

QUÍMICA- TERMODINAMICA Y BIOENERGETICA

DEFINICIONES:

- Termodinámica: ciencia que estudia las relaciones entre el calor y las demás formas de energía.
- Sistema y entorno: un sistema que puede ser cualquier objeto, cualquier cantidad de materia, cualquier región del espacio, etc., seleccionado para estudiarlo y aislarlo (mentalmente) de todo lo demás, lo cual se convierte entonces en el entorno del sistema: sistema + entorno = universo
 - Sistema aislado: no puede intercambiar materia ni energía con su entorno
 - Sistema cerrado: solo puede intercambiar energía con su entorno, pero no materia.
 - Sistema abierto: puede intercambiar materia y energía con su entorno.
- Funciones de estado: son magnitudes cuyas variaciones para un sistema aislado dependen de los estados inicial y final exclusivamente, siendo independientes del camino seguido.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA (LEY DE LA CONSERVACION DE LA ENERGIA

Si un sistema está aislado su energía es constante. Pero si este sistema interacciona con su entorno su variación de energía interna:

$$\Delta U \text{ (función del estado)} = \Delta Q \text{ (calor absorbido)} - \Delta W \text{ (trabajo realizado)}$$

El calor absorbido a presión constante:

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V = \Delta H \text{ (entalpia) (función del estado)}$$

Tenemos ya dos funciones del estado: ΔH y ΔU

- Reacción exotérmica: transcurre con desprendimiento de calor ($\Delta H < 0$)
- Reacción endotérmica: reacción que absorbe calor del entorno ($\Delta H > 0$)
- Si $\Delta H = 0$, entonces la reacción transcurre sin intercambio de calor.

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La primera ley de la termodinámica establece que si ocurre un suceso en el que, por ejemplo, la mitad del contenido del líquido se enfría espontáneamente desde T_0 a T_1 , la otra mitad de su contenido se calentará desde T_0 a T_2 de tal manera que los incrementos son iguales ($T_0 - T_1 = T_0 - T_2$), para que la cantidad de energía del sistema sea la misma.

Proceso reversible:

Es un proceso espontáneo: parte de la energía que se libera es en forma de calor, y no es posible convertir todo el calor producido en trabajo. Así, una forma de enunciar el segundo principio de la termodinámica es que es imposible construir una máquina que operando cíclicamente, no produzca otro efecto que la absorción de calor de un depósito y su conversión en una cantidad equivalente del trabajo. A esa supuesta máquina se le conoce como móvil perpetuo de segunda especie.

Entropía (función de estado)

Para un sistema reversible, en equilibrio $dS = \delta S_e + \delta S_i$; $\delta S_i = 0$

Donde Q_{rev} es el calor absorbido por el sistema en un proceso isotérmico y reversible.

Para un proceso irreversible (espontáneo), $\delta S_i > 0$

$dS = \delta Q_{in}/T + \delta S_i ; \Delta S > Q_{in}/T$

Siempre que $\Delta S > Q/T$ la reacción tendrá lugar (**proceso espontáneo**)

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

-Se establece una referencia para los valores de la entropía.

-En un sólido cristalino a la temperatura de cero absoluto, 0K, la energía de sus átomos es cero y no poseen movimiento, por lo que existe un orden de sus átomos en la red cristalina.

La entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros es 0 a la temperatura de 0 absoluto
--

ENERGIA LIBRE

$$dS > Q/T; \text{ a P y T constantes } Q = dH; TdS > dH; dH - TdS < 0$$

Si un proceso tiene lugar se cumplirá que $dG < 0$, $dG = 0$ en el equilibrio.

A, P y T constantes el proceso se realizará siempre que $dG < 0$ y la condición de equilibrio vienen dada por $dG = 0$. Al símbolo G se le denomina energía libre de Gibbs, y queda definida por la expresión:

Función del estado: $G = H - T \cdot S$

Para una reacción a P y T constantes:

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

Si:

- $\Delta G < 0$: la reacción será espontánea \rightarrow exoergónica
- $\Delta G = 0$: la reacción no transcurre en ningún sentido \rightarrow equilibrio
- $\Delta G > 0$: la reacción no transcurre en el sentido previsto \rightarrow endoergónica

ESTADO ESTANDAR

Se define a presión de 1 atmosfera, a una concentración 1M para todas las especies que intervienen en el proceso, y no se especifica la temperatura.

El estado estándar se representa con un cero como superíndice:

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

El estado estándar bioquímico, se diferencia del estado estándar solamente en que la concentración de protones se define a $10^{-7}M$ en vez de 1M, siendo el pH = 7.

Para indicar el estado estándar bioquímico se añade una tilde al lado del superíndice:

$\Delta G^{0'} = \Delta H^{0'} - T \Delta S^{0'}$

No confundir con:

Condiciones estándar \rightarrow 1 atm y $0^\circ C$

Condiciones normales \rightarrow 1 atm y $15^\circ C$, $20^\circ C$, $25^\circ C$ o $27^\circ C$

Estos términos están relacionados con la temperatura, a diferencia de el estado estándar.

ENERGIA LIBRE Y EQUILIBRIO

Supongamos una reacción general de tipo:



Se puede demostrar que la variación de energía libre para esta reacción será:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio, las concentraciones serán concentraciones en equilibrio y el cociente será la constante de ese equilibrio. A su vez, en el equilibrio, $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln K = 0; \Delta G^0 = - RT \cdot \ln K$$

EJEMPLO

PROBLEMA: bajo condiciones estándar una de las etapas en la producción fotosintética de la glucosa no sucede espontáneamente:

Fructosa-6-fosfato + gliceraldehido-3-fosfato \rightarrow eritrosa-4-fosfato + xilulosa-5-fosfato

$$\Delta G^0 = 1.5 \text{ kcal/mol}$$

¿Puede suceder la reacción en un cloroplasto donde las concentraciones son las siguientes?

- Fructosa -6-fosfato = $53 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- Gliceraldehido-3-fosfato = $3.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- Eritrosa-4-fosfato = $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- Xilulosa-5-fosfato = $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$$\Delta G = 1.5 \cdot 103 + 1.98 \cdot 2983 \ln \frac{2.1 \cdot 2.1}{53 \cdot 3.2} = -653.4 \text{ cal/mol} = -0.6534 \text{ kcal/mol}$$

VARIACION DE LA Keq CON LA TEMPERATURA

En el equilibrio y derivando con respecto a T:

Po otra parte: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; $\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0$

Derivando con respecto a T, y suponiendo que ΔH^0 y ΔS^0 son independientes de T:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)}{dT} = \frac{d\left(\frac{\Delta H^0}{T}\right)}{dT} - \Delta S^0$$

Como C es producto de la primera reacción se pueden acoplar las reacciones.

La variación de energía libre de la última reacción, dependerá de las dos anteriores.

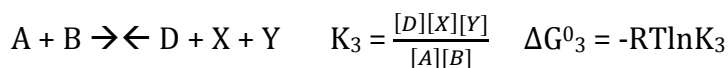
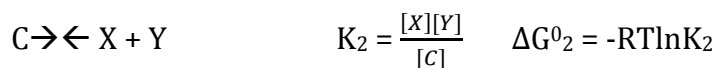
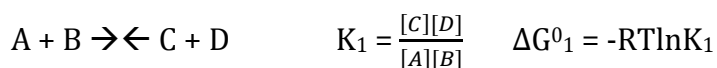
Para que sea espontanea la variación de energía libre de la ecuación 3 tiene que ser negativa.

