

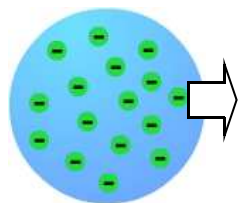
# QUÍMICA

## Temario

### Selectividad 2018

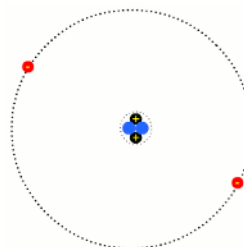


# Tema 1. Modelos Atómicos



## Primer modelo de átomo compuesto (Thomson, 1897)

Los electrones, diminutas partículas con carga eléctrica negativa, están incrustadas en una nube de carga positiva de forma similar a las pasas en un pastel (modelo de "pastel de pasas").



## Modelo de átomo planetario (Rutherford, 1911)

El análisis de los resultados obtenidos con su famoso experimento (1911) lleva a Rutherford a **proponer la existencia de un núcleo** (muy pequeño en relación con el volumen total del átomo) en el que se concentra la práctica totalidad de la masa del átomo y cuya carga positiva compensará la negativa de los electrones corticales que giran alrededor del núcleo de forma análoga a como los planetas orbitan alrededor del Sol (modelo planetario).

El modelo de átomo planetario propuesto por Rutherford mostró pronto algunos inconvenientes teóricos que lo hacían inviable:

- **Contradecía la teoría electromagnética de Maxwell.** Según esta teoría una carga eléctrica acelerada debería de emitir ondas electromagnéticas.
- **No daba una explicación satisfactoria a los espectros atómicos**, ya que estos deberían de ser continuos, pues al existir órbitas de cualquier radio (y energía) todos los saltos son posibles. La experiencia, por el contrario, mostraba que los espectros de los átomos son discontinuos. Constan de rayas de diversos colores sobre un fondo negro.



Niels Bohr (1885-1962)

## Niels Bohr propone en 1913 un nuevo modelo atómico sustentado en tres postulados:

1. **Cualquiera que sea la órbita descrita por un electrón, éste no emite energía.** Las órbitas son consideradas como **estados estacionarios de energía**.
2. **No todas las órbitas son posibles.** Únicamente pueden existir aquellas órbitas para las cuales el momento angular del electrón sea un múltiplo entero de  $h/2\pi = \hbar$ :

$$m v r = n \frac{h}{2\pi}$$

El número, **n**, que determina las órbitas posibles, se denomina **número cuántico principal**. Las órbitas que se correspondan con valores no enteros del número cuántico principal, **no existen**.

3. **La energía liberada al caer un electrón desde una órbita superior, de energía  $E_2$ , a otra inferior, de energía  $E_1$ , se emite en forma un cuanto de luz (fotón). La frecuencia ( $f$ ) del cuanto viene dada por:**

$$E_2 - E_1 = h f$$

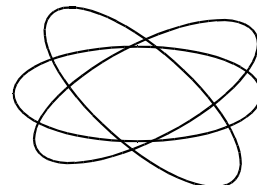
- **El primer postulado iba en contra de la teoría electromagnética de Maxwell.**
- **El segundo postulado era aún más sorprendente.** En física clásica era inaceptable suponer que el electrón no pudiera orbitar a determinadas distancias del núcleo, o que no pudiera tener determinados valores de energía.
- **El tercer postulado afirmaba que la luz se emitía en forma de pequeños paquetes o cuantos**, lo cual no dejaba de sorprender en una época en la que la idea de que la luz era una onda estaba firmemente arraigada.

**Sommerfeld (en 1916)** perfeccionó el átomo de Bohr considerando que si el electrón está sometido a una fuerza inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, **debería de describir una elipse**, no una *circunferencia*.

El **número cuántico principal**, **n**, fija el valor del semieje mayor. ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ )

El **número cuántico secundario**, **l**, fija el valor del semieje menor. ( $l = 0 \dots n-1$ )

El **número cuántico magnético**, **ml**, fija la orientación. ( $ml = -l \dots 0 \dots +l$ )



Si consideramos al electrón como una partícula, a la energía de la órbita hemos de sumar una energía propia del electrón. Esta energía está también cuantizada y es función de un cuarto número cuántico, **ms**, llamado **"número cuántico de spin"**.

**En resumen, la energía de un electrón situado en una órbita es función de cuatro números cuánticos: tres que fijan el valor de la energía de la órbita considerada:  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ , y el número cuántico de spin,  $m_s$ , que cuantiza la energía propia del electrón:**

$$E_{\text{Electrón}} = f(n, l, m_l, m_s)$$

### Principio de Exclusión de Pauli

**No pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales**

### Principio de Máxima Multiplicidad (Regla de Hund)

**electrones tienden a situarse en ellos con idéntico spin.**

## Tema 1. Modelos Atómicos

Los tres fenómenos que propiciaron la formulación de la Física Cuántica fueron:

- El espectro de emisión del cuerpo negro.
- El efecto fotoeléctrico.
- Los espectros de los gases.

La explicación implicaba la aceptación de que la energía se absorbe y emite en forma de pequeños paquetes o "cuantos" de energía. El valor del cuanto de energía, depende de la frecuencia de la radiación ( $E = h f$ ).



Louis De Broglie  
(1892 - 1987)

**Louis De Broglie** (entre los años 1923-1925) **propuso extender la dualidad onda-partícula a toda la materia**, desarrollando la teoría que describe las **ondas de materia**.

**Toda partícula en movimiento lleva asociada una onda, tal que su longitud de onda viene dada por:**

$$p \lambda = h ; m v = \frac{h}{\lambda}$$

**La materia tiene, por tanto, naturaleza dual.** Puede comportarse como onda o como partícula



Erwin Schrödinger

**E. Schrödinger**, desarrollando la teoría de De Broglie, **considera al electrón como una onda e intenta obtener la correspondiente ecuación.**

En 1925 propone la llamada **ecuación de onda para un electrón** que describe su comportamiento en el átomo de hidrógeno:

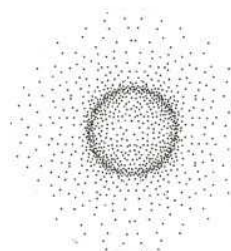
$$\nabla^2 \psi + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

La resolución de la ecuación de onda permite obtener la llamada **función de onda para el electrón,  $\psi$ , u orbital atómico**, y su energía, E.

La función de onda lleva asociados unos **números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$**  los cuales han de tener determinados valores para que la solución obtenida sea válida. **La energía del electrón no puede tomar valores cualesquiera**, sólo los correspondientes a los valores permitidos de los números cuánticos. **La energía del electrón en el átomo está cuantizada.**

En el tratamiento de Schrödinger, los números cuánticos surgen de forma espontánea como consecuencia de las condiciones impuestas a un electrón ligado al núcleo, **la cuantización de la energía surge de la propia teoría, no se impone.**

El desarrollo de Schrödinger dio lugar a una de las ramas de la Física Cuántica, **la Mecánica Ondulatoria.**



**Max Born (1872-1970)** propuso una interpretación que permite la conciliación de la mecánica de Heisenberg y la teoría ondulatoria de Schrödinger.

Según Born **el cuadrado de la función de onda de Schrödinger da la probabilidad de encontrar al electrón en un punto del espacio en un momento dado.**

**No es posible hablar de órbitas, pero sí de regiones del espacio en las que existe una gran probabilidad de encontrar al electrón.**

**Werner Heisenberg** desarrolló la otra rama de la Física Cuántica, conocida como **Mecánica de Matrices.**

Las conclusiones más sorprendentes que se extraen de la Mecánica de Matrices surgen cuando se analiza el proceso de medida:

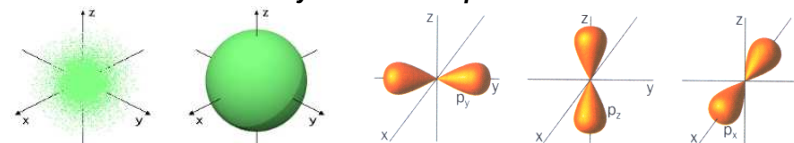
- **No es posible determinar, en general, con absoluta certidumbre el resultado de una medida. O lo que es lo mismo, sólo es posible determinar la probabilidad de que la medida dé un valor dado.**
- **El hecho de medir origina una alteración drástica del propio sistema que se mide.**

En 1927 enuncia el llamado **Principio de Incertidumbre** o **Principio de Indeterminación** surgido como un consecuencia del desarrollo de su teoría:

**"Existen ciertos pares de magnitudes físicas (aquellas cuyo producto tenga las mismas dimensiones que  $h$ ) que no pueden ser medidas de forma simultánea con total exactitud, ya que debe cumplirse que el producto de la indeterminación de las medidas debe ser igual o mayor que  $h / 4 \pi$**

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4 \pi} = \frac{\hbar}{2}$$

**El Principio de Incertidumbre echa por tierra la vieja imagen del átomo planetario. No nos podemos imaginar al electrón girando alrededor del núcleo siguiendo una trayectoria definida, ya que la observación de dicha trayectoria no es posible.**

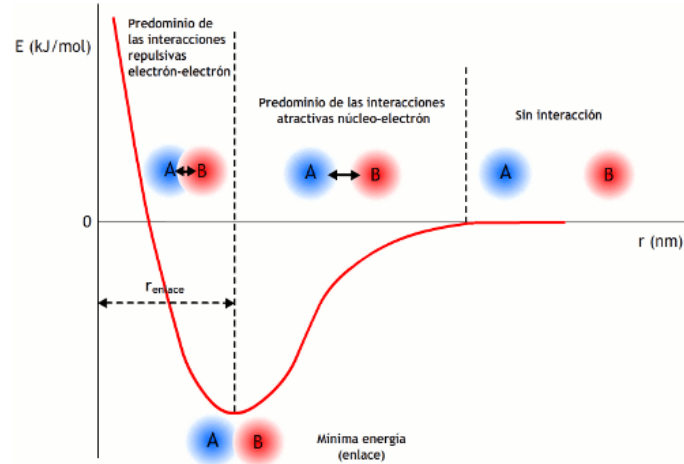


Una manera de dar sentido físico a los orbitales atómicos consiste en calcular la distribución de probabilidad de encontrar el electrón alrededor del núcleo y trazar una superficie tal que en su interior exista una gran probabilidad de encontrar al electrón (pongamos un 90%). Obtendremos de esta forma una representación muy útil de "la forma" de los orbitales.



