añadir más cantidad de uno de los iones en estado acuoso, aumentará su concentración y el sistema evolucionará hacia la formación de precipitado.

3.3.4. Precipitación fraccionada

En algunos ejercicios encontraremos varios iones en disolución y ambos podrán formar precipitado con el mismo ion. Por ejemplo: encontramos los iones Cl^- y CrO_4^{2-} en disolución y mediante la reacción de estos con el ion Ag^+ forman los precipitados AgCl y Ag_2CrO_4 respectivamente.

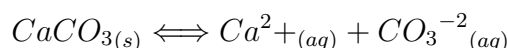
La pregunta normalmente será que descubramos que precipitado aparecerá primero. Simplemente habrá que buscar qué precipitado requerirá una menor concentración del ion añadido, en este caso Ag^+ .

Si nos piden valor residual del ion que precipita primero en empezar a precipitar el segundo: sustituimos la concentración necesaria para que empiece a precipitar el segundo en la K_s del primero.

3.3.5. Disolución de precipitados

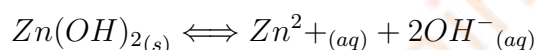
Añadiendo un ácido fuerte: Comúnmente utilizado cuando tengamos hidróxidos o sales.

Partiremos de un ejemplo:



Siguiendo el Principio de Le Châtelier, el sistema evolucionará para gastar aquello que hemos añadido. Como queremos que la reacción evolucione hacia la formación de productos, disminuirémos la concentración de los iones acuosos. ¿Cómo? Añadiendo un ácido fuerte, por ejemplo el H_3O . En este ejemplo, el ácido reacciona con el ion carbonato y forma ácido carbónico, reduciendo así la concentración de ion carbonato.

Otro ejemplo:

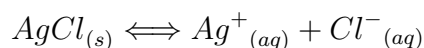


En este caso, al añadir el ácido H_3O , este reacciona con el ion hidróxido, generando agua, la cuál cosa reduce la concentración de los productos.

Temperatura: Siguiendo el previamente explicado Principio de Le Châtelier. Si subimos la temperatura y la reacción es endotérmica, evolucionará hacia la formación de productos (favorecerá la disolución del precipitado).

Añadiendo un ligando: El ligando reaccionará con el ion metálico formando un complejo muy estable y desplazando la reacción de solubilidad hacia la formación de productos (favoreciendo la disolución del precipitado). Estos ligandos suelen ser moléculas de H_2O , NH_3 , etc.

Solamente hay que conocer una reacción en la que participan los ligandos:



Añadimos el ligando NH_3 :