*Esto permite que si en alguna ruta metabólica hay reacciones no espontaneas, si esta ruta posee reacciones intermedias muy negativas , al acoplarse la reacción global es negativa y, por tanto, espontánea.

Las reacciones que son muy energéticamente favorables suelen proceder de hidrolisis. La hidrolisis de ATP a ADP + PPi es una reacción acoplada fuente de energía.

Otros compuestos como los nucleótidos poseen reacciones REDOX que producen energía.

ACOPLAMIENTO DE REACCIONES QUIMICAS



$$K_3 = \frac{[D][C]}{[A][B]} \cdot \frac{[X][Y]}{[C]} = K_1 \cdot K_2$$

$$-RT \cdot \ln K_3 = -RT \cdot \ln K_1 - RT \cdot \ln K_2 : \Delta G^0_3 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2$$

El ATP es un compuesto que su hidrólisis da mucha energía, es una reacción que se acopla a muchas reacciones bioquímicas, y se utiliza como fuente de energía. No solo el ATP, otros derivados de nucleótidos también, y otros compuestos como los que intervienen en reacciones de oxidación- reducción (NADH...).

CICLO DEL ATP

El ATP se hidroliza a difosfato, son reacciones endergónicas. La energía de las reacciones endergónicas (p.ej.: síntesis de proteínas, transmisión nerviosa, contracción muscular...)

Energía de reacciones exoergónicas (p.ej.: respiración celular)

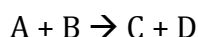
QUÍMICA- CINÉTICA QUÍMICA- Tema 2

CONTENIDO:

- Velocidad de reacción
- Ecuaciones de velocidad
 - De 1º orden
 - De 2º orden
 - Ecuaciones integradas
- Periodo de vida media
- Efecto de la temperatura
- Catálisis química

VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de una reacción se podrá medir como **la variación de la concentración de alguno de sus reactivos o productos con el tiempo**, la velocidad de reacción será la velocidad de formación de sus productos, o la velocidad de desaparición de sus reactivos:



-Velocidad de desaparición de A, V_A : $V_A = -d(A)/dt$

-Velocidad de formación de C, V_C : $V_C = d(C)/dt$

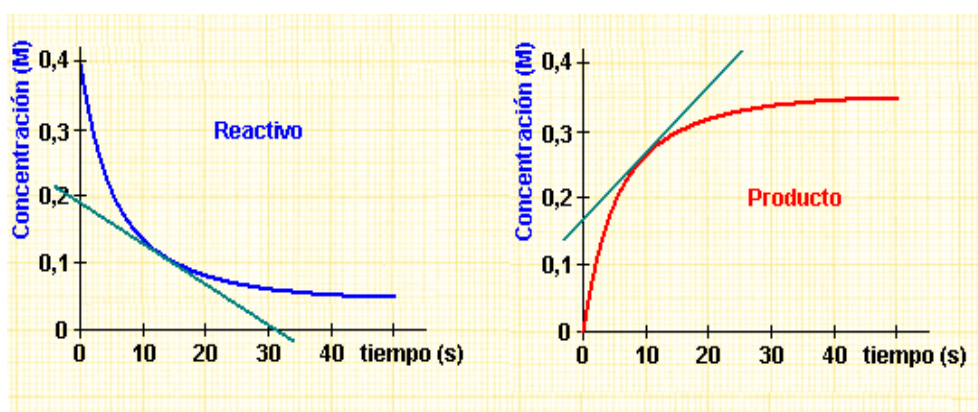
las unidades de la velocidad serán unidades de concentración por unidad de tiempo, por ejemplo, moles $l^{-1} s^{-1}$, es decir Ms^{-1}

Unidad internacional (U.I.): que se define como la cantidad de enzima que produce 1 μmol de producto en 1 minuto de tiempo de reacción.

Actividad específica (A.E.). U.I./mg de enzima:

$$V = \frac{\frac{\mu\text{moles de producto}}{\text{min}}}{\text{mg de enzima}} = \text{A.E.}$$

(grafica: concentración de producto/tiempo de reacción)

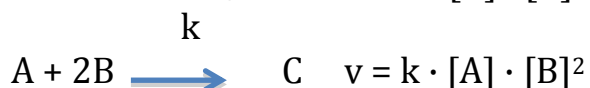
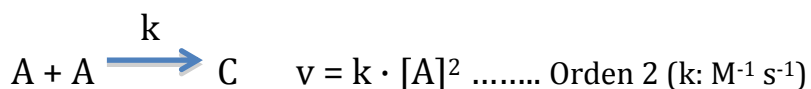
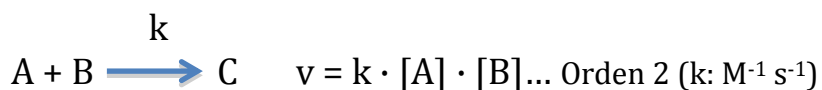
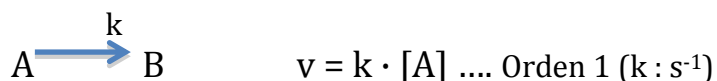


ECUACIONES DE VELOCIDAD

Ecuación empírica: $v = k \times [\text{reactivos}]^n$

Constante de velocidad

Orden de la reacción

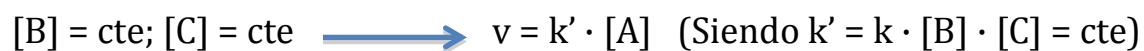
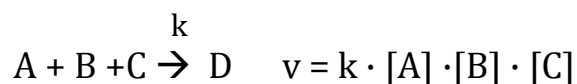


Orden 3 (k: M⁻² s⁻¹)

*Molecularidad y orden de reacción

ECUACIONES DE VELOCIDAD

Las reacciones de orden superior a la unidad se pueden estudiar experimentando como reacciones de primer orden, manteniendo constantes las concentraciones de todos los reactivos menos de uno:

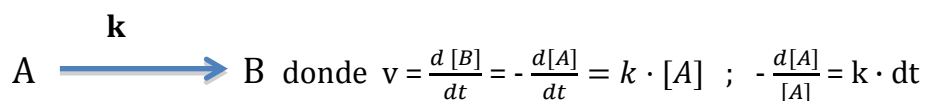


Ecuación de pseudo-primer orden

ECUACIONES INTEGRADAS DE VELOCIDAD

Como varia la concentración de sustrato o producto con el tiempo de la reacción.