Werner Heisenberg

## Tema 2. Enlace Químico



A medida que se acercan A y B las interacciones atractivas entre los núcleos y electrones son predominantes. **La energía del sistema disminuye, ganando en estabilidad**, y tienden a acercarse uno a otro, pero a partir de determinada distancia las interacciones repulsivas entre los electrones (también entre los núcleos) se vuelven más importantes, con lo cual **se produce un aumento de la energía del sistema, lo que le hace perder estabilidad** y tienden a separarse.

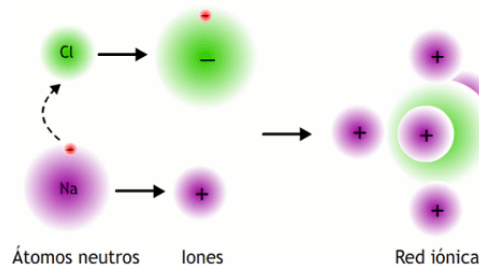
**El mínimo de energía se corresponderá, por tanto, con la agrupación más estable entre A y B. Se dice entonces que existe enlace entre A y B. La distancia correspondiente se denomina distancia de enlace.**

**ENLACE IÓNICO**

**El proceso fundamental es la transferencia de electrones entre los átomos**, formándose iones de distinto signo que se atraen.

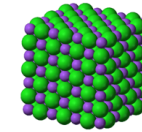
**Este enlace tendrá lugar entre átomos con electronegatividad muy distinta: entre metales y no metales.**

**En los compuestos iónicos no se puede hablar de moléculas individuales**, sino de grandes agregados.



Tipos de sólidos

**Sólidos iónicos.** Las unidades estructurales básicas de estos compuestos son iones (aniones y cationes) unidos mediante enlaces iónicos.



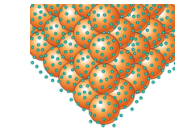
Cristal de NaCl (sólido iónico)  
Iones  $\text{Cl}^-$  : esferas verdes) .  
Iones  $\text{Na}^+$  : esferas moradas

**Sólidos de red covalente (sólidos covalentes).** Las unidades estructurales son átomos neutros que se unen entre si mediante enlaces covalentes formando una estructura tridimensional o red.



Diamante (sólido covalente)  
Átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes formando una **red**

**Sólidos metálicos.** Las unidades estructurales son iones positivos de metales entre los que se sitúan electrones prácticamente libres formando una especie de "gas o nube electrónica".



Sólido metálico  
Aniones metálicos (esferas) y nube electrónica (puntos)

**Sólidos moleculares.** Las unidades básicas son moléculas, pero existen fuerzas entre ellas (fuerzas de no enlace o intermoleculares) suficientes para unir (aunque débilmente) a las moléculas formando una estructura típica de sólidos.



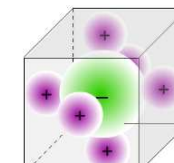
Vapores de yodo (sólido molecular)

NaCl. Estructura cúbica centrada en las caras. I.C. = 6

Los compuestos iónicos tienen las siguientes propiedades:

- **Son sólidos cristalinos**
- **Poseen puntos de fusión y ebullición elevados**
- **Son duros**
- **Suelen ser solubles en agua**
- **En estado sólido no conducen la electricidad**
- **Fundidos o en disolución acuosa son buenos conductores de la corriente eléctrica**

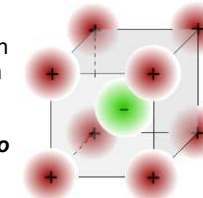
Los sólidos iónicos con índice de coordinación **seis**, dan lugar a la estructura **cúbica centrada en las caras**.



$\text{Na}^+$   
 $r_{\text{ion}} = 95 \text{ pm}$   
 $\text{Cl}^-$   
 $r_{\text{ion}} = 181 \text{ pm}$

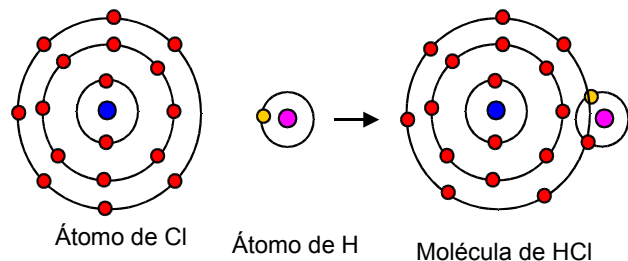
CsCl. Estructura cúbica centrada en el cuerpo. I.C. = 8

Los sólidos iónicos con índice de coordinación **ocho**, dan lugar a la estructura **cúbica centrada en el cuerpo**



$\text{Cs}^+$   
 $r_{\text{ion}} = 169 \text{ pm}$   
 $\text{Cl}^-$   
 $r_{\text{ion}} = 181 \text{ pm}$

## Tema 2. Enlace Químico



Átomo de Cl      Átomo de H      Molécula de HCl

### ENLACE COVALENTE

**El proceso fundamental en este tipo de enlace es la compartición de electrones.** Los átomos permanecen juntos con el fin de poder compartir los electrones.

**Es un enlace característico entre átomos con electronegatividad alta (no metales).**

Cuando los átomos se unen mediante este tipo de enlace se forman unas nuevas entidades: **las moléculas. Las moléculas son las unidades básicas de los compuestos covalentes.**

Los compuestos con enlace covalente tienen las propiedades siguientes:

**Las unidades estructurales básicas son las moléculas**

**Suelen ser gases o líquidos.**

**Tienen puntos de fusión y ebullición bajos**

**Suelen ser poco solubles en agua.**

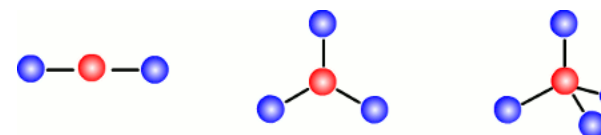
**Son malos conductores de la corriente eléctrica, incluso disueltos o fundidos (no hay cargas libres)**

Si se consideran las repulsiones entre los pares electrónicos de la capa de valencia (**RPECV**) se puede establecer la geometría de las moléculas con cierta facilidad.

**El concepto básico en el que se apoya el método es que los pares electrónicos enlazantes y no enlazantes situados sobre el átomo central tenderán a colocarse en la posición que haga mínimas las repulsiones entre ellos.**

**Los enlaces múltiples se tratan, a efectos repulsivos, como si fueran un enlace sencillo.**

**La existencia de pares no enlazantes sobre los átomos altera la geometría molecular, ya que su efecto repulsivo es mayor que el de los enlazantes**



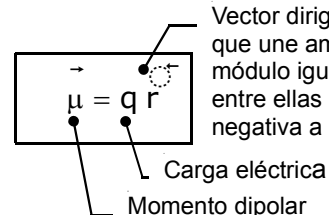
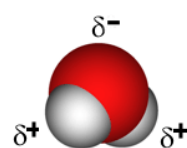
Estructuras que hacen mínimas las repulsiones

Izquierda: Dos pares. **Estructura lineal. (180°)**

Centro: Tres pares. **Estructura triangular plana (120°)**

Derecha: Cuatro pares. **Estructura tetraédrica (109,5°)**

Teóricamente en un enlace covalente los pares de electrones deberían compartirse por igual (digamos a un 50%). Sin embargo esto solo es cierto cuando los elementos que se enlazan son exactamente iguales o de electronegatividad muy parecida. En caso contrario, el elemento más electronegativo "tira" más del par de enlace "quedándose con más electrones". En los extremos del enlace aparecen cargas eléctricas de signo opuesto. Es lo que se llama un **dipolo**. **Se dice que el enlace está polarizado.**



Vector dirigido según la línea que une ambas cargas, módulo igual a la distancia entre ellas y sentido de la negativa a la positiva.

Para obtener el momento dipolar total de la molécula sumamos (como vectores) los momentos dipolares de cada enlace. De esta manera, dependiendo de la geometría de la molécula, **una molécula puede tener un momento dipolar nulo a pesar de tener enlaces polares.**

**La solubilidad de una sustancia queda condicionada por su polaridad.**

### ENLACE METÁLICO

El enlace metálico es el que mantiene unidos los átomos de los metales.

El modelo más sencillo de enlace metálico se basa en una de las propiedades características de los metales: su baja electronegatividad (ceden electrones con facilidad). Así pues, **el enlace metálico podemos describirlo como una disposición muy ordenada y compacta de iones positivos del metal (red metálica) entre los cuales se distribuyen los electrones perdidos por cada átomo a modo de "nube electrónica"**. Esta nube electrónica hace de "colchón" entre las cargas positivas impidiendo que se repelan, a la vez que mantienen unidos los átomos del metal.

