

Elaboré este texto pocos días antes del examen de Química de enero de 2015. Contiene información insignificante pero directamente relacionada con la asignatura que podría ser útil (o no) para el examen.

- Notas Para El Examen de Química

Ver **definiciones** tema 1. Interesantes las definiciones de **sal**, **número de oxidación**.

Operador hamiltoniano: Da la energía total de un sistema cuántico. Si se aplica a la función de onda, se obtiene la energía en forma de valor propio o autovalor:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Esta es la llamada ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica.

Para una partícula libre, el operador hamiltoniano toma la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + \hat{V}$$

(Es suma de energías cinética y potencial).

De este modo, la ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica queda como sigue:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + \hat{V}\right)\psi = E\psi \Rightarrow \left[-\frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{V}\right]\psi = E\psi$$

Esta es la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo** y se puede aplicar, por ejemplo, al átomo de hidrógeno. Aprovechando la geometría del problema, es más conveniente emplear coordenadas polares. La **función de onda**, que contiene toda la información del sistema cuántico, se puede poner como producto de otras dos:

$$\psi = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

La primera es la **función radial** y la segunda, la **función angular o armónico esférico**. Obsérvese de qué números cuánticos dependen.

Se llama **orbital atómico** a una solución particular de la ecuación de Schrödinger y que, por tanto, codifica toda la información sobre dicho sistema cuántico. Cada orbital atómico se define de forma unívoca fijando tres números cuánticos (n, m, l).

Un orbital no se puede representar gráficamente (tiene cuatro dimensiones), pero sí los armónicos esféricos.

El cuadrado de la función de onda resulta ser la **densidad de probabilidad**. Así, la probabilidad de hallar el electrón en un volumen diferencial es:

$$dP = |\psi|^2 d\tau$$

Y, para un volumen finito:

$$P = \iiint_V |\psi|^2 d\tau$$

Cumpléndose, pues, que:

$$\iiint_{\text{Todo el espacio}} |\psi|^2 d\tau = 1$$

La energía de los orbitales de un mismo nivel en átomos hidrogenoides es la misma (depende tan solo de n). Se dice que están **degenerados**.

Métodos para obtener funciones de onda aproximadas en átomos no hidrogenoides: **variaciones y perturbaciones**.

Un átomo **diamagnético** no tiene electrones desapareados (= **paramagnético**).

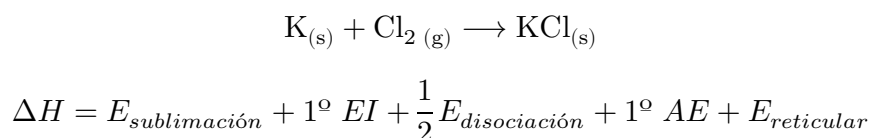
La carga nuclear efectiva es aproximadamente constante al descender en un grupo y aumenta al avanzar en un período.

Se define **radio atómico** como la mitad de la distancia internuclear.

La **energía de disociación** se define como la energía necesaria para romper un mol de enlaces de moléculas diatómicas gaseosas.

La **energía reticular** es la que se desprende en la unión de un mol de iones en estado gaseoso para formar un cristal iónico.

El valor de la energía reticular puede obtenerse aplicando el llamado **ciclo de Born-Haber**, en conjunción con la ley de Hess. Por ejemplo, para el KCl:



La energía reticular, así calculada, es negativa.

Las **fuerzas de Van der Waals** son las siguientes, ordenadas de mayor a menor intensidad: ión-ión, ión-dipolo, ión-dipolo inducido, dipolo-dipolo inducido, London (debidas estas últimas a deslocalizaciones electrónicas puntuales).

El **radio de Van der Waals** es la mitad de la distancia entre dos átomos no enlazados (i.e. que no pertenecen a la misma molécula).

Los distintos estados de agregación emergen a causa de la distinta intensidad de las fuerzas intermoleculares.

La **viscosidad** es la resistencia de una sustancia a fluir debido al rozamiento entre las capas de fluido. Disminuye con un aumento de la temperatura.

Recuérdese la ley de Newton:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{\partial v}{\partial z}$$

(Lo pongo como el que no quiere la cosa).

Los sólidos se clasifican tradicionalmente en cristalinos (iónicos, moleculares, metálicos) y amorfos.