Ecuaciones de primer orden

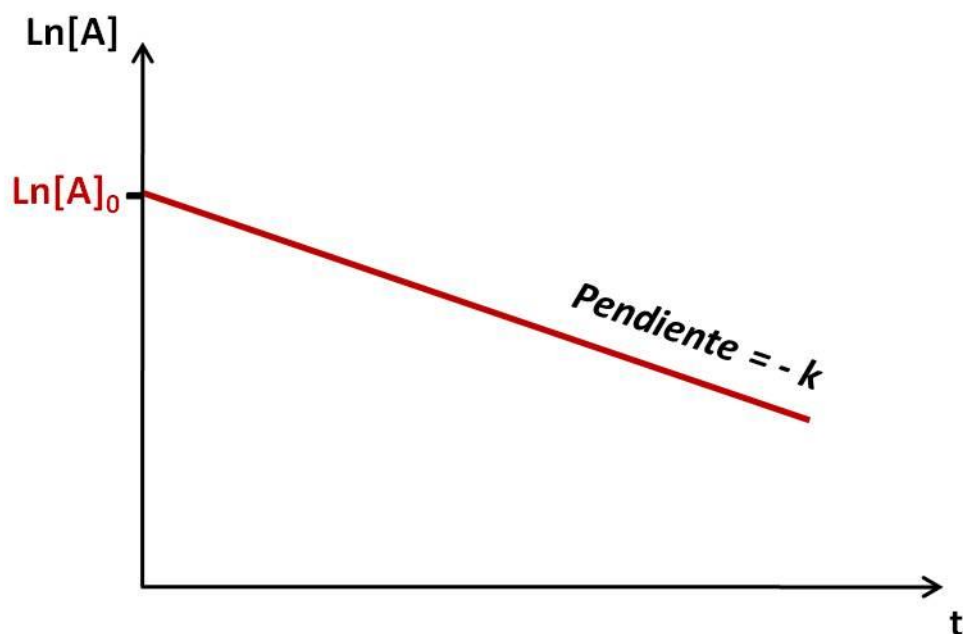


Integrando entre $t = 0$ y t :

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt; \quad -\ln \frac{[A]}{[A]_0} = k \cdot t$$

$$[A] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$\ln [A] = -k \cdot t + \ln[A_0]$$



PERIODO DE VIDA MEDIA:

Se define el periodo de vida media (Semiperiodo) de A, $t_{\frac{1}{2}}$ como el tiempo de

reacción necesario para que la concentración de A se reduzca a la mitad:

Primer orden: $A \rightarrow$ productos

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

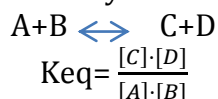
Segundo orden: $2^a \rightarrow$ productos

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K \cdot [A_0]}$$

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Como depende la constante del equilibrio con la temperatura (Ecuación de Van't Hoff)

→ Relación entre constante de equilibrio y velocidad:



Al ser un equilibrio tiene constante de equilibrio y constante de velocidad hacia la derecha o izquierda.

$A+B \rightarrow C+D \rightarrow$ No hay constante de equilibrio porque no es un equilibrio pero si tiene una constante de velocidad.

La velocidad seria la siguiente: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$

$C+D \rightarrow A+B \rightarrow v' = k' \cdot [C] \cdot [D]$

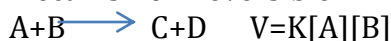
La condición de equilibrio consiste en que $v = v'$

Integrando la ecuación de Van't Hoff → **Ecuación de Arrhenius**

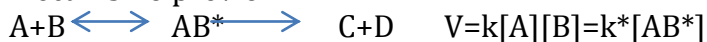
$$\ln k \cdot \ln A - \frac{E_a}{RT} : K = a \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$$

CATALISIS QUÍMICA

Mecanismo irreversible:



Mecanismo previo:

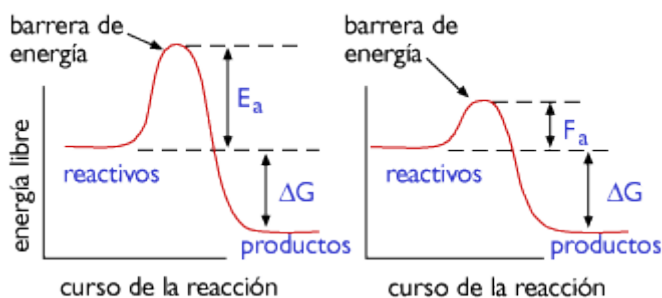


Complejo AB^ progresan mediante una etapa irreversible hasta dar los productos C y D

$$K=A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación de Arrhenius}$$

Reacción no catalizada

Reacción catalizada



$$F_a = E'_a$$

Reacciones muy exoergónicas, aunque energéticamente son muy favorables, cinéticamente no lo son porque requieren mucha EA, luego son muy lentas.

Los catalizadores encuentran otro camino para la reacción que posea una EA menor, y por tanto una cinética mayor.

Los catalizadores intervienen en la reacción pero no se consumen.

Los enzimas son catalizadores de las reacciones biológicas.

Un catalizador no va a modificar los parámetros termodinámicos de la reacción (No altera la energía libre, ni la constante de equilibrio), pero si la constante de velocidad (parámetros cinéticos).

QUÍMICA- RADIACIÓN Tema 3

CRISTINA ORTIZ PÉREZ-HITA

TEMA 3. RADIATIVIDAD

- Elementos radiactivos
- Tipos de emisión
- Estabilidad nuclear
- Series radiactivas
- Periodo de semidesintegración
- Unidades
- Aplicaciones

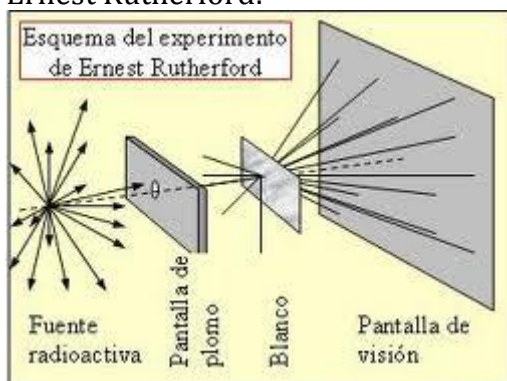
ELEMENTOS RADIATIVOS:

Son elementos que descomponen (núcleos inestables de elementos) → emisión de partículas. Esto se conoce como *radiactividad*.

Los elementos radiactivos de la naturaleza:

TIPOS DE EMISIÓN:

Ernest Rutherford:

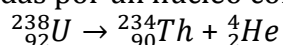


Encontró tres tipos de emisión que se comportaban de diferente manera:

- Rayos alfa α : se desvían al polo negativo
- Rayos beta β : se desvían al polo positivo
- Rayos gamma γ

Partículas α :

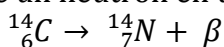
Las partículas alfa corresponden a la emisión de partículas con carga positiva del núcleo de un átomo y no es otra cosa que un núcleo de helio, o sea que están formadas por un núcleo con dos protones y dos neutrones.



Partículas β :

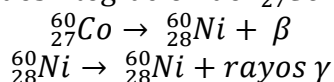
Otra forma de radiación son los rayos beta o radiación beta, son partículas con carga negativa, y son en realidad electrones emitidos por los núcleos de los átomos radiactivos.

Sin embargo, en el núcleo no hay electrones, la emisión de 1 electrón es el resultado de la transformación de un neutrón en un protón y un electrón.



Radiación γ

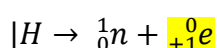
La radiación γ es una forma de radiación electromagnética. La emisión de partículas va acompañada de la emisión de un exceso de energía en forma de radiación γ . Un ejemplo es la desintegración del ${}^{60}_{27}\text{Co}$:



Propiedades :	α	β	γ
Carga	+2	-1	0
Masa	6.64×10^{-24}	9.11×10^{-28}	0
Poder de penetración en materiales	1	100	10,00
Velocidad	Low Piece Paper	Moderate Piece wood	High Lead wall
	5-7% c	>90% c	c
Nature of radiation	${}^4_2\text{He}$	${}^0_{-1}e$	${}^0_0\gamma$

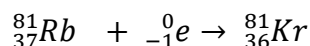
OTROS TIPOS DE EMISIÓN:

Emisión de un **positrón**, de masa igual a la del electrón pero con carga positiva ${}^0_{+1}e$, por lo que también se le denomina beta+. Sin embargo en los núcleos no hay positrones. Su emisión se puede considerar como el resultado de la conversión de un protón en un neutrón:



${}^0_{+1}e \rightarrow$ positrón

Algunos núcleos inestables experimentan transformaciones sin emitir partículas. En lugar de ello, uno de los electrones internos del átomo se incorpora al núcleo: **captura electrónica**. La masa atómica es la misma, pero disminuye en una unidad el número atómico.