Propiedades de los metales:

**Son sólidos a temperatura ambiente (a excepción del mercurio) de densidad elevada.**

**Temperaturas de fusión y ebullición altas**

**Buenos conductores del calor y la electricidad,**

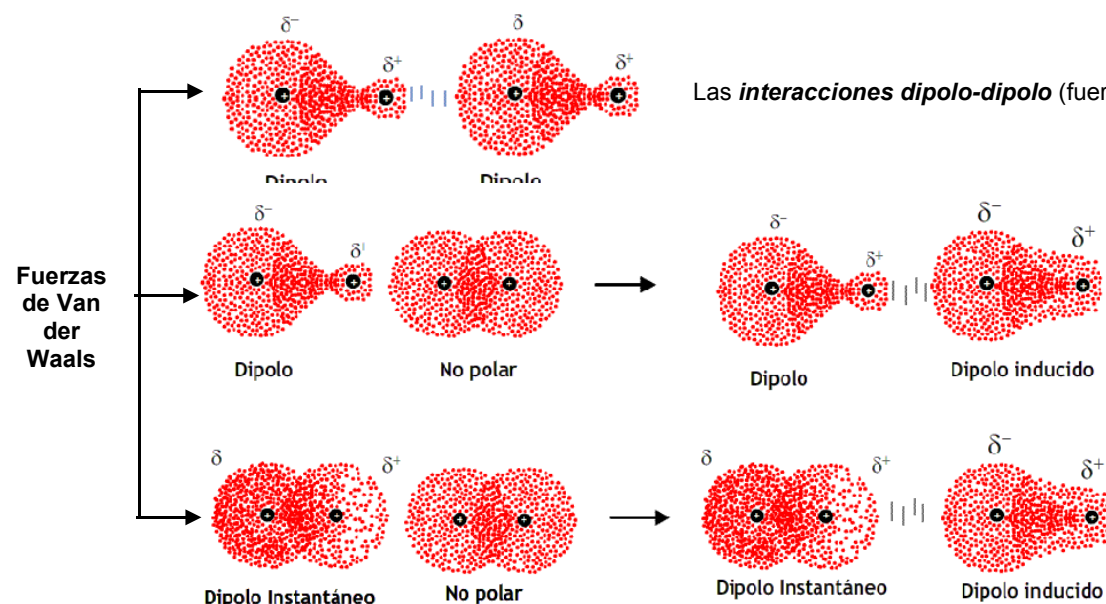
**Ductilidad y maleabilidad,**

**Brillo metálico** característico

## Tema 2. Enlace Químico

Además de los enlaces entre átomos existen otras interacciones, más débiles, pero lo suficientemente intensas para que sus efectos sean notorios. Son las llamadas **interacciones moleculares** o **interacciones de no enlace**. Las interacciones de no enlace se suelen dividir tradicionalmente en dos grupos:

- **Fuerzas de van der Waals**
- **Enlaces de hidrógeno**



Las **interacciones dipolo-dipolo** (fuerzas de Keeson) existirán entre las moléculas polares (HCl, por ejemplo).

Las **interacciones dipolo-dipolo inducido** (fuerzas de Debye), se deben a que las moléculas polares inducen dipolos en las no polares. Estas interacciones son las que ocurren, por ejemplo, en una mezcla de HCl (polar) y  $\text{CH}_4$  (no polar)

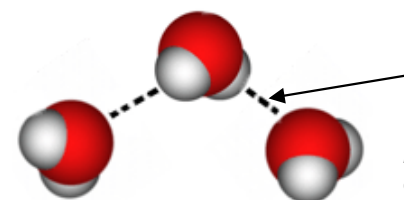
**La formación de dipolos instantáneos en moléculas no polares es un efecto cuántico.**

Puede ocurrir que en determinado instante la distribución de probabilidad de los electrones no sea simétrica, existiendo una mayor probabilidad de encontrar al electrón en un extremo que en el otro, lo que provoca la aparición instantánea de cargas parciales. **Se forman dipolos instantáneos**. Estos dipolos pueden provocar la aparición de dipolos inducidos provocando una **interacción entre dipolos instantáneos y dipolos inducidos** (fuerzas de London)

**Las interacciones de van der Waals son importantes cuando los átomos son grandes, debido a que son más fácilmente polarizables.**

Aunque el llamado "**enlace de hidrógeno**" no llega a la categoría de enlace (es veinte veces más débil que un enlace covalente)<sup>0</sup>, y se estudia como un tipo de interacción entre las moléculas, es de gran importancia ya que juega un papel muy importante en química y biología.

**El enlace de hidrógeno es una interacción entre moléculas debida a la polaridad de los enlaces covalentes y se da entre el átomo de hidrógeno, cargado positivamente, y un átomo electronegativo pequeño como el oxígeno, nitrógeno o flúor.**



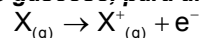
Enlace de hidrógeno

**Los enlaces de hidrógeno son los responsables de que el agua tenga un punto de ebullición anormalmente alto**, ya que para que el agua líquida pase a gas es necesario romper multitud de enlaces de hidrógeno, lo que implica suministrar una energía suplementaria para que la energía cinética de las moléculas sea capaz de vencer la interacción entre ellas.



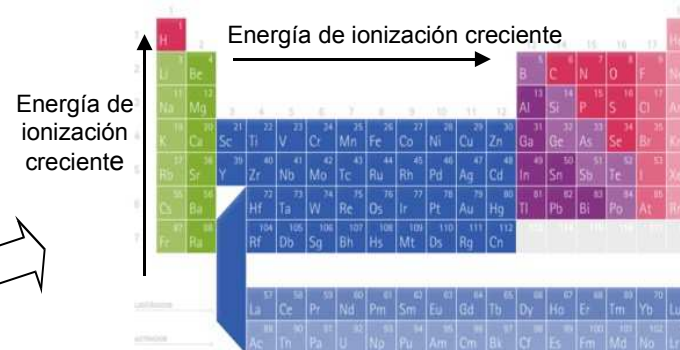
### Tema 3. Sistema Periódico

Se define la (primera)energía de ionización (potencial de ionización) como la energía que hay que comunicar a un átomo neutro, y en estado gaseoso, para arrancar el electrón más débilmente retenido:

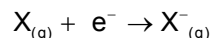


Considerando la variación en conjunto diremos que **los elementos con una energía de ionización elevada se situarán en la parte superior derecha de la tabla y los que tienen una energía de ionización más baja lo harán en la parte inferior izquierda de la tabla.**

De manera general los no metales tienen energías de ionización elevadas mientras que los metales muestran energías de ionización bajas.

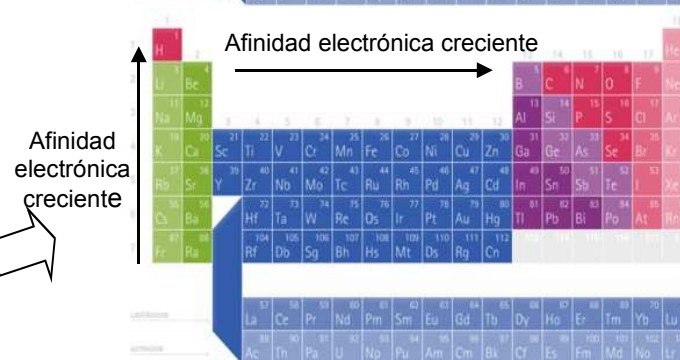


Se define la afinidad electrónica (AE) como la variación de energía (generalmente despendida) que tiene lugar cuando un elemento, en estado gaseoso, capta un electrón:



La variación de la afinidad electrónica en el sistema periódico será idéntica a la de la energía de ionización:

- Si un elemento tiende a captar electrones (**afinidad electrónica alta**) no tenderá a cederlos, debiendo de comunicar una gran energía para lograrlo (**energía de ionización alta**).
- Si un elemento tiende a ceder electrones habrá que comunicarle poca energía (**energía de ionización baja**) y no tenderá a captarlos (**afinidad electrónica baja**).



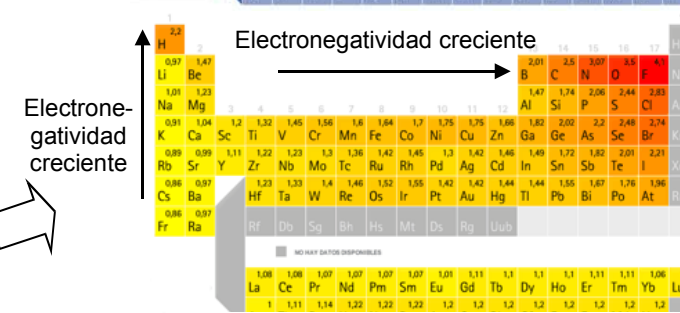
La electronegatividad mide la tendencia de los elementos a captar electrones.

Podríamos dar una definición operativa de la electronegatividad como **suma conceptual (no algebraica) de la energía de ionización y la afinidad electrónica**. Por "suma conceptual" se quiere dar a atender lo siguiente:

- Energía de ionización **alta** y afinidad electrónica **alta** = Electronegatividad **alta**.
- Energía de ionización **baja** y afinidad electrónica **baja** = Electronegatividad **baja**.