La **teoría de bandas** explica el enlace metálico en base a la TOM. Según esta, los orbitales se apilan en grandes cuantías, formando bandas. La última banda siempre ocupada por electrones se denomina banda de valencia, y la siguiente (en términos energéticos), banda de conducción.

Un metal se dice **conductor** si las bandas de valencia y de conducción están muy próximas, de forma que los electrones pueden circular libremente entre una y otra.

Un metal se dice **aislante** si existe una separación notable entre las bandas de valencia y de conducción que impide que los electrones pasen con facilidad de una a otra.

Un metal se dice **semiconductor** si la distancia entre estas bandas no es demasiado grande ni pequeña. Se requiere algo de energía para que los electrones pasen de una banda a otra. Los semiconductores naturales se denominan **intrínsecos**. Un aislante se puede dopar para obtener un semiconductor tipo n o p.

La **ecuación de Clausius-Clapeyron**, en particular, puede relacionar la presión (de vapor) con la entalpía de vaporización:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} p$$

Integrando:

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta H_v}{RT^2} dT \Rightarrow \ln p = -\frac{\Delta H_v}{RT} + C$$

De esta forma, la recta $\ln p \sim \frac{1}{T}$ tiene pendiente $-\frac{\Delta H_v}{R}$, lo que permite calcular experimentalmente la entalpía de vaporización de una sustancia.

Mayores fuerzas intermoleculares -> Menor presión de vapor -> Mayor entalpía de vaporización/fusión -> Mayor punto de ebullición -> Mayor punto crítico.

El estado de agregación y, por tanto, los puntos de fusión y ebullición de una sustancia, dependen de la temperatura y la presión.

La representación de la variación de la temperatura de un cuerpo a medida que se le suministra energía (calor) se conoce como **curva de calentamiento-enfriamiento**.

Equilibrio entre formas alotrópicas (sólidos con distinta disposición microscópica).

La entalpía de sublimación es suma de la de fusión y la de vaporización.

En el **punto triple**, coexisten los tres estados de agregación en equilibrio.

En lo referente al diagrama de fases, el agua es una sustancia simple y extraña a causa de la pendiente negativa de la rama sólido-líquido, de forma que si aumentamos la presión, el hielo se funde.

La **tensión superficial** es el trabajo necesario para aumentar el área de la superficie de un líquido en la unidad de área.

$$\gamma^{\alpha\beta} = \frac{dW}{dS}$$

Se mide en Nm^{-2} . α y β simbolizan los dos medios que esta superficie delimita.

Los sistemas pueden ser cerrados (energía), aislados (nada) o abiertos (tanto energía como materia).

Una variable extensiva depende de la cantidad de sustancia considerada, a diferencia de una variable intensiva.

Las variables termodinámicas solo están definidas en una situación de equilibrio total.

Una variable termodinámica que no depende del camino seguido sino únicamente de los estados inicial y final del sistema es una **función de estado** y su diferencial es exacta. Así, para una función de estado:

$$\int dU = U_{final} - U_{inicial}$$

Por el contrario, para una diferencial inexacta, simbolizada por δU o por una d con una barra, no se podría calcular la integral de esta forma y habría que evaluarla en función de la trayectoria descrita.

En un proceso **reversible**, el sistema se encuentra siempre en equilibrio, de forma que es posible revertir el proceso con cambios infinitesimales en las condiciones externas. Si el proceso es irreversible, el sistema no se encuentra en equilibrio en algún punto.

Según el **primer principio de la Termodinámica**, en una transformación cíclica:

$$\oint Q + \oint W = 0$$

O sea, la suma del trabajo efectuado por/sobre un sistema y el calor ganado/cedido resulta ser una función de estado que denominaremos **energía interna**:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Esto es equivalente al principio de conservación de la energía.

Para un gas ideal a volumen constante, resulta:

$$dU = dQ_v = C_v dT \Rightarrow C_v = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Donde C_v es la **capacidad calorífica a volumen constante**. Esta expresión se puede integrar para dar el cambio de energía interna asociado a una variación en la temperatura a volumen constante.