ESTABILIDAD NUCLEAR

Si representamos el número de neutrones del núcleo frente al número de protones, encontramos una dependencia lineal, puesto que el núcleo posee el mismo número de protones que de neutrones

Conforme aumenta el n° de protones, cuesta más mantener esas cargas compactas, luego se necesitan más número de neutrones para estabilizar las cargas.

SERIES RADIATIVAS

La radiactividad supone una descomposición continua del núcleo.

Consiste en que el elemento desprende partículas hasta que transforma un elemento en otro.

En la naturaleza ocurren series radiactivas. Un elemento radiactivo natural descompone con tres series distintas:

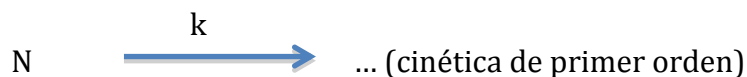
- Serie del Actinio
- Serie del Uranio
- Serie del Torio

Núm. de masa	Serie	Padre	Vida media en años
$4n$	Torio	$^{232}_{90}\text{Th}$	1.39×10^{10}
$4n + 1$	Neptunio	$^{237}_{93}\text{Np}$	2.25×10^6
$4n + 2$	Uranio	$^{238}_{92}\text{U}$	4.51×10^9
$4n + 3$	Actinio	$^{235}_{92}\text{U}$	7.07×10^8

(Foto Ana)

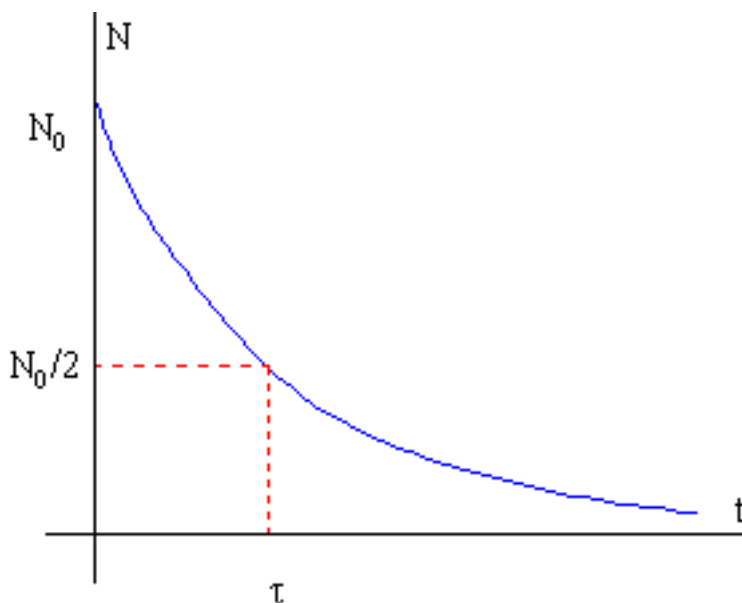
PERIODO DE SEMIDESINTEGRACIÓN

O tiempo de vida media, como el tiempo que tarda una masa de isotopo en reducirse a la mitad.



$$V = \frac{dN}{dt} = -kN$$

$$\frac{1}{2}N_0 = N_0 e^{-k \cdot t_{1/2}} ; \ln \frac{1}{2} = -k \cdot t_{1/2} ; t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



$$N = N_0 e^{-k \cdot t_{1/2}}$$

$$N = N_0 e^{\frac{-0,693}{t_{1/2}} t}$$

$$\frac{-0,693}{t_{1/2}} = k$$

Dentro de una serie radiactiva que está en equilibrio (estado estacionario), las proporciones de los diferentes isotopos son constantes, esto quiere decir que las velocidades de desintegración y de formación son idénticas. Para un isotopo de una serie radiactiva se cumplirá:

$$K_1 N_1 = K_2 N_2 = K_3 N_3 = \dots = K_n N_n$$

$$\frac{N_1}{t_{1/2(1)}} = \frac{N_2}{t_{1/2(2)}} = \dots = \frac{N_n}{t_{1/2(n)}} = (\text{cte})$$

$$\frac{\lambda}{N_0 \cdot t_{1/2}}$$

Ejemplo 4.1: calcular la cantidad de $^{210}_{82}\text{Pb}$ que existirá por gramo de $^{226}_{82}\text{Ra}$.

Utilizando la ecuación anterior tenemos: $\frac{N_1}{N_2} = \frac{\frac{t_{1/2}(1)}{2}}{\frac{t_{1/2}(2)}{2}}$

$$N_{\text{Pb}} = N_{\text{Ra}} \cdot [t_{1/2}(\text{Pb}) / t_{1/2}(\text{Ra})] = (1\text{g}/226) \cdot 22 \text{ años}/1620 \text{ años} = 6'01 \cdot 10^{-5} \text{ átomos gramo}$$

$$\text{gPb} = 6'01 \cdot 10^{-5} \cdot 210 = 0,0126 \text{ gramos}$$

por lo que tendremos 0,0126 de $^{210}_{82}\text{Pb}$ por gramos de $^{226}_{82}\text{Ra}$ en el mineral

MEDIDAS DE LA RADIATIVIDAD: UNIDADES

La unidad de radiactividad mas utilizada es el curio, Ci, que es la velocidad de desinteracion, y tiene un valor de $3'7 \cdot 10^{10}$ desintegraciones por segundo, d.p.s. esta unidad mide el numero de nucleos que se descomponen por segundo.

$$1\text{Ci} = 3'7 \cdot 10^{10} \text{ d.p.s} = 2,22 \cdot 10^{12} \text{ d.p.m (desintegraciones por minuto)}$$

$$\text{d.p.m} = \text{c.p.m} / {}^0/1 \text{ eficiencia; c.p.m} = {}^0/1 \text{ eficiencia} \times \text{d.p.m}$$

$$\text{mCi} = 3'7 \cdot 10^{10} = 2,22 \cdot 10^9 \text{ d.p.m; microCi} = 3'7 \cdot 10^4 \text{ d.p.s} = 2.22 \cdot 10^6 \text{ d.p.m}$$

$$1\text{Ru (Rutherford)} = 10^6 \text{ d.p.s} = 6 \cdot 10^7 \text{ d.p.m; } 1\text{Ci} = 3'7 \cdot 10^4 \text{ Ru}$$

Roentgen (rayos X): cantidad de radiación capaz de producir en 1c.c de aire seco y en condiciones normales, $2'08 \cdot 10^9$ pares de iones ($83'8$ ergios = microcal)

Rad (radiation absorbed dose): dosis absorbida de radiación y equivale a $2'388 \cdot 10^{-6}$ cal/g de tejido o 100 erg/g.

Rem (roentgen equivalent man) es un rad multiplicado por el equivalente biológico, RBE, que tiene en cuenta el tipo de radiación.