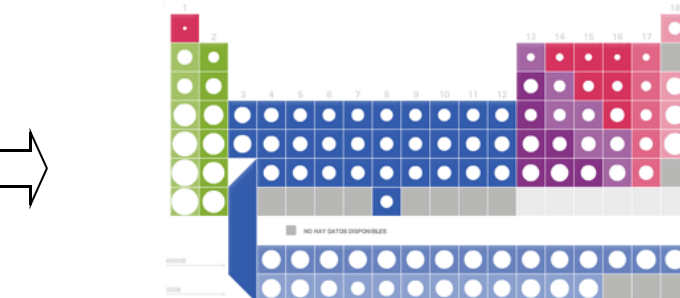
En conjunto la electronegatividad aumenta hacia arriba y hacia la derecha.

Los elementos más electronegativos son los situados en el ángulo superior derecho de la tabla.



En los periodos cortos, y a medida que vamos hacia la derecha, se produce una disminución del tamaño de los átomos.

En los periodos largos, el tamaño decrece desde la izquierda hacia el centro y aumenta desde este a la derecha. Los átomos más pequeños se encuentran situados hacia la mitad periodo.





## Tema 4. Termoquímica

La **Termoquímica** es la parte de la Termodinámica que **estudia las variaciones de energía que se producen en las reacciones químicas. Es decir, la Termoquímica estudia la conversión de energía química en energía térmica y viceversa.**

El calor absorbido/cedido en un proceso a P=cte recibe el nombre de **incremento de entalpía** y es una **magnitud de estado**.

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H; \quad \boxed{Q_p = \Delta H}$$

La entalpía, al igual que la energía interna, depende del tipo de sustancia y del estado de agregación en que se encuentra, **Normalmente se tabula para 1 atm de presión (estado estándar) y 25 ° C (298,15 K).**

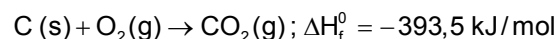
La variación de entalpía para una reacción química viene dada por la diferencia entre la entalpía de los productos (estado final) y la de los reactivos (estado inicial) y es un dato más que se añade en las reacciones termoquímicas. Reactivos  $\rightarrow$  Productos;  $\Delta H$

$$\Delta H = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}}$$

Si:  $H_{\text{Productos}} > H_{\text{Reactivos}} \Rightarrow \Delta H > 0$ . Reacción endotérmica

Si:  $H_{\text{Productos}} < H_{\text{Reactivos}} \Rightarrow \Delta H < 0$ . Reacción exotérmica

Para poder medir las entalpías de los compuestos se emplean las **reacciones de formación**. Esto es, **el proceso correspondiente a la síntesis (formación) de un mol del compuesto a partir de los elementos que lo integran:**



Por convenio en termoquímica **se toma como cero la entalpía de los elementos químicos en su forma más estable a 1 atm (estado estándar)**. Teniendo esto en cuenta, y considerando como ejemplo la reacción de formación del  $CO_2$ , tenemos:

$$\Delta H_f^0(CO_2) = H_{\text{Productos}}^0 - H_{\text{Reactivos}}^0 = H_{CO_2}^0 - (H_C^0 + H_{O_2}^0) = H_{CO_2}^0$$

Son cero, por definición

$$\boxed{\Delta H_f^0(CO_2) = H_{CO_2}^0}$$

**La entalpía estándar de los compuestos es igual a su calor de formación**

Teniendo en cuenta que cuando tiene lugar una reacción química se rompen enlaces (proceso endotérmico) y se forman enlaces (proceso exotérmico) **es posible realizar cálculos de entalpía en las reacciones a partir de las entalpías de enlace.**

**Se denomina entalpía de (ruptura de) enlace a la energía necesaria para romper un mol de enlaces si el proceso se verifica a presión constante. Normalmente se tabulan en condiciones estándar.**

### Ley de Lavoisier- Laplace (1780).

"La cantidad de calor que se ha de suministrar a un compuesto para descomponerlo en sus elementos es igual al calor desprendido al formar el compuesto a partir de aquellos".

"El cambio térmico que acompaña a una reacción química en una dirección es de magnitud exactamente igual, pero de signo opuesto, al que va asociado con la misma reacción en sentido inverso"

### Ley de Hess (1840) (Ley de la Suma Constante de Calores)

"El cambio térmico, a presión o volumen constante, de una reacción química, es el mismo, tanto si tiene lugar en una etapa como si se verifica en varias".

"Las ecuaciones termoquímicas se pueden sumar y restar como si fuesen ecuaciones algebraicas".

**La ley de Hess puede ser utilizada para el cálculo de calores de reacción, ya que podemos combinar ecuaciones con variaciones de entalpía conocidas hasta llegar a la ecuación cuya variación de entalpía ignoramos, determinando de esta forma el dato desconocido.**

## Tema 4. Termoquímica

Se considera que un proceso es espontáneo cuando, una vez iniciado, puede transcurrir por sí mismo sin aporte de energía desde el exterior.

- Que un proceso sea espontáneo no quiere decir que se verifique a velocidad apreciable.
- Que un proceso sea no espontáneo, no implica que sea irrealizable. Es factible, pero *debemos aportar energía desde el exterior durante todo el tiempo que dure el proceso.*

Para determinar la espontaneidad de una reacción química se define una nueva magnitud de estado, la energía de Gibbs (G)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

La entropía se da, normalmente, en  $J/K.mol$  por lo que hay que transformarla en  $kJ/K.mol$

Variación de la energía de Gibbs estándar (kJ/mol)

Variación de la entalpía estándar (kJ/mol)

Variación de la entropía estándar (kJ/K.mol)

Temperatura (K)

Según la interpretación estadística de Boltzmann *la entropía (S) es una medida del desorden de un sistema. Cuanto más desordenado esté un sistema, mayor será su entropía; cuanto más ordenado, menor entropía.*

Para una reacción química:

Reactivos (mayor orden)  $\rightarrow$  Productos (menor orden);  $\Delta S = (S_{\text{Productos}} - S_{\text{Reactivos}}) < 0$

Reactivos (menor orden)  $\rightarrow$  Productos (mayor orden);  $\Delta S = (S_{\text{Productos}} - S_{\text{Reactivos}}) > 0$

Se puede demostrar que una reacción será espontánea si la variación de energía de Gibbs correspondiente al proceso es negativa. La reacción no será espontánea si la variación de energía de Gibbs correspondiente es positiva

Proceso espontáneo:  $\Delta G < 0$

Proceso no espontáneo:  $\Delta G > 0$

El cero de entropía se correspondería con lo que podríamos considerar un grado de desorden cero en la sustancia considerada, de ahí que **se considera nula la entropía de una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto.** Esta sugerencia para fijar el cero de entropía se debe a **Planck** (1912) y constituye el enunciado del **Tercer Principio de la Termodinámica.**

**En la práctica se considera nula la entropía de una sustancia pura, en estado sólido, a 0 K.**

Cuando la entropía de las sustancias se mide tomando como cero la del sólido puro a 0 K, se dice que la entropía está medida en condiciones estándar, y se nota como  $S^0$

De forma idéntica a cómo se procedía en la medida de las entalpías, **la energía estándar de Gibbs es nula para los elementos en su forma física más estable a 1 atm.** Según esta convención **la energía estándar de Gibbs para un compuesto es igual a su energía de Gibbs estándar de formación.**

Signo de $\Delta H^0$ y $\Delta S^0$	Procesos para los que:		Signo de $\Delta G^0$	Espontaneidad
Distinto signo	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 > 0$	No espontánea a cualquier T
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$	Espontánea a cualquier T
Igual signo	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$ a T alta	Espontánea al elevar T
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 < 0$ a T baja	Espontánea al bajar T

## Tema 5. Cinética Química

La **cinética química** estudia la **velocidad** a la que se producen las reacciones químicas, **los factores que la modifican y el mecanismo** (reacciones intermedias) a través del cual los reactivos se transforman en los productos.

Se denomina **velocidad de reacción** a la **rapidez con la que varía la concentración de una sustancia con el tiempo**.

$$V_A = \pm \frac{1}{\nu} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$V_A = \pm \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = \pm \frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt}$$

La velocidad de una reacción química homogénea depende de la concentración de las especies que reaccionan y de la temperatura. La ecuación que nos relaciona la velocidad con las concentraciones de las sustancias que intervienen se denomina **ecuación de velocidad** para la reacción dada.

Para una reacción general:  $A + B \rightarrow C + D$  la ecuación de la velocidad puede escribirse:

Exponentes deducidos **experimentalmente**, no tienen que ver con los coeficientes de la ecuación ajustada.

Se dice que la reacción es de **orden respecto de A** y **de orden respecto de B**.

**El orden global** de la reacción es

El orden de reacción no tiene por qué coincidir con el número de moléculas que tomen parte en el proceso (lo que se denomina **molecularidad**), ya que este es un concepto teórico, mientras que el orden de reacción es algo que se determina de forma experimental.

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

Velocidad de reacción en (mol/L)/s

**Constante de velocidad.**

Es independiente de las concentraciones. Fuerte dependencia respecto de la temperatura. Sus unidades dependen del orden de reacción.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

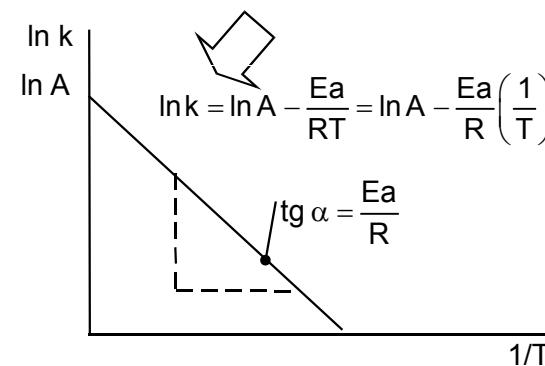
**Energía de activación (J)**, es siempre positiva, por tanto k aumenta con T.