Si la presión es constante:

$$dU = \delta Q + \delta W = dU = \delta Q - pdV \Rightarrow dQ_p = dU + pdV$$

Aparece una nueva función de estado, el calor a presión constante o **entalpía** (H). Al igual que antes, se puede poner:

$$dH = C_p dT \Rightarrow C_p = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Así, para un gas ideal y considerando estos calores constantes:

$$\Delta H = C_p \Delta T \qquad \Delta U = C_v \Delta T$$

Además:

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

Para un gas monoatómico:

$$C_p = \frac{5}{2}nR \qquad C_v = \frac{3}{2}nR$$

Para un gas diatómico:

$$C_p = \frac{7}{2}nR \qquad C_v = \frac{5}{2}nR$$

Y, en general, para gases ideales, $C_p - C_v = nR$ (relación de Mayer).

La entalpía de un elemento es nula cuando se encuentra en su estado de agregación más estable, a condiciones estándar.

A otra temperatura:

$$H = H^\circ + \int_{298}^T C_p(T) dT \cong H^\circ + C_p \Delta T$$

Las entalpías de una reacción en sentidos directo e inverso son iguales pero con signos opuestos (ley de Lavoisier-Laplace).

La **ley de Hess** establece la posibilidad de trabajar con las ecuaciones químicas de forma semejante a ecuaciones de un sistema lineal, operando igualmente con las entalpías.

La **entropía** es una función de estado que se interpreta como una medida del desorden del sistema (número de microestados, etc.).

Se define:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Toda sustancia tiene una entropía positiva, excepto una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto de temperatura, cuya entropía viene siendo nula (**tercer principio de la Termodinámica**).

Según el **segundo principio de la Termodinámica**, la entropía del Universo aumenta en un proceso espontáneo y permanece constante en un proceso en equilibrio. Téngase en cuenta que la variación de entropía del Universo es suma de la del sistema y la del medio (= entorno).

Para un proceso a presión constante:

$$\Delta S_{med} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Así, si el proceso es espontáneo:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H}{T} > 0 \implies -T\Delta S_{univ} = \Delta H - T\Delta S_{sis} < 0$$

Este es el **criterio universal de espontaneidad**.

Para procesos a presión y temperatura constante, definimos la **energía de Gibbs** como:

$$G = H - TS$$

En un cambio de fase (equilibrio entre dos estados de agregación):

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

La **solubilidad** es la máxima concentración de soluto que admite un disolvente a presión y temperatura determinadas. La solubilidad de un sólido aumenta con la temperatura, pero la de un gas decrece. Según la **ley de Henry**, la solubilidad de un gas es directamente proporcional a la presión.

Las **propiedades coligativas** son aquellas que dependen únicamente de la cantidad de partículas en disolución y no de la naturaleza de las mismas.

La presión de vapor de una disolución con una cierta concentración de soluto no volátil es siempre menor que la del disolvente puro (**disminución de la presión de vapor**). Según la **ley de Raoult**:

$$p_v = \chi p_v^o$$

Una **disolución ideal** verifica la ley de Raoult para todos sus componentes no volátiles.

La destilación fraccionada es la separación de los componentes de una mezcla aprovechando los distintos puntos de ebullición.

El punto de ebullición de una disolución es mayor que el del disolvente puro (**aumento ebulloscópico**). Se tiene:

$$\Delta T_b = mK_b$$

El punto de congelación de una disolución es menor que el del disolvente puro (**descenso crioscópico**). Se tiene:

$$\Delta T_c = mK_c$$

La **ósmosis** es el paso de disolvente de una disolución más diluida a otra más concentrada, estando estas en contacto por una membrana semipermeable. La presión requerida para detener el paso de disolvente se conoce como **presión osmótica** y se calcula como sigue:

$$\Pi = \frac{nRT}{V} = MRT$$

El **equilibrio químico** es un estado de equilibrio dinámico, ya que la reacción sigue produciéndose, pero las velocidades de reacción en sentidos directo e inverso son iguales, de manera que no se modifican las variables del sistema con el transcurso del tiempo.

Según la **ley de acción de masas**, en una reacción en equilibrio, una determinada relación entre las concentraciones de reactivos y productos se mantiene constante (**constante de equilibrio** referida a las concentraciones):

$$x_1X_1 + \dots + x_mX_m \longrightarrow y_1Y_1 + \dots + y_nY_n$$
$$K_c = \frac{\prod_{i=1}^n [Y]^y_i}{\prod_{j=1}^m [X]^x_j}$$

Equilibrio homogéneo (gases) / heterogéneo.

En un **equilibrio múltiple**, la constante de equilibrio es el producto de las constantes que corresponden a las etapas elementales.