Radiación	R.B.E.
Neutrones	10
Rayos X	1
Rayos γ	1
Emisión β	1
Emisión α	20

Ejemplo 4.2: vamos calcular el número de Ci de una muestra de 1 mg de ^{226}Ra sabiendo que su $t_{1/2} = 1620$ años

El número de átomos desintegrados por segundo en la muestra radiactiva es $3'7 \cdot 10^{10}$ Ci, que es la velocidad de desintegración.

El numero de átomos se calculará por el producto del número de moles, m, y el numero de Avogadro, N, de esta manera se puede reescribir la ecuación,4.2, de la forma siguiente:

$$V = k \cdot m \cdot N$$

Sustituyendo por sus valores:

$$3'7 \cdot 10^{10} \cdot \text{Ci} = k \cdot m \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$$

$$\begin{aligned} 1\text{Ci} &= 3'7 \cdot 10^{10} \text{ dps} \\ 1\text{Ci} &= 2.22 \cdot 10^{12} \text{ dpm} \end{aligned}$$

teniendo en cuenta que $k = 0,693 / t_{1/2}$ (ver ecuación 4.3) tenemos:

$$\text{Ci} = 1'13 \cdot 10^{13} \cdot m/t_{1/2}(\text{s}); m = \text{gramos} / \text{masa atómica} = 0.001\text{g}/226 = 4.43 \cdot 10^{-6} \text{ moles de Ra; y el } t_{1/2} = 1620 \text{ años} = 5.11 \cdot 10^{10}\text{s}$$

Sustituyendo todos estos valores calculamos el numero de curios, Ci, y las desintegraciones por minuto:

$$Ci = 1.6 \cdot 10^{13} \cdot 4.43 \cdot 10^{-6} / 5.11 \cdot 10^{10} = 10^{-3} \text{ curios} = 2.22 \cdot 10^9 \text{ d.p.m}$$

ALGUNAS APLICACIONES DE LA RADIOACTIVIDAD

- Medicina: diagnosis, terapia
- Investigación bioquímica
- Datación radioquímica
- Dilución isotópica

DATACIÓN RADIOQUÍMICA

Sirve para establecer la época a la que corresponden rocas, fósiles y otros objetos antiguos.

EJEMPLO 4.3: vamos a calcular la edad de una roca que contiene 13,2 µg de ^{238}U y 3.42 µg de ^{206}Pb , sabiendo que la transformación de ^{238}U en ^{206}Pb ocurre con un $t_{1/2}$ de $4.51 \cdot 10^9$ años.

Como 1 mol de U dará lugar a 1 mol de Pb, 238g de U darán lugar a 206g de Pb y el nº de µg transformados = $3.42 \text{ µg} \cdot 238/206 = 3.95 \text{ µg de } ^{238}\text{U}$;

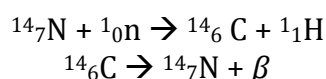
La cantidad de uranio inicial antes de la transformación será: $^{238}\text{U}_{\text{inicial}} = 13.2 + 3.95 = 17.2 \text{ µg}$;

Sustituyendo los valores en la ecuación 4.4:

$$13.2 = 17.2 \cdot e^{\left(\frac{-0.693}{4.51 \cdot 10^9}\right)t}$$

de donde $t = 1.7 \cdot 10^9$ años

Materiales de origen biológico



el carbono 14 es un isótopo radiactivo, y su tiempo de vida media ($t_{1/2}$)= ... y este nos sirve para determinar la edad de materiales de miles de años atrás.

El carbono 14 se crea en la atmósfera, partículas de helio y protones que chocan y lo forman. El carbono 14 puede revertir a nitrógeno si elimina una partícula beta, al igual que el nitrógeno sumando un neutrón puede convertirse en carbono.

La concentración de carbono 14 en la atmósfera es constante, y que a permanecido así desde la creación de la atmósfera. Este carbono se incorpora al dióxido de carbono atmosférico (CO_2), este dióxido básicamente contiene carbono 12, aunque también tiene pequeñas trazas de carbono 14.

$$\text{Relación de } ^{14}\text{C} \text{ y } ^{12}\text{C} \rightarrow \frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} = 10^{-12} ; 15.3 \text{ d.p.m. } ^{14}\text{C/g C}$$

$$t = -\frac{t_{1/2}}{0.693} \ln \frac{N}{N_0} = -\frac{5730}{0.693} \ln \frac{x \left(\frac{\text{dpm}}{\text{g}}\right)}{15.3 \left(\frac{\text{dpm}}{\text{g}}\right)} = 8.27 \cdot 10^3 \ln \frac{15.3}{x \left(\frac{\text{dpm}}{\text{g}}\right)}$$

EJEMPLO 4.4: una muestra de carbón vegetal procedente de un asentamiento antiguo de polinésicos en Hawái tenía una radiactividad de 13.6 dpm/g. calcular la edad del asentamiento:

La edad del asentamiento se podrá calcular con la ecuación 4.8:

$$t = -\frac{t_{1/2}}{0.693} \ln \frac{N}{N_0} = -\frac{5730}{0.693} \ln \frac{x \left(\frac{\text{dpm}}{\text{g}}\right)}{15.3 \left(\frac{\text{dpm}}{\text{g}}\right)} = 8.27 \cdot 10^3 \ln \frac{15.3}{x \left(\frac{\text{dpm}}{\text{g}}\right)}$$

$$t = 8.27 \cdot 10^3 \ln \left(\frac{15.3}{13.6} \right) = 974 \text{ años}$$

Por lo que los polinésicos se asentaron en Hawái hace unos 974 años.

DILUCIÓN ISOTÓPICA

Sirve para determinar la concentración de sustancias en el organismo.

El procedimiento consiste en diluir una muestra conocida de la sustancia radiactiva en la no radiactiva. Se analiza la radiactividad de la mezcla y se calcula la dilución de la radiactividad que ha tenido lugar, y de ahí la concentración de la sustancia.

EJEMPLO 4.5. supongamos que inyectamos 5 µg de glicina marcada con ¹⁵N en un 32%. Tras un tiempo se homogeneiza y se extrae una cantidad de muestra a la se analiza la cantidad de glicina y su radiactividad, encontrándose que un 5% de la glicina es radiactiva. Calcular la cantidad total de glicina:

La radiactividad inicial = 5 · 32/100; y la radiactividad final = x µg · 5/100

Como la radiactividad no se pierde, solamente se diluye, la radiactividad inicial ha de ser igual a la final: 5 · 32/100 = x · 5/100; de donde x = 32 µg totales de glicina, como hemos añadido 5 µg, la cantidad total de glicina inicial será de 27 µg.

QUÍMICA- PROPIEDADES COLIGATIVAS Y FENOMENOS DE MEMBRANA- Tema 4

- Clasificación de las disoluciones
- Propiedades coligativas
- Factor de van't Hoff
- Disoluciones coloidales

CLASIFICACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

DISOLUCIÓN: dependiendo de estas fases podemos tener distintos tipos de disoluciones.