**Factor preexponencial o de frecuencia.**

Sus unidades son las de k y dependen del orden de reacción.

Constante de los gases  
 $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

Tanto el factor de frecuencia como la energía de activación se pueden calcular a partir de datos experimentales de valores de k con la temperatura, pues si representamos  $\ln k$  frente a  $1/T$  obtendremos una recta de pendiente (negativa) igual a  $E_a/R$  y ordenada en el origen  $\ln A$



## Tema 5. Cinética Química

La cinética molecular trata de interpretar las leyes obtenidas empíricamente a partir de las propiedades de las moléculas que toman parte en la reacción.

**Según Arrhenius las reacciones se producen debido a los choques entre las moléculas**, aunque no todas las colisiones conducen a los productos, sino solo una fracción de ellos. Las ideas de Arrhenius fueron desarrolladas y perfeccionadas posteriormente por Lewis y Eyring en la llamada **Teoría de las colisiones** y por Eyring y col. en la **Teoría del estado de transición**.

### Teoría de las colisiones (Lewis y Eyring, 1920)

Es solo aplicable a reacciones bimoleculares y en fase gaseosa:

- **La reacción se produce por choque entre las moléculas.**
- **No todos los choques son eficaces (no todos los choques conducen a los productos), sino tan solo aquellos en los que las moléculas poseen una energía superior a cierto valor mínimo,  $E_a$  (energía de activación), y una orientación adecuada (factor estérico).**

### Teoría del complejo activado (Eyring y col., 1935)

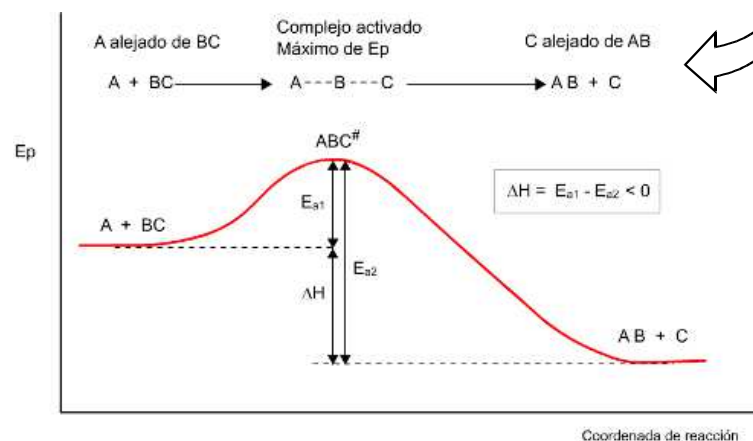
- En lugar de considerar los detalles del proceso de colisión, **se intenta seguir la reacción en función de la variación de la energía potencial** desde los reactivos hasta que forman los productos.
- Presta gran atención al **complejo activado**, compuesto intermedio entre los reactivos y los productos, de gran inestabilidad.
- **La reacción transcurre por el camino que requiere menor energía.** El punto de máxima energía define el complejo activado.

La velocidad de reacción depende:

- **De la temperatura**, ya que aumenta la velocidad media de las moléculas y el número de choques eficaces.
- **De la concentración de los reactivos.** Como esta decrece a medida que va progresando la reacción (se consumen) la velocidad de la reacción directa disminuirá con el tiempo, mientras que la de la reacción inversa (si se produce), aumentará.

En el caso de las reacciones en fase gaseosa los cambios de presión y volumen van a tener mucha influencia en la velocidad de reacción ya que una disminución del volumen provocará un aumento de la concentración.

- **De la naturaleza de los reactivos**, ya que las energías de activación dependen mucho del tipo de enlace entre los átomos.
- **Del grado de división de los reactivos.** Si los reactivos son sólidos y están finamente divididos se aumenta la superficie de contacto, favoreciendo la reacción. Por esta razón las reacciones se realizan, normalmente, con los reactivos en disolución, no en fase sólida.



**Los catalizadores son sustancias que, incluso en cantidades muy pequeñas, modifican la velocidad de una reacción química sin sufrir ellas mismas ninguna alteración química permanente.**

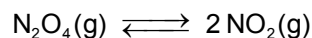
Los catalizadores positivos **suministran un camino de reacción alternativo** al facilitar la formación de un complejo activado con menor energía de activación. Los catalizadores negativos **actúan bloqueando los centros activos** de los reactivos.

En las reacciones químicas de sistemas biológicos los catalizadores se denominan **enzimas**, y el proceso, **catálisis enzimática**.

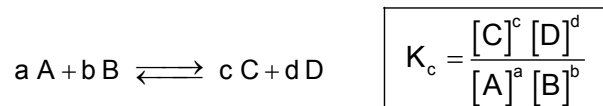
## Tema 6. Equilibrio Químico

**El principio de reversibilidad microscópica establece que en cualquier sistema en equilibrio, cualquier proceso molecular y el inverso se producen, en promedio, a la misma velocidad.**

Cuando la reacción llega a este estado se dice que **se ha alcanzado el equilibrio, o que el sistema está en equilibrio (equilibrio dinámico)**, ya que la reacción no se para).

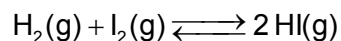


Se puede demostrar que para una reacción general que se encuentre en equilibrio:



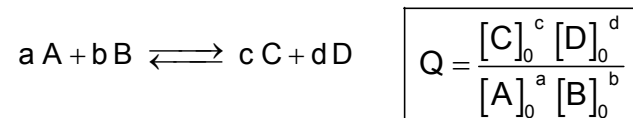
El cociente (donde las concentraciones de reactivos y productos están expresadas en mol/L) recibe el nombre de **constante de equilibrio en función de las concentraciones molares,  $K_c$** .

- **El valor de la constante de equilibrio varía con la temperatura** (de ahí que siempre nos den el dato de la temperatura a la que se verifica la reacción).
- Su expresión (y por tanto su valor numérico) **depende de la forma en la que esté ajustada la ecuación correspondiente**.
- **Si en la reacción intervienen sólidos o líquidos puros, dado que su concentración es constante, se considera incluida en el valor de la constante de equilibrio y no aparecen en la expresión de la constante**.
- Si se invierte una reacción química, la constante de equilibrio de la reacción es la inversa de la reacción directa.
- Si multiplicamos una ecuación química por un número,  $n$ , la constante de equilibrio de la nueva reacción es igual a la de la antigua elevada a la  $n$ -ésima potencia.
- Si se suman dos ecuaciones para dar una tercera, la constante de equilibrio de esta es el producto de las dos primeras.



Moles	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	HI
Iniciales	0,15	0,15	0,15
Reaccionan/se forman	x	x	2x
Equilibrio	0,15 - x	0,15 - x	0,15 + 2x

Definimos el **cociente de reacción,  $Q$** , como una expresión análoga a  $K_c$  pero en la que **las concentraciones (en mol/L) no son las de equilibrio** (representadas aquí con el subíndice "0"), tenemos



Si:

**$Q = K_c$  el sistema está en equilibrio.**

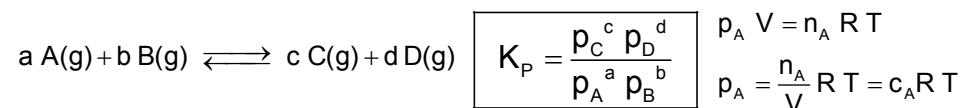
**$Q < K_c$  el sistema no está en equilibrio.** Evolucionará hacia el equilibrio aumentando las concentraciones de los productos (situadas en el numerador) y disminuyendo las de los reactivos (situadas en el denominador).

Esto es: **se consumen los reactivos para dar los productos hasta alcanzar el equilibrio.**

**$Q > K_c$  el sistema no está en equilibrio.** Evolucionará hacia el equilibrio disminuyendo las concentraciones de los productos (situadas en el numerador) y aumentando las de los reactivos (situadas en el denominador).

Esto es: **se consumen los productos para dar los reactivos hasta alcanzar el equilibrio.**

En las reacciones en las que intervengan únicamente gases es más cómodo medir presiones que concentraciones, por eso **se define la constante de equilibrio  $K_p$  en función de las presiones parciales**



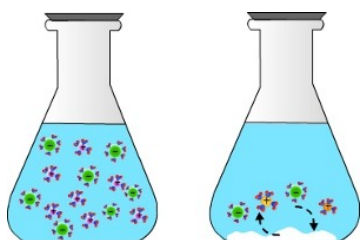
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = \text{Incremento número de moles gaseosos}$$

## Tema 6. Equilibrio Químico

Una vez establecido el equilibrio en un sistema, este se puede ver alterado debido a la influencia de condiciones externas, entonces **el sistema evolucionará para volver a restablecer el equilibrio**. Según **el principio de Le Chatelier (1884)**:

**"Si un sistema en equilibrio es perturbado, evolucionará en el sentido de anular la perturbación introducida hasta alcanzar de nuevo el equilibrio."**

- **Al añadir una de las especies químicas el equilibrio se desplaza en el sentido de consumir la especie añadida.**
- **Al extraer una de las especies químicas el equilibrio se desplaza en el sentido de generar la especie extraída.**
- **Si disminuimos la temperatura el equilibrio o se desplaza en el sentido en el que la reacción libera calor** (para elevar la temperatura).
- **Si se aumenta la temperatura, el sistema evoluciona en el sentido de consumir calor** (lo que provocará una disminución de la temperatura).
- **Si disminuimos la presión el sistema se desplazará en el sentido en el que aumente el número de moles gaseosos**, generando de esta manera más gas para provocar una subida de la presión.
- **Si aumentamos la presión el sistema evoluciona en el sentido de disminuir el número de moles gaseosos** (provocando una disminución de la presión).