En general, se tiene:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Cuando se alcanza el equilibrio:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Combinando esta ecuación con la definición de energía de Gibbs, se llega a:

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} = -\ln K$$

Esta expresión hace posible la obtención experimental de la constante de equilibrio. La representación del inverso de la temperatura frente al menos logaritmo natural de la constante de equilibrio proporciona una recta de pendiente $\frac{\Delta H^\circ}{R}$ y ordenada en el origen $-\frac{\Delta S^\circ}{R}$.

Derivando respecto de la temperatura, se obtiene la **ecuación de Van't Hoff**:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Su integración permite calcular constantes de equilibrio a distintas temperaturas.

El **principio de Le Châtelier** postula que la reacción de un sistema en equilibrio a un cambio en las condiciones del mismo tiende a restaurar la situación original.

El estado estándar de una disolución es el correspondiente a una concentración 1 M; el de un gas, a una presión de 1 atm.

Conocer las definiciones de **ácido y base** según Arrhenius, Brönsted-Lowry y Lewis.

Una **disolución tamponada** contiene grandes concentraciones (mayores que 0,1 M) de un ácido/base y su base/ácido conjugado (generalmente, en forma de sal). El pH de estas disoluciones se mantiene aproximadamente constante bajo la adición de pequeñas cuantías de ácido o base y viene dado por:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Un **indicador** ácido-base es una sustancia que experimenta un cambio en alguna de sus propiedades cuando se modifica el pH del medio. Generalmente, se trata de su color.

Para poder apreciar con claridad esta alteración en el color, se requiere que la relación entre las concentraciones de indicador ionizado e indicador no ionizado sea mayor que 10 o menor que 0,1. De esta forma, la **zona de viraje** (aquella en la que se produce el cambio brusco de color) se presenta cuando el pH es $\text{p}K_{In} \pm 1$.

Una disolución se dice **saturada** si el cociente de reacción es igual al producto de solubilidad. Cuando este cociente es mayor que el producto de solubilidad, la disolución está sobresaturada y el soluto **precipita**.

La **precipitación fraccionada** consiste en la eliminación de un tipo de iones en una disolución dejando los demás a través de precipitación selectiva.

Una **pila** o **celda galvánica** es cualquier dispositivo que produzca energía en forma de corriente eléctrica a través de una reacción redox espontánea.

El **punto salino** contiene un electrolito inerte y tiene como finalidad cerrar el circuito.

Una pila se representa de la siguiente forma:



El potencial del electrodo de hidrógeno en condiciones estándar (25 grados, 1 atmósfera, 1 molar) se toma como cero.

Cuan mayor (más positivo) sea el potencial de reducción de una sustancia, mayor es su tendencia a reducirse.

La **ecuación de Nernst**:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Solo se aplica cuando el circuito está abierto.

En el equilibrio:

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Se puede aplicar a **celdas de concentración** (aquellas compuestas por electrodos de la misma sustancia pero con distintas concentraciones). En estos casos, $E^{\circ} = 0 \text{ V}$.

La energía de Gibbs de una reacción redox viene dada por:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Una **batería** es un conjunto de celdas electroquímicas conectadas en serie, empleadas como fuente de corriente a volumen constante.

La **electrólisis** es el proceso opuesto al asociado a una pila: se fuerza una reacción redox no espontánea a través de energía eléctrica.

La **ley de Faraday** de la electrólisis postula que la cantidad de sustancia depositada en los electrodos es proporcional a la cantidad de carga que atraviesa el circuito:

$$n = \frac{Q}{n^{\circ} \text{ electrones} \cdot F} = \frac{It}{n^{\circ} \text{ electrones} \cdot F}$$

La **teoría de colisiones** explica las reacciones químicas a partir de colisiones entre las partículas de reactivos. En estas colisiones ha de estar involucrada una energía mínima que permita la rotura de enlaces y formación de otros tantos. Además, los choques deben ser eficaces (orientación determinada).

Según la **teoría del estado de transición**, los reactivos pasan por un estado de alta energía y corta duración, denominado complejo activado, antes de formar los productos, de ahí la necesidad de aportar esa diferencia de energías entre el complejo activado y el estado inicial, conocida como **energía de activación**.