- Fase continua: dispersante, disolvente
- Fase dispersa: soluto

Disoluciones	Verdaderas	Coloidales	Suspensiones
Tamaño de Armstrong	0.5-10	10-100	>1000
Visibilidad	No	Microscópico electrónico	Microscópico óptico
Filtrado en papel	Transparente	Turbia	Turbia
membrana dialítica	Pasan	No pasan	No pasan
Estabilidad de la gravedad	No precipita	No precipita	Precipita
Ultra centrifugación	No precipita	Precipita	Precipita
(>10.000 r.p.m)			

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES

Dependen del número de partículas

- Descenso de la presión de vapor
- Elevación ebulloscópica
- Descenso crioscópico
- Presión osmótica

DESCENSO DE LA PRESIÓN DE VAPOR (LEY DE RAOULT)

$$\frac{P - P'}{P} = X_s = 1 - X_d$$

→ Fracción molar

P y P' las presiones de vapor del disolvente y de la disolución

- Molalidad (m): moles de soluto/kg de disolvente

- Molaridad (M): moles del soluto/litro de disolución

$$X_s = \frac{m_s}{m_s + m_{\text{agua}}} = \frac{m_s}{m_s + 55.51}; \text{ como } m_s \ll 55.51; X_s = \frac{m_s}{55.51} = 0.01802m$$

$$\Delta P/P = 0.01802 \cdot m$$

EJEMPLO 12.5 → el plasma sanguíneo tiene una presión de vapor de 46.85 mm de Hg a 37°C. Calcular la cantidad de glucosa que hay que disolver para preparar un suero glucosado de igual presión de vapor que el plasma. La presión de vapor de agua a 37°C es 47.07 mm de Hg, y el peso molecular de la glucosa es 180 g/mol.

$$\Delta P/P = 0.01802 \cdot m; P = 47.07; P' = 46.85; \\ \Delta P/P = (47.07 - 46.85)/47.07 = 0.018 \cdot m; m = 0.26$$

Una vez que conocemos la concentración molar de los solutos del plasma, podemos calcular la cantidad de glucosa necesaria para obtener la misma molalidad:

$$0.26 = \text{moles/kg de agua}; \text{ moles} = 0.26 \text{ kg agua} = g/P_m$$

$$\text{g glucosa/kg agua} = 0.26 \cdot P_m = 0.26 \cdot 180 = 46.8$$

Luego hay que disolver 46.8 g de glucosa en 1 kg de agua para obtener el suero glucosado.

ELEVACIÓN EBULLOSCÓPICA

La temperatura de ebullición del disolvente aumenta al disolver un soluto

$$\Delta T_e = K_e \cdot m$$

$K_e \rightarrow$ la constante ebulloscópica del disolvente: $K_e (\text{H}_2\text{O}) = 0.52$

EJEMPLO 12.6: determinar la temperatura de ebullición del suero glucosado preparado en el ejemplo anterior.

$[\text{glucosa}] = 0.26\text{m}$

$$\begin{aligned}\Delta T_e &= K_e \cdot m = 0.52 \cdot 0.26 = 0.1352 \text{ }^\circ\text{C} = T_{\text{dis}} - T_{\text{agua}}; \\ T_{\text{dis}} &= T_{\text{agua}} + 0.1352 = 100 + 0.1352 = 100.1352 \text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}$$

El punto de ebullición de una disolución de glucosa 0.26 m en agua pura será:
100.1352°C

DESCENSO CRIOSCÓPICO

Cuando se disuelve una sustancia en un disolvente, la temperatura de congelación de la disolución formada es menor que la del disolvente puro:

$$\Delta T_c = K_c \cdot m$$

K_c es la constante crioscópica del disolvente, que para el agua es 1.86

APLICACIONES \rightarrow mezclas anticongelantes

EJEMPLO 12.7 \rightarrow calcular la cantidad de etilenglicol ($P_m = 62$) que hay que añadir a 1l de agua para que la temperatura de congelación sea $-12 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta T_c = K_c \cdot m; 12 = 1.86 \cdot m; m = 12 / 1.86; m = 6.452$$

Podemos calcular los gramos a los que corresponde esa concentración:

concentració

$$m = \text{moles/kg agua}; \text{moles} = g/P_m$$

$$g = \text{moles} \cdot P_m = 6.452 \cdot 62 = 400$$

Se necesitan **400g de etilenglicol/kg de agua**

Esta disolución se preparará disolviendo 400g de etilenglicol en 1l de agua, y su punto de congelación será $12 \text{ }^\circ\text{C}$

PUNTOS DE FUSIÓN MIXTOS

IDENTIFICACION DE SUSTANCIAS

EJEMPLO 12.8 → una sustancia A, proveniente de la purificación de aminoácidos presenta un punto de fusión de 220°C, y se sospecha que podría ser uno de estos dos aminoácidos, lisina o prolina, cuyo puntos de fusión son 224°C y 220°C, respectivamente. Se mezclan cantidades iguales de A con lisina y de A con prolina, y se determina el punto de fusión de estas mezclas, resultando ser 222 °C y 167 °C, respectivamente, determinar la naturaleza de la sustancia purificada.

Pf(A) = 220 °C ; Pf (Lys) = 224 °C; Pf (Pro) = 220 °C
Pf (A + Lys) = 222 °C; Pf (A + Pro) = 167 °C → descenso crioscopico → A≠Pro



A = Lys

DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES

EJEMPLO 12.8 → se pesan 358 mg de una sustancia pura y se disuelven en 5 ml de agua destilada cuyo punto de congelación es de +3.712 °C. Se determina el punto de congelación de esta disolución siendo de +2.972 °C. Calcular el peso molecular de la sustancia:

Si para el agua destilada $T_c = +3.712$ °C; entonces $\Delta T_c = 3.712 - 2.972 = 0.74$ °C

$$\Delta T_c = 1.86 \cdot m; m = \Delta T_c / 1.86; m = 0.3978$$

$$\text{despejando el Pm} \rightarrow m \frac{g/Pm}{kg \text{ disolv}}; Pm = \frac{g}{kg \text{ disolv}} \times \frac{1}{m}$$

$$Pm = \frac{358 \text{ mg} \cdot 10^{-3} (\frac{g}{mg})}{5 \text{ ml} \times (\frac{g}{ml}) \cdot 10^{-3} (\frac{kg}{g})} \times \frac{1}{0.3978 (\frac{moles}{kg})} = 180 \text{ (g/ mol)}$$



El peso molecular que resulta es 180, que podría corresponder a glucosa

EJEMPLO 12.9 IDENTIFICACION DE SUSTANCIAS MEDIANTE PUNTO DE FUSION.

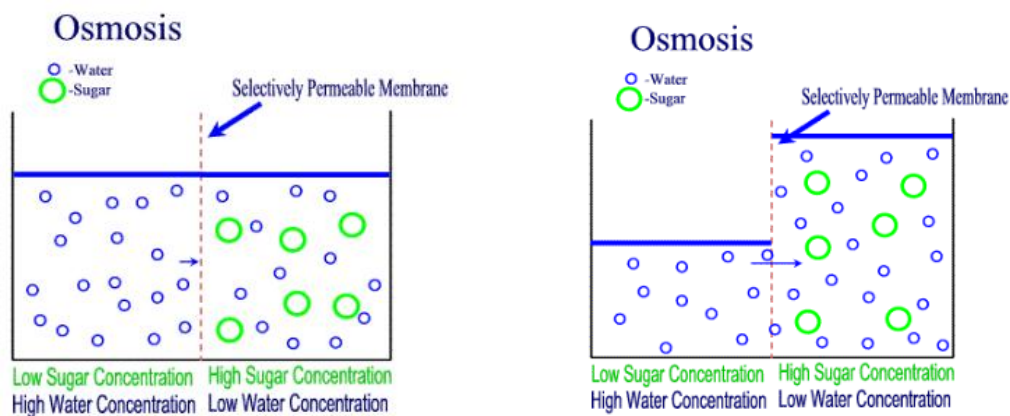
Se basa en que al mezclar dos sustancias se produce un descenso crioscópico. Una sustancia A, proveniente de la purificación de aminoácidos presenta un punto de fusión de 220°C y se sospecha que podría ser uno de estos dos aminoácidos; lisina o prolina, cuyos puntos de fusión son 224°C y 220°C , respectivamente. Se mezclan cantidades iguales de A con lisina y de A con prolina, y se determina el punto de fusión de estas dos mezclas, resultando ser 222°C y 167°C , respectivamente. Determinar la naturaleza de la sustancia purificada