Se dice que aparece **un precipitado** cuando en una disolución acuosa, y como consecuencia de una reacción química, se forma un compuesto sólido insoluble.

Las sales son compuestos iónicos, a pesar de lo cual, muchas de ellas no son solubles en agua.

De forma general	
Son solubles	Son insolubles
Las sales e hidróxidos de los metales alcalinos y (NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	Las sales formadas por aniones con carga -2 o superior y metales con carga +2 o superior. Sulfatos, carbonatos, cromatos, fosfatos y sulfuros de metales distintos de los alcalinos y (NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>
Las sales de aniones con carga -1: (NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , (ClO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , (HCO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Halogenuros de Ag <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> y Pb <sup>2+</sup> Los hidróxidos de metales con carga +2 o superior.

Cuando decimos que una sustancia es insoluble en agua, realmente queremos expresar que **su solubilidad es muy pequeña**, ya que todas las sustancias se disuelven (aunque su solubilidad sea prácticamente inmedible) hasta que la disolución se satura.

Por tanto, en el caso de sales poco solubles, una pequeña parte se encuentra disociada en sus iones, mientras que la mayor parte permanece en estado sólido, **estableciéndose un equilibrio dinámico entre la parte disuelta y la fase sólida o precipitado**.

La constante para este tipo de equilibrios recibe el nombre de **constante del producto de solubilidad** o, simplemente, **producto de solubilidad**:



$$K_{PS} = [A^+]^x [B^-]^y$$



$$K_{PS} = [Ag^+] [Cl^-] = s \cdot s = s^2$$

La constante de solubilidad está relacionada con las concentraciones máximas de los iones en disolución, de tal manera que si definimos (de forma análoga a como se hizo en el tratamiento de la constante de equilibrio) un producto de concentraciones (**producto iónico**) análogo al producto de solubilidad, pero con concentraciones que **no** sean las correspondientes al equilibrio:

$$Q = [A]_0^x [B]_0^y$$

Si  $Q < K_{PS}$  **No habrá precipitado**. La disolución no está saturada y puede disolver más compuesto.

Si  $Q = K_{PS}$  **La disolución está saturada**.

Si  $Q > K_{PS}$  **Estamos por encima del punto de saturación de la disolución**. Solo se disolverá sustancia hasta que la disolución se sature. El resto de se depositará en el fondo.

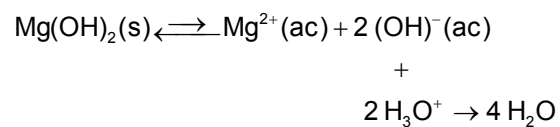
## Tema 6. Equilibrio Químico

Una vez formados los precipitados pueden disolverse (desaparición de la fase sólida) desplazando el equilibrio de solubilidad hacia la derecha.



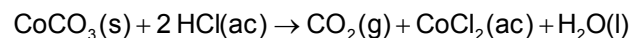
De manera general lo conseguiremos **haciendo que alguno de los iones en disolución sea retirado de la misma.**

**Los hidróxidos insolubles se disuelven añadiendo ácido**, ya que el  $OH^-$  se combina con los iones  $H_3O^+$  (catión oxonio) formados a partir de los protones (hidrones) procedentes de la ionización del ácido:

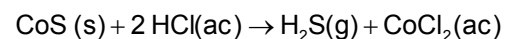


**Las sales procedentes de ácidos débiles** (carbonatos, la mayor parte de los sulfuros, cromatos...).

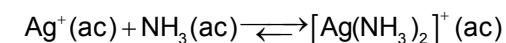
Estas sales **se disuelven también al añadir ácido** a la disolución ya que se forma el ácido débil del cual provienen. **Este método es especialmente efectivo en el caso de los carbonatos**, ya que el ácido carbónico formado es muy inestable y se descompone de forma inmediata dando  $CO_2$  que escapa de la disolución (burbujas)



La mayor parte de **los sulfuros** también se disuelven en ácidos formando  $H_2S(g)$ :



**Es típica la disolución del cloruro de plata al añadir amoníaco**, ya que ya que al formarse el complejo  $[Ag(NH_3)_2]^+$  el catión  $Ag^+$  es retirado de la disolución:



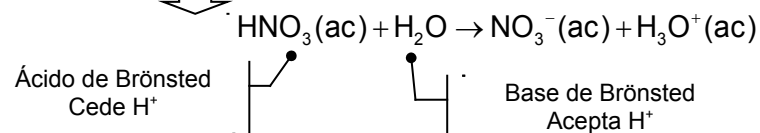
## Tema 7. Ácidos y Bases



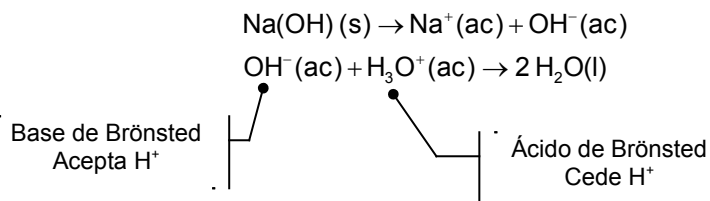
**Brønsted y Lowry**

Según la teoría de Brønsted y Lowry:  
**Ácido es toda sustancia capaz de ceder  $H^+$**   
**Base es toda sustancia capaz de aceptar  $H^+$**

La definición de Brønsted-Lowry lleva a la conclusión de que las reacciones ácido-base son en realidad **reacciones de transferencia de  $H^+$** , lo que implica una especie que done y otra que acepte.



En el caso de los hidróxidos **lo que es una base de Brønsted es el ión hidróxido ( $\text{OH}^-$ )** que se forma cuando el compuesto se disuelve en agua, ya que puede aceptar un protón:



Según la teoría de Brønsted cuando un ácido cede un  $H^+$  se transforma en una especie que puede aceptar  $H^+$ . Esto, es, en una base de Brønsted. De forma análoga cuando una base capta un  $H^+$  se transforma en una especie capaz de ceder  $H^+$ . Esto es, en un ácido.

Se denomina **base conjugada** de un ácido de Brønsted a **la especie que resulta tras ceder un  $H^+$** .

Se denomina **ácido conjugado** de una base de Brønsted a **la especie que resulta tras captar un  $H^+$** .



**Sørensen**

Sørensen propuso (en 1909) **la escala pH** para medir la acidez de las disoluciones acuosas:

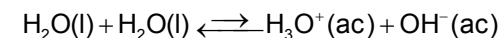
**Se define el pH como el logaritmo negativo de la concentración molar de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ :**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

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

El agua es capaz de actuar como ácido o como base estableciéndose un equilibrio conocido como **equilibrio de autoionización**, según el cual algunas moléculas de agua (muy pocas) están ionizadas:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Para el agua pura, y a 25 °C, el valor de  $K_w$  es  $10^{-14}$ :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para el agua pura:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [10^{-7}] = 7$$

**Cualquier sustancia ácida** dará lugar a una concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  superior a  $10^{-7}$  ( $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ...) y **tendrá un pH inferior a 7**.

**Cualquier sustancia básica** dará lugar a una concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  inferior a  $10^{-7}$  ( $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$ ...) y **tendrá un pH superior a 7**.

pH > 7 Básico

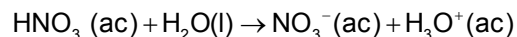
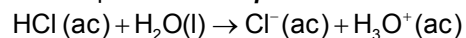
pH = 7 Neutro

pH < 7 Ácido

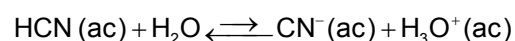
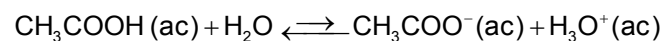


## Tema 7. Ácidos y Bases

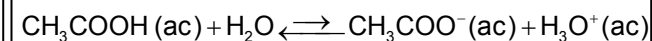
Se denominan **ácidos fuertes** aquellos que se considera que **están completamente ionizados**:



Son **ácidos débiles** aquellos que **no están completamente ionizados**, estableciéndose un equilibrio entre la parte disociada (iones) y la parte molecular no disociada:

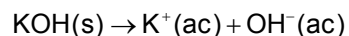
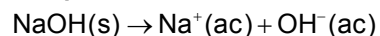


Constante de un ácido débil ( $K_a$ ):

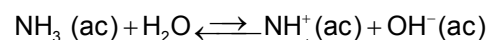


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

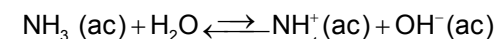
Serán **bases fuertes** aquellas que se considera que **están completamente ionizadas**:



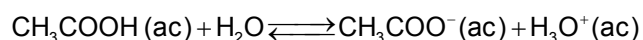
Son **bases débiles** aquellas que **no están completamente ionizadas**:



Constante de una base débil ( $K_b$ )



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



(c - x)

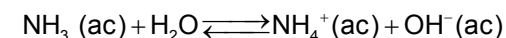
x

x

Cálculos ácidos débiles:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{(c - x)}$$

Cálculos bases débiles:



(c - x)

x

x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{(c - x)}$$

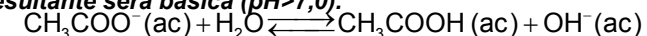
Las sales, que en disolución deberían ser sustancias neutras, pueden dar valores de pH por encima o por debajo de siete, debido a que en algunas ocasiones **los iones resultantes de la disociación de la sal pueden reaccionar con el agua (reacción de hidrólisis)**

**Sales procedentes de un ácido fuerte (HCl, HNO<sub>3</sub>...) y una base fuerte** (hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos).