La **velocidad de reacción** es la variación de la concentración de un reactivo o producto con el tiempo. Para que las velocidades referidas a cualquiera de los reactantes sea la misma, se expresa del siguiente modo:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A_{\text{reactivo}}]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B_{\text{producto}}]}{dt}$$

En una reacción monodireccional, homogénea, en un sistema cerrado, la velocidad se puede poner como:

$$v = k \prod_i [X]^x_i$$

Esta es la llamada **ley de velocidad**, que solo se puede determinar de forma experimental. Los exponentes x son los órdenes parciales respecto al reactivo correspondiente. La suma de todos ellos da el orden global de reacción.

La **constante de velocidad** depende de la temperatura y de la energía de activación, tal y como se desprende de la **ecuación de Arrhenius**:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Aplicando logaritmos a esta ecuación, se comprueba que la representación de $\ln k$ frente al inverso de la temperatura proporciona una recta de pendiente $-\frac{E_a}{R}$.

Una reacción suele ser suma de varias etapas elementales que constituyen el mecanismo de reacción. Especies que participan en alguna de las etapas pero no en la reacción global se conocen como intermedios de reacción.

La molecularidad es el número de moléculas o átomos que intervienen en un proceso elemental.

Un **catalizador** modifica el mecanismo de reacción, alterando en consecuencia la energía de activación (puede aumentarla o reducirla). Si la reduce, la velocidad de la reacción se incrementa. El catalizador no se consume a lo largo de la reacción y puede ser recuperado tras la misma.

La catálisis puede ser heterogénea, homogénea o enzimática.

La **resonancia** es un modelo que explica estructuras deslocalizadas como superposición de estructuras no deslocalizadas.

Unidad fórmula es la unidad más pequeña de un compuesto iónico.

La teoría del **enlace de valencia**, a pesar de tomar elementos de la Teoría Cuántica, todavía postula un enlace dirigido, localizado, a diferencia de la TOM.

Uno de los aciertos de la TOM es que predice correctamente el paramagnetismo/diamagnetismo de ciertas sustancias, e.g. oxígeno (según las estructuras de Lewis, debería ser diamagnética, lo cual contradice la experiencia).

Los orbitales se unen por regiones 'de igual signo' (vainas de Mecánica Ondulatoria).

Las fuerzas de London son las responsables de que un gas se pueda licuar.

El puente de hidrógeno es tan intenso porque el protón del núcleo del H no está apantallado.

La presión de vapor corresponde a un sistema en equilibrio líquido-vapor.

El **factor de Van't Hoff** para una disolución electrolítica se define como la relación entre el número de partículas en disolución tras la disociación y el número de partículas antes de la misma (unidad fórmula).

Aplicando esta corrección, se tienen ecuaciones como estas:

$$\Delta T_b = mK_b i$$

$$\chi_s = \frac{n_s i}{n_d + n_s i}$$

La suposición $\alpha \ll 1$ conduce a $K_a \cong c\alpha^2$.

En toda disolución acuosa, el agua aporta una concentración de protones de 10^{-7} que no puede ser despreciada si la concentración de ácido o base es próxima o menor que esta. PONER SIEMPRE EL 10^{-7} , *for RRA's sake*.

En una reacción catalizada, la reacción sin catalizar se sigue produciendo, pero se desprecia frente a la rápida.

El Faraday tiene por unidades J/V.

En la **protección catódica**, el metal que deseamos evitar que se oxide es convertido en cátodo, lo cual se consigue poniéndolo en contacto con un metal más reductor que constituye el **ánodo de sacrificio**.

La **corrosión** conlleva el deterioro de un material, generalmente metálico, a causa de una reacción redox. El agente oxidante suele ser el oxígeno atmosférico, que ioniza el metal. A su vez, otras moléculas de oxígeno se unen a los iones metálicos, dando óxidos. Se requiere un medio conductor, electrólito para hacer posible la transferencia de electrones. Este suele ser agua adherida a la superficie metálica.

Según los apuntes, la diferencia entre disociación e ionización es que el primero hace referencia a compuestos iónicos sólidos y, el segundo, a compuestos moleculares.

La **capilaridad** es una propiedad de los líquidos relacionada con la tensión superficial y las fuerzas intermoleculares que se manifiesta cuando este se aproxima a una superficie, apareciendo una fuerza de adhesión entre esta y el fluido. Si esta fuerza supera las de cohesión, el líquido se pega a la superficie y 'moja'.