

### LEYES DE LAS COMBINACIONES QUÍMICAS

- a) Ley de la conservación de la materia (Lavoisier): En toda reacción química la suma de la masa de la materia y la masa de la energía que intervienen en la misma, es una cantidad constante.
- b) Ley de las proporciones definidas (Prust): Cuando los elementos se combinan para formar un compuesto determinado, lo hacen siempre en una proporción ponderal constante, independientemente del proceso que se halla requerido para su formación.
- c) Ley de las proporciones múltiples (Dalton): cuando se combinan dos elementos entre sí y de su unión pueden resultar varios compuestos, se cumple que una cantidad de uno de ellos, en peso, se una con cantidades variables del otro, que varían según una relación simple.
- d) Ley de las proporciones recíprocas (Richter): Los pesos de los elementos diferentes que se combinan con un mismo peso de un elemento dado, son los pesos relativos de aquellos elementos que se combinan entre sí, o bien múltiplos o submúltiplos de estos pesos  $\Rightarrow$  *Peso equivalente*.

### TEORÍA ATÓMICA, HIPÓTESIS DE DALTON

Átomos = Indivisibles, idénticos (elementos), se combinan en relaciones sencillas, pueden formar varios compuestos.  $\Rightarrow$  Teoría errónea.

Partículas fundamentales = Electrones (-), protones (+) y neutrones (0).

### ISÓTOPOS

Son átomos de un mismo elemento que tienen igual número de electrones (número atómico) pero distinto número atómico. Pléyade del hidrógeno = Protio, Duterio y Tritio.

### LEYES VOLUMÉTRICAS

- a) Ley de los volúmenes de combinación entre gases (Gay-Lussac):  
 - Los volúmenes de 2 gases que reaccionan guardan entre sí una relación constante y sencilla.  
 - El volumen del gas obtenido guarda una relación constante y sencilla con los gases reaccionantes.
- b) Ley del número de moléculas en un volumen de gas (Avogadro): Volúmenes iguales de gases diferentes en las mismas condiciones de presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas.

### BASE EXPERIMENTAL DE LA TEORÍA CLÁSICA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA

- a) Teoría de Planck: Cuando un metal recibe energía en forma de ondas electromagnéticas emite electrones. Así, se descubrió que los electrones no disponen de cualquier cantidad de energía, sino que poseen cantidades determinadas de energía.  $E = n \cdot h$   $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$
- b) Energía de un sistema libre:  $E = E_{\text{cinética de traslación}} + E_{\text{cinética de rotación}} + E_{\text{potencial y cinética de vibración}} + E_{\text{electrónica}} + E_{\text{nuclear}}$ . Todos están cuantizados (cambios de estado de energía).
- c) Análisis de la energía emitida o absorbida por un sistema. Espectros: Se recogen las ondas emitidas en placas fotográficas de sensibilidad adecuada. Así se identifican las ondas por medio de su longitud de onda, frecuencia y número de onda.
- d) Espectro electrónica del hidrógeno: Series de ondas = Lyman, Balmer y Paschen  $\Rightarrow$  diversos estados energéticos del electrón.

$$\frac{1}{n} = \bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} \right) \cdot \left( \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109,677 \text{ cm}^{-1}$$

### POSTULADOS DE BÖHR

**1<sup>er</sup> Postulado**: Los átomos están constituidos según el modelo de Rutherford. Pero los electrones se mueven en órbitas circulares y estables y no emiten energía mientras se mantienen en su órbita ( $\Sigma F = 0$ ).

$$v = \frac{e}{\sqrt{m \cdot r}}$$

**2<sup>o</sup> Postulado**: Sólo son permitidas aquellas órbitas en las que el momento angular del electrón respecto al núcleo sea un número entero de  $h/2\pi$ .

**3<sup>er</sup> Postulado**: Un átomo emite energía cuando el electrón salta de una órbita superior activada a otra de menor activación y la absorbe en el paso contrario.

### CORRECCIONES DEL ÁTOMO DE BÓHR

**Corrección de Sommerfeld:** Debido al perfeccionamiento de los espectros se descubrió que casi todas las líneas del espectro del hidrógeno eran varias muy juntas, por lo que se llegó a la conclusión de que en cada órbita circular había varias órbitas muy juntas.  $\rightarrow$  N° cuántico  $l$  ( $0 \rightarrow n-1$ ).

**Efecto Zeeman:** Si el gas hidrógeno está bajo la acción de un campo magnético, las bandas finas de Sommerfeld se desdoblaron de nuevo  $\rightarrow$  los electrones provocan un campo magnético.  $\rightarrow$  N° cuántico  $m$  ( $-l \rightarrow +l$ ).