No hay hidrólisis. **La disolución resultante será neutra (pH=7,0).**

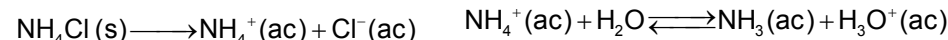
**Sales procedentes de un ácido débil (CH<sub>3</sub>COOH, HCN...) y una base fuerte (hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos).**

El anión sufre hidrólisis, generando OH<sup>-</sup>, **la disolución resultante será básica (pH>7,0).**



**Sales procedentes de un ácido fuerte (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...) y una base débil (NH<sub>3</sub>).**

El catión sufre hidrólisis, generando H<sup>+</sup>, **la disolución resultante será ácida (pH<7,0).**



**Sales procedentes de un ácido débil (CH<sub>3</sub>COOH, HCN...) y una base débil (NH<sub>3</sub>).**

**Ambos iones sufren hidrólisis.** El que la disolución sea ácida o básica dependerá del valor de las respectivas constantes de hidrólisis.  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO (s)} \longrightarrow \text{NH}_4^+ \text{(ac)} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{(ac)}$

## Tema 7. Ácidos y Bases

Las llamadas **disoluciones reguladoras, amortiguadoras, tampones o buffer pueden mantener el pH prácticamente invariable aunque se adicionen cantidades moderadas de un ácido o una base.**

Disolución reguladora

**Un ácido débil**  
**Una sal procedente del ácido y de una base fuerte**  
 Ejemplo:  $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$

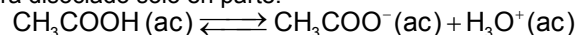
Disolución reguladora

**Una base débil**  
**Una sal procedente de la base y de un ácido fuerte**  
 Ejemplo:  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

### Disolución reguladora $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$

La sal estará totalmente disociada:  $\text{NaCH}_3\text{COO (s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{(ac)} + \text{Na}^+ \text{(ac)}$

El ácido (débil) estará disociado solo en parte:



Hay que tener en cuenta que **el ácido estará mucho menos disociado que en agua pura**, ya que la existencia de los iones acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) procedentes de la disociación de la sal provocará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda

Si ahora se añade un ácido ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) los abundantes iones acetato, procedentes de la sal, reaccionarán con ellos retirándolos de la disolución según:



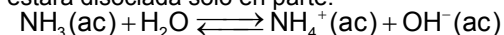
Si se añade una base los iones  $\text{OH}^-$  son neutralizados por los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , procedentes de la disociación del ácido débil:



### Disolución reguladora $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

La sal estará totalmente disociada:  $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightarrow \text{Cl}^- \text{(ac)} + \text{NH}_4^+ \text{(ac)}$

La base (débil) estará disociada solo en parte:



Hay que tener en cuenta que **la base estará mucho menos disociada que en agua pura**, ya que la existencia de los  $\text{NH}_4^+$  procedentes de la disociación de la sal provocará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda ( $\text{NH}_3$  sin disociar).

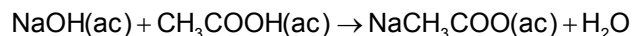
Si ahora se añade una base ( $\text{OH}^-$ ), los abundantes iones  $\text{NH}_4^+$ , procedentes de la sal, reaccionarán con ellos retirándolos de la disolución según:



Si se añade un ácido los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  son neutralizados por los iones  $\text{OH}^-$  procedentes de la disociación de la base débil:



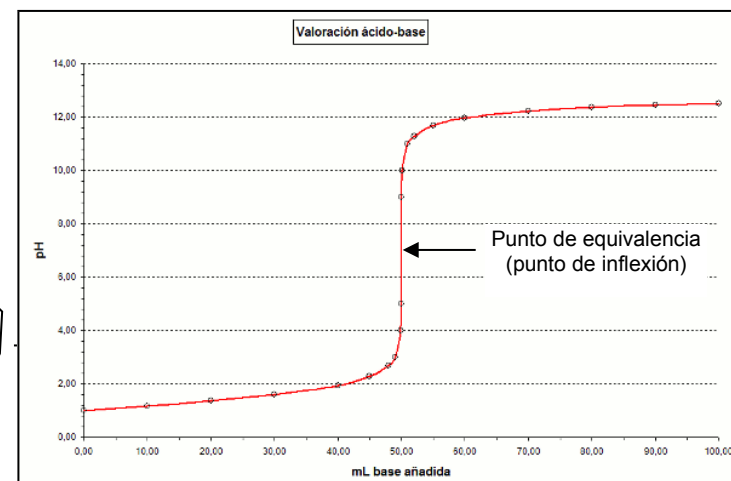
La reacción entre un ácido y una base recibe el nombre de **reacción de neutralización**:



**En la valoraciones se emplea una disolución de concentración conocida (disolución patrón), que se agrega lentamente, mediante una bureta, a un volumen conocido de la disolución de la cual se quiere saber su concentración (analito) hasta neutralización completa.**

Para determinar el final de la valoración (punto final) se emplea un indicador ácido-base, que nos señalará con un brusco cambio de color el final del proceso.

El indicador debe elegirse de forma que su intervalo de viraje esté comprendido en la zona en la que se produce el salto de pH (zona vertical en la gráfica), aunque **cuanto más cercano esté el intervalo de viraje al punto de equivalencia mejor se apreciará el punto final de la valoración.**



## Tema 8. Electroquímica

**En las valoraciones redox se utiliza una reacción de oxidación-reducción para determinar la concentración de uno de los compuestos implicados (oxidante o reductor), si se conoce exactamente la concentración del otro.**

Entre las reacciones químicas existe un tipo, llamado **reacciones de oxidación-reducción (abreviadamente reacciones redox)**, en las que se produce una **transferencia de electrones** de una sustancia a otra.

Si el número de oxidación aumenta, pierde electrones.

**Cuando un elemento pierde electrones, decimos que el elemento se oxida.**

**Oxidación = pérdida de electrones**

Si el número de oxidación disminuye, gana electrones.

**Cuando un elemento gana electrones, decimos que el elemento se reduce.**

**Reducción = ganancia de electrones**

- Los procesos de oxidación y de reducción **son siempre simultáneos**: una oxidación lleva consigo una reducción y viceversa.
- **Un elemento se reduce (capta electrones) porque otro los pierde (se oxida).**
- **La causa de que un elemento se oxide es que otro se reduce y a la inversa. Luego la sustancia que se reduce (gana electrones) es la que provoca la oxidación (que otro elemento pierda electrones). Por el contrario, la sustancia que se oxida provoca que otra se reduzca.**

**La sustancia que se reduce es el oxidante.**

**La sustancia que se oxida es el reductor**

**En las valoraciones redox se utiliza una reacción de oxidación-reducción para determinar la concentración de uno de los compuestos implicados), si se conoce exactamente la concentración del otro. Se emplea una disolución de concentración conocida (disolución patrón o valorante) que se agrega lentamente, mediante una bureta, a un volumen conocido de la disolución de la cual se quiere saber su concentración (analito) hasta completar la reacción de oxidación-reducción.**

**Para determinar el final de la valoración (punto final) se emplea un indicador redox, que nos señalará con un brusco cambio de color el final del proceso.**

Una valoración redox muy corriente son las **permanganimetrías**.

Como valorante se utiliza el permanganato de potasio (**color violeta intenso**). En el matraz se pone el agua oxigenada a valorar (puede diluirse) acidulada con ácido sulfúrico. A medida que se agrega el permanganato al agua oxigenada se producirá la correspondiente reacción redox:



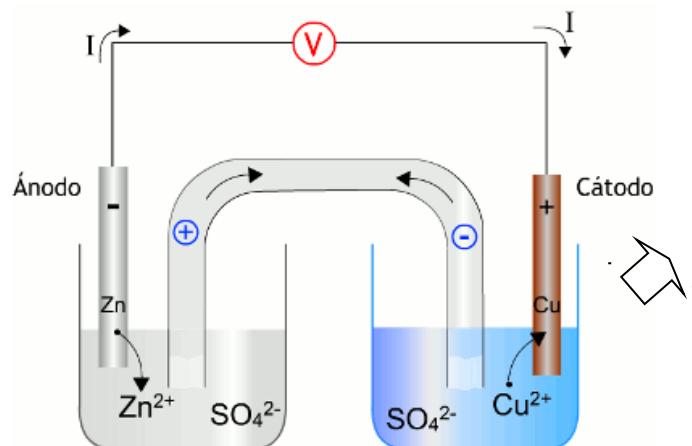
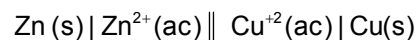
**Mientras exista peróxido de hidrógeno en el matraz la disolución permanecerá incolora.** Cuando todo el peróxido de hidrógeno reaccione, la adición de la próxima gota de permanganato **hará que la disolución adquiera un tono rosado** (debido al permanganato que no reacciona), que nos indicará el fin de la valoración. El propio permanganato actúa como indicador.

**Ajuste de ecuaciones redox por el método del ión-electrón**

1. **Determinar cuáles son los elementos que sufren cambios en su número de oxidación.**
2. **Disociar las sustancias** (si se disocian en disolución acuosa) y **seleccionar el ion** en el que se encuentra el elemento implicado en el proceso redox.
3. **Ajustar cada una de las dos semirreacciones:**
  - a) Primero se ajustan los elementos distintos del O e H.
  - b) Segundo se ajustan los oxígenos añadiendo  $\text{H}_2\text{O}$
  - c) Tercero se ajustan los H añadiendo  $\text{H}^+$  (reacciones en medio ácido)
  - d) Cuarto se ajustan las cargas sumando electrones.
4. Sumar ambas ecuaciones **garantizando que el número de electrones perdidos en la de oxidación sea el mismo que de electrones ganados en la de reducción**, para lo cual es probable que haya que multiplicar las ecuaciones por los números adecuados.