**Efecto Zeeman anómalo:** Se comprobó que cada línea del efecto Zeeman era en realidad dos muy juntas. Se consideró al electrón como una esfera cargada que gira sobre sí misma, y esto produce un campo magnético. 2 tipos de rotaciones  $\rightarrow$  N° cuántico  $s$  ( $\pm 1/2$ ).

### BASES DE LA MECÁNICA ONDULATORIA

**Dualismo corpúsculo - onda:** Todas las partículas elementales llevan una onda asociada, cuya longitud de onda es:  $\lambda = h / m \cdot v$ . Davinsson y Germer lograron difractar un haz de electrones. Si los electrones sufren difracción es porque son ondas.

**Principio de incertidumbre:** Es imposible conocer con exactitud a la vez la posición y la velocidad de una partícula. A medida que aumenta la precisión en la velocidad, disminuye la precisión en la posición.

### POSTULADOS DE LA MECÁNICA ONDULATORIA

**1<sup>er</sup> Postulado:** El estado de un sistema viene dado por una función, llamada función de estado, que debe ser aceptable (continua uniforme y con cuadrado integrable).

**2<sup>o</sup> Postulado:** A cada observable de un sistema le corresponde un operador de la ecuación de ondas y función de estado.

### PROPIEDADES PERIÓDICAS DE LOS ELEMENTOS

**Volumen atómico, radio atómico ( $d/2$ ), energía de ionización, afinidad electrónica y electronegatividad.**

### PROPIEDADES COLIGATIVAS

**Presión de vapor de una disolución:**  $P / P^{\circ} = x_d$

**Punto de congelación y punto de ebullición:**  $\Delta c = m \cdot K_c$      $K_c = R \cdot T \cdot c^2 / 1000 \cdot l$

$\Delta e = m \cdot K_e$      $K_e = R \cdot T \cdot e^2 / 1000 \cdot L$

**Ósmosis:**  $\Pi = \rho \cdot g \cdot h$      $\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$  (disoluciones diluidas)

### POSTULADOS DE LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

- 1 - Todos los gases están constituidos por un gran número de moléculas en continuo movimiento.
- 2 - Estos movimientos pueden ser de traslación, rotación o de vibración.
- 3 - Los choques de las moléculas contra la superficie del recipiente son los causantes de la presión.
- 4 - Las moléculas poseen volumen propio, por lo que se producen los choques.
- 5 - Los choques de las moléculas son perfectamente elásticos, por lo que no se pierde energía cinética.
- 6 - El valor de la E cinética de las moléculas de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta.
- 7 - Las fuerzas de atracción entre las moléculas de un gas dependen de su estructura, de su posición relativa y de la distancia que les separa.

### COMPORTAMIENTO NO IDEAL DE LOS GASES

Las moléculas se atraen entre sí, lo que explica la formación de los líquidos y sólidos. A bajas presiones los errores cometidos son muy bajos. Teóricamente en el cero absoluto cesa el movimiento de las partículas.

### TIPOS DE MOVIMIENTOS MOLECULARES

Dado que los líquidos y sólidos existen a temperaturas mayores del cero absoluto, en ellos también existe movimiento de partículas. GAS (movimientos de traslación, rotación y vibración), LÍQUIDO (movimientos de rotación y vibración) y SÓLIDO (movimientos de vibración).

### GASES REALES, DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL

A bajas presiones el gas es comprimido y las fuerzas intermoleculares de atracción actúan disminuyendo más el volumen. A altas presiones la concentración de las moléculas provoca que exista una repulsión entre ellas y evitan que el volumen disminuya hasta los valores previstos.

**Ecuaciones de estado:** Correcciones: El volumen disponible para las moléculas no es V, sino V - b. Las moléculas interactúan entre sí.

Ecuación de Van der Waals  $\hat{a}$  
$$\left( P + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) (V - b \cdot n) = n \cdot R \cdot T$$

Ecuación de Virial  $\hat{a}$   $PV / RT = 1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots$ , para un mol de gas.

### FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

1 - Naturaleza de los compuestos que intervienen en la reacción.

2 - Superficie de contacto entre las sustancias reaccionantes.

3 - Temperatura  $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

4 - Presencia de catalizadores.

5 - Concentración de las sustancias reaccionantes

### EQUILIBRIOS IÓNICOS. CONSTANTE DE IONIZACIÓN

Los electrolitos pueden ser fuertes o débiles dependiendo de sus iones constituyentes. El equilibrio que se establece en los electrolitos débiles es igual al de las reacciones reversibles, por lo que se puede aplicar la ley de acción de masas, con sus respectivas constantes.

### PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Todos los sólidos se disuelven aunque sólo sea ligeramente. La solubilidad es el número de moles por litro de soluto disueltos en una disolución saturada. En los equilibrios se define la constante llamada producto de solubilidad.

### APLICACIONES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

1 - Conocer si formará un precipitado. Si el producto de las concentraciones de los iones es mayor al producto de solubilidad del compuesto a formar, entonces no se formará precipitado.

2 - Conocer la concentración de los iones que quedan libres.

3 - Separaciones de compuestos por precipitación.

4 - Efecto del ion común: La solubilidad de una sal disminuye mucho cuando en la disolución existe un ion común.

5 - Efecto salino: La solubilidad de una sal aumenta cuando existen en la disolución otras sales disueltas.

### FUERZA DE UN SISTEMA REDOX. POTENCIAL NORMAL

La fuerza de un sistema viene dada por su potencial redox, que es la capacidad para transferir electrones. Este potencial depende del n° de oxidación, de la actividad de las formas oxidadas y reducidas y de la naturaleza

del sistema o del medio: 
$$E = E_0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{(Ox)}{(Red)}$$

### ENERGÍA ELÉCTRICA DE LAS REACCIONES REDOX

La transformación de la energía química de las reacciones redox produce energía eléctrica. Esto se produce en las pilas. El proceso inverso se llama electrólisis. En las reacciones redox de las pilas hay desprendimiento de energía en forma de calor y transferencia de electrones.

### EFECTO INDUCTIVO Y ELECTRÓMERO

El centro de gravedad de la carga negativa no coincide con el centro de gravedad de la carga positiva → Enlace polarizado. El efecto inductivo se mide por el momento dipolar. Es considerable en enlaces de C. En una cadena larga la polaridad que afecta a un carbono afecta a su vez al siguiente, pudiéndose así polarizar toda la molécula.

El efecto electrómero se da en enlaces simples y consiste en la destrucción de uno o más orbitales, quedándose así un átomo (+) y otro (-). Este efecto da una gran reactividad a las moléculas y esta provocado por la presencia de una sustancia dipolar o por inestabilidad de la molécula.

#### VELOCIDAD DE REACCIÓN:

Mide la rapidez con la que los reactivos se convierten en productos. Es el número de moles transformados por unidad de tiempo. La velocidad de reacción no es constante, por lo que es más correcto definir una velocidad instantánea. Para sustancias gaseosas no se usan concentraciones, sino presiones parciales.

$$V = K [A]^a [B]^b$$

#### MOLECULARIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN:

A → orden parcial de reacción con respecto a A.

→ a + b = orden total.

B → orden parcial de reacción con respecto a B.

La molecularidad de una reacción es el número de moléculas que chocan en la fase lenta, no es la misma que el orden ya que este último es empírico.

#### VIDA MEDIA:

Es el tiempo en el que se ha consumido la mitad de su cantidad inicial.

#### LEY DE ACCIÓN DE MASAS:

En todas las reacciones llega un momento en el que las velocidades  $V_1$  y  $V_2$  se igualan → Equilibrio.

El producto de las concentraciones de los cuerpos que resultan en una reacción reversible dividido por el producto de las sustancias reaccionantes, tomadas en el momento del equilibrio es una constante, para cada temperatura, llamada constante de equilibrio. Toda variación en alguna de las condiciones de un sistema en equilibrio produce un desplazamiento que se opone a la causa que lo ha producido.

#### CONCEPTO DE ÁCIDOS Y BASES:

##### Gay-Lussac:

Ácido → sustancia que se neutraliza con la base.

Base → sustancia que se neutraliza con el ácido.

##### Arrenius:

Ácido → sustancia que en disolución acuosa se ioniza y proporciona protones a la disolución.

Base → sustancia que en disoluciones acuosa proporciona iones hidroxilo a la disolución.

Neutralización → Un ácido elimina las propiedades de una base, y viceversa.

#### DISOLUCIONES REGULADORAS. AMORTIGUADORAS O TAMPONES:

El pH de las disoluciones corrientes varía bruscamente por dilución o por pequeñas adiciones de ácidos o bases. Sin embargo existen determinadas soluciones que se caracterizan porque su pH permanece prácticamente invariable por dilución o por adición de cantidades moderadas de ácidos o bases. En la práctica se preparan mezclando un ácido o una base débil con una de sus sales muy disociadas.