## Tema 8. Electroquímica

### Pila o celda Daniell

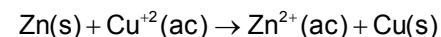
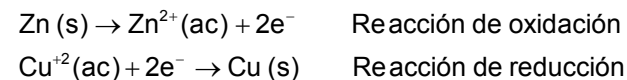


En el vaso de la izquierda (**ánodo**) se introduce un electrodo de cinc en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$  produciéndose la oxidación de  $\text{Zn}$  a  $\text{Zn}^{2+}$

En el vaso de la derecha (**cátodo**) se introduce un electrodo de cobre en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  produciéndose ahora la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  a cobre metálico ( $\text{Cu}$ )

El **punte salino** conecta ambos vasos y está lleno de una disolución de un electrolito ( $\text{KCl}$ ). El efecto neto del puente es mantener la neutralidad eléctrica en ambos vasos y "cerrar el circuito", haciendo posible la circulación de los electrones por el circuito exterior.

En una celda se denomina **cátodo** al electrodo en el que tiene lugar la **reducción**.

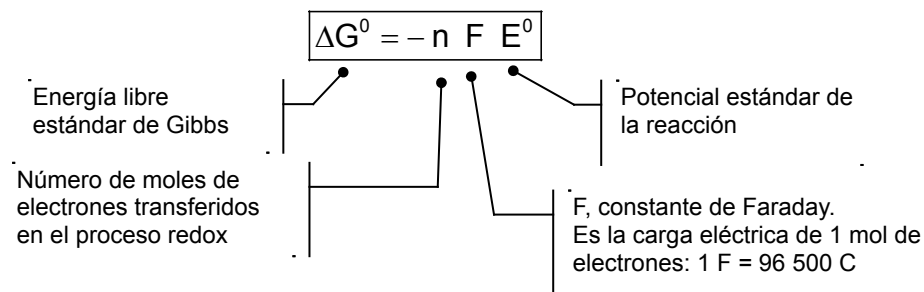


En una celda se denomina **ánodo** al electrodo en el que tiene lugar la **oxidación**.

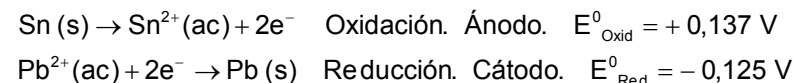
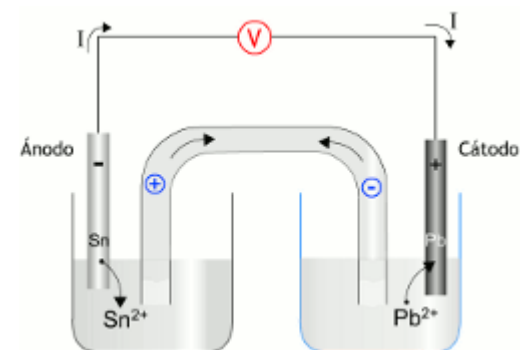
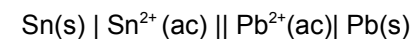
La diferencia de potencial entre ambos electrodos coincide con la fuerza electromotriz de la celda ( $E$ ). **La fuerza electromotriz ( $fem$ ) depende de la naturaleza de los electrodos, de la concentración de las disoluciones y de la temperatura. Por eso las  $fem$  se tabulan en condiciones estándar: concentración 1,0 M y  $25^\circ\text{C}$  y se notan como  $E^0$ .**

De manera general si enfrentamos dos semirreacciones podemos predecir cómo sería la reacción resultante:

- Se reducirá el que presente un mayor potencial de reducción.
- El que presente un potencial de reducción menor se oxidará.



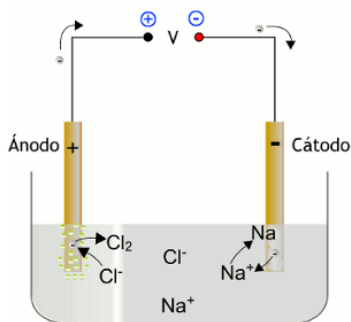
Como tanto  $n$  como  $F$  son constantes positivas, **una reacción será espontánea cuando  $E^0$  sea positivo.**



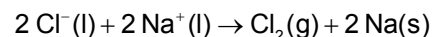
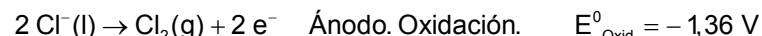
$$E^0 = E^0_{\text{Oxid}} + E^0_{\text{Red}} = -E^0_{\text{Oxid}} = +0,137 \text{ V} - 0,125 \text{ V} = 0,012 \text{ V}$$

## Tema 8. Electroquímica

**Producir una reacción química a partir de una corriente eléctrica, también es posible.** Para ello sólo hay que lograr que una corriente eléctrica (continua) pase a través de una sal fundida o una disolución acuosa de un electrolito. **La corriente eléctrica produce entonces en ambos electrodos reacciones de oxidación y reducción y el proceso se conoce con el nombre de electrolisis.**



Electrolisis de NaCl fundido



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}_{\text{Red}} + E^{\circ}_{\text{Oxid}} = -2,71 \text{ V} + (-1,36 \text{ V}) = -4,07 \text{ V}$$

**La reacción no será espontánea** y habrá que comunicar, como mínimo, una diferencia de potencial de 4,07 V para llevarla a cabo. En la realidad la diferencia de potencial necesaria para la electrolisis puede ser bastante mayor, debido a las **sobretensiones**, especialmente importantes cuando se desprenden gases o cuando se depositan sustancias sobre el electrodo.

**Cuando se realizan electrolisis de sustancias en disolución acuosa** (mucho más sencillas de realizar en la práctica) es más difícil de prever el resultado de la electrolisis, ya que **existen reacciones en competencia en ambos electrodos**. El que suceda una u otra dependerá de varios factores, uno de ellos la concentración de la sustancia disuelta.

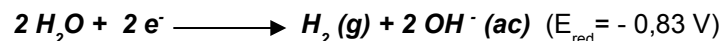
### Electrodo negativo (cátodo)

Hacia el cátodo se dirigirán los iones positivos que experimentarán una **reducción**

**Hay cationes que se reducen muy difícilmente. Esto ocurre con los cationes de los metales muy activos (alcalinos y alcalino-térreos).**

Metales menos activos como el Cu, Cr, Pb, Ag, Ni, Zn ... se reducen más fácilmente, razón por la que en la electrolisis de sus sales se depositan en el cátodo en su forma metálica.

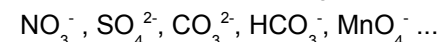
**En el cátodo también existe una reacción de competencia debida a la presencia del agua. El agua trata de reducirse para dar hidrógeno (gas):**



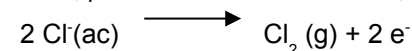
### Electrodo positivo (ánodo)

Hacia el ánodo se dirigirán los iones negativos que experimentarán una **oxidación**.

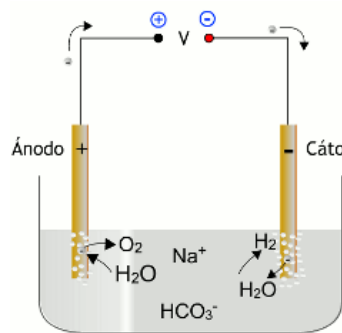
**Hay aniones que no son oxidables. Esto ocurre cuando el átomo central está en su estado de oxidación más alto.** Ocurre esto en los siguientes aniones:



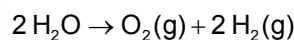
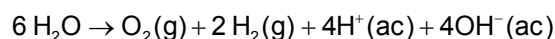
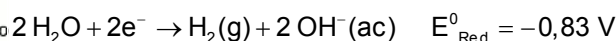
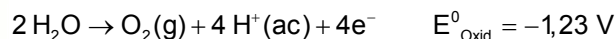
Otros iones, como el  $\text{Cl}^-$ , pueden oxidarse en el ánodo, dando  $\text{Cl}_2$  gas:



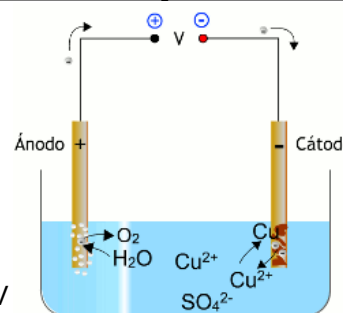
**En el ánodo también existe una reacción de competencia debida a la presencia del agua. El agua trata de oxidarse para dar oxígeno (gas)** según la siguiente reacción:



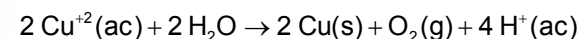
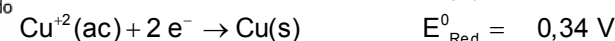
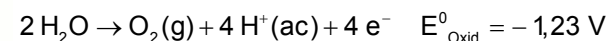
Electrolisis del agua



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}_{\text{Red}} + E^{\circ}_{\text{Oxid}} = -0,83 \text{ V} + (-1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$



Deposición del cobre



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = 0,34 \text{ V} + (-1,23 \text{ V}) = -0,89 \text{ V}$$