$P_f(A)=220^{\circ}\text{C}$; $P_f(\text{Lys})=224^{\circ}\text{C}$; $P_f(\text{Pro})=220^{\circ}\text{C}$;
 $P_f(A + \text{Lys})=222^{\circ}\text{C}$ $P_f(A + \text{Pro})=167^{\circ}\text{C}$

↓ **ANÁLISIS CRIOSCÓPICO;**

Luego A no es prolina → **A = Lys**

PRESIÓN OSMÓTICA



la diferencia de alturas crea una presión que es la que se conoce como presión osmótica.

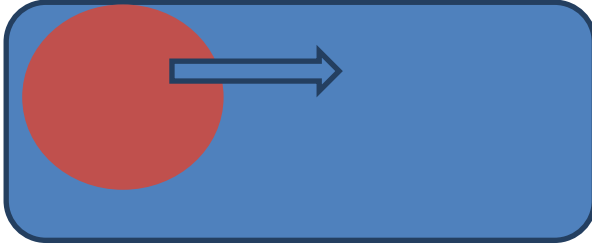
$$\Pi \cdot v = n \cdot R \cdot t$$

- Π : es la presión osmótica de la disolución. Se comporta de forma similar a la de la ecuación de los gases ideales.
- N: número de moles de soluto
- V: volumen de la disolución
- R: constante universal de los gases
- T: la temperatura absoluta

Hipertónica

Una disolución con una concentración mayor de soluto en comparación con otra disolución

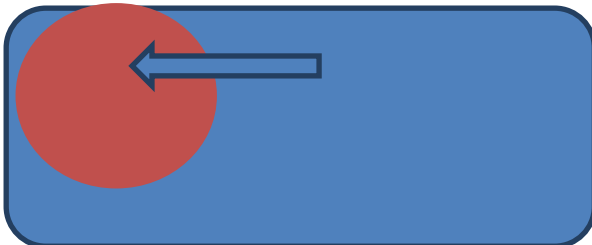
Eritrocito	disolución
3% NaCl	5% NaCl
97% H ₂ O	95% H ₂ O
Tiende a salir el disolvente	



Hipotónica

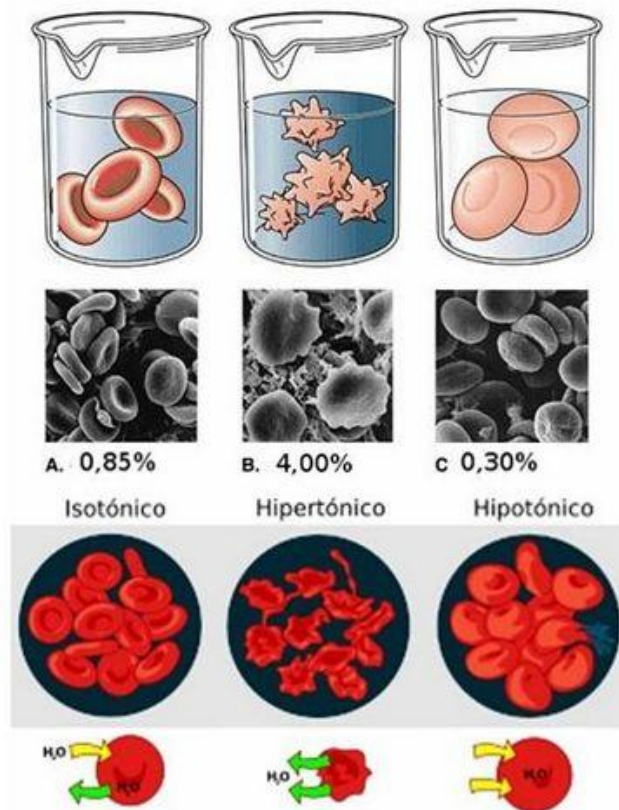
Una disolución con una concentración menor de soluto en comparación con otra disolución. Aquí se produce la plasmólisis

Eritrocito	disolución
3% NaCl	1% NaCl
97% H ₂ O	99% H ₂ O



Isotónica

Una disolución con una concentración igual de soluto en comparación con otra disolución. Aquí se produce la crenación



Bibliografía: <http://descubreelasciencias.blogspot.com/2010/10/diario-de-una-entrada-ii.html#!/2010/10/diario-de-una-entrada-ii.html>
<http://fisicoexpe.blogspot.com/2010/11/propiedades-coligativas-presion.html>

Presión osmótica :

$$\begin{aligned}\Pi \cdot V &= n \cdot R \cdot t \\ \Pi &= \frac{n}{V} \cdot R \cdot t; M: \frac{n}{V} \\ \Delta \Pi \cdot v &= \Delta m \cdot R \cdot t\end{aligned}$$

Para disoluciones diluidas: $M \sim m$

Ejemplo 12.10 → un suero glucosado está formado por una concentración 0.3 molar de glucosa. Calcular la presión osmótica que ejercería a la temperatura corporal de 37°C

$$\begin{aligned}\Pi &= \frac{n}{V} \cdot R \cdot t; R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ T &= 273 + 37 = 310 \\ K \frac{n}{V} &= 0.3 \text{ Molar}\end{aligned}$$

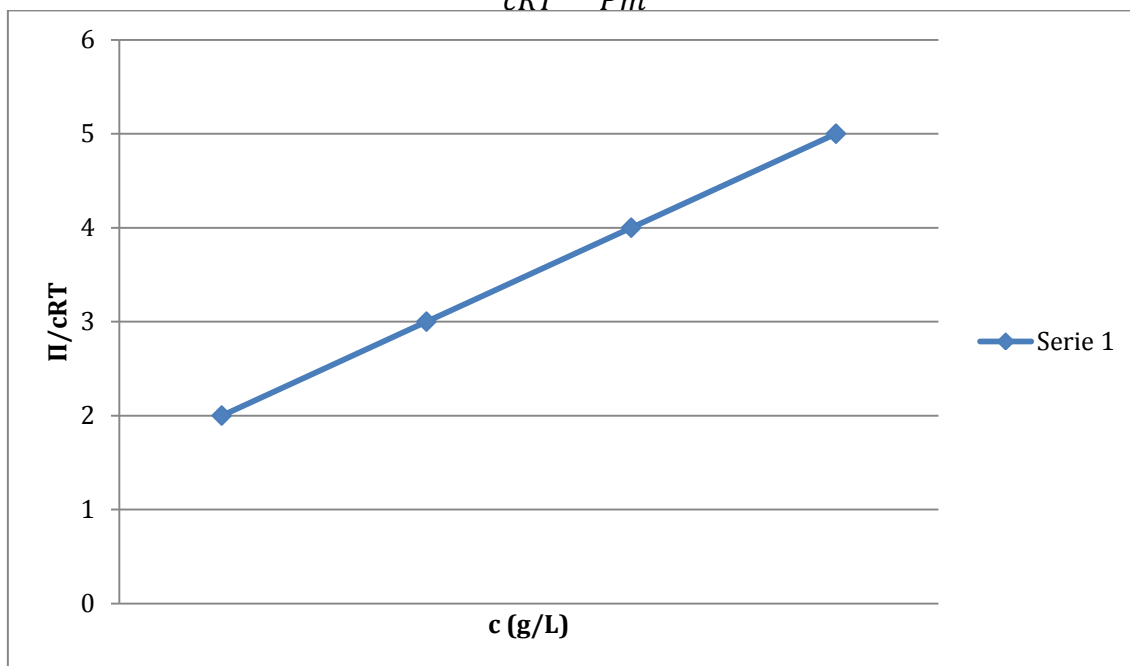
$$\Pi = 0.3 \cdot 0.082 \cdot 310 = 7.63 \text{ atm}; \Pi = 0.3 \cdot 8.314 \cdot 310 = 773.2 \text{ kPa}$$

DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES:

$$\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{g}{Pm} \cdot RT; \Pi = \frac{\frac{g}{V}}{Pm} \cdot RT; c = \frac{g}{V}$$

$$\Pi = \frac{c}{Pm} \cdot RT$$

$$\frac{\Pi}{cRT} = \frac{1}{Pm}$$



GRAFICA DEL COMPORTAMIENTO IDEAL

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LOS ELECTROLITOS: factor de van't Hoff

Se obtiene valores anormales de las propiedades coligativas.

Se prepara una disolución de glucosa, se calcula la t^a de congelación o ebullición por ecuaciones. En HCl, la mides y no sale. La razón es que las ecuaciones que hemos visto no función para las que se disocian, los electrolitos.

$$i = \frac{\Delta T(c)^{obs}}{\Delta T(c)^{calc}} = \frac{\Delta T(e)^{obs}}{\Delta T(e)^{calc}} = \frac{\Pi(c)^{obs}}{\Pi(e)^{calc}} = \Delta P^{obs} / \Delta P^{calc} =$$

Y en general:

$$\frac{\frac{\Delta P}{P}}{0.018} = \frac{\Delta T}{0.52} = \frac{\Delta T}{1.86} = \frac{PI}{RT} = i * m$$

Si se disocia: i mayor que uno, si no, entonces es uno

Propiedades coligativas de electrolitos fuertes

Para electrolitos fuertes y disoluciones muy diluidas en las que se puede considerar que hay disociación total, el factor de van't Hoff, i , es el número de iones en la disolución.

Ejemplo 13.2 calcular el descenso crioscópico de una disolución de NaCl 0.1 m y otra de glucosa 0.1 m

$$\Delta T(c)^{obs} = i \cdot \Delta T(c)^{calc} = i \cdot m \cdot k \text{ (de } c \text{)}$$

$$NaCl: \Delta T(c) = 2 * 0.1 * 1.86 = 0.372 \text{ } ^\circ C$$

$$Glucosa: \Delta T(c) = 0.1 * 1.86 = 0.186 \text{ } ^\circ C$$

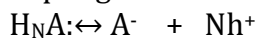
Disoluciones de igual concentración da diferentes propiedades coligativas; lo que importa es la concentración de las partículas

Hasta aquí hemos supuesto disolución total

Propiedades coligativas de electrolitos débiles:

Si el electrolito no se disocia totalmente (electrolito débil), el número de partículas en disolución dependerá del grado de disociación iónica:

Supongamos un ácido débil: H_NA :



$$1 \quad 0 \quad 0$$

$$1-\alpha \quad \alpha \quad n \alpha$$

El número total de partículas en disolución sería: $i=1-\alpha+\alpha+n \alpha$

Si llamamos Y , al número de iones, tendremos que $Y=1+n$, sustituyendo:

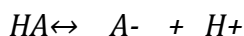
$$i= 1+ \alpha(Y-1)$$

Para el caso por ejemplo del descenso crioscópico $\Delta T^{ABS}_C = 1.86 * i * m = 1.86 * [1+ \alpha(Y-1)] * m$

Ejemplo 13.3 determinar el grado de disociación y la constante de disociación de un ácido débil monoprótico de concentración 0.2 molar. Si el punto de congelación de estas disoluciones es $-0.383 \text{ } ^\circ C$

$$\Delta T_{ABSC} = 1.86 * [1+ \alpha(Y-1)] * m = 1.86 * [1+ \alpha(2-1)] * 0.2$$

$$\Delta T_{ABSC} = 0.372 + 0.372 \alpha = 0.383 \text{ } ^\circ C; \alpha = 0.03$$



$$C(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$$

$$K(d) = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0.2 * 0.03^2}{1-0.03} = 1.86 * 10^{-4} \text{ molar}$$

EJEMPLO 13.3 → determinar el grado de disociación y la constante de disociación de un ácido débil monoprótico de concentración 0.2m, si el punto de congelación de esta disolución es -0.383°C .

CONCENTRACIÓN OSMOLAL

- Se define otra forma de expresar la concentración de un soluto, como la concentración de partículas que produce el soluto al disolvente.
- Se define un osmol como la cantidad de soluto cuya presión osmótica corresponde a un mol
- Un osmol es un mol de partículas en disolución y la concentración osmolal será la concentración molar de partículas en disolución.

$$\text{Osmolalidad ideal} = v \cdot m$$

$$\text{Osmolalidad real} = i \cdot m$$

Un suero isotónico con el plasma será una disolución cuya osmolalidad real sea la misma que la del plasma sanguíneo.

Ejemplo 13.4 → la osmolalidad del plasma es 0.3 (osmoles /kg). Calcular la cantidad de glucosa y de NaCl que hay que pesar por kg de agua para preparar un suero glucosado y un suero salino, ambos isotónicos con el plasma (P_m glucosa = 180; P_m NaCl = 58.5)

Como los sueros son isotónicos su osmolalidad será 0.3 osmoles de solutos/kg de agua:

Para el suero glucosado:

0.3 osmoles de glucosa/kg de agua = $0.3 \cdot 180 \text{ g/kg agua} = 54 \text{ g de glucosa/kg de agua}$.

Para el suero salino:

0.3 osmoles de NaCl/kg agua = $(0.3/2) 58.5 \text{ g NaCl/kg agua} = 8.77 \text{ g NaCl/kg de agua}$

factor de Van't Holff

DISOLUCIONES COLOIDALES

- Disolución cuyo tamaño de partícula no es suficientemente grande para verlo con microscopía, sí con microscópico electrónico.
- Tampoco se puede separar por filtración en papel
- No pueden atravesar una membrana dialítica
- Son disoluciones homogéneas
- Son disoluciones turbias.

PRESIÓN OSMÓTICA DE LOS COLOIDES

Figura 14.2 → membrana separando partículas coloidales, P y Q que no pueden atravesar la membrana, y solutos S, que pueden difundir libremente.

El soluto se equilibrará, y P y Q contribuirán a la presión osmótica:

$$\Delta \Pi = \Delta m_{\text{coloides}} \cdot R \cdot T$$

EJEMPLO 14.1 → calcular la presión osmótica en los siguientes supuestos:

A) Supongamos el esquema de la figura 14.2 donde $[P] = 0.1 \text{ M}$ $[Q] = 0.2 \text{ M}$ y la $[S] = 0$

B) supongamos además que $[S] = 0.6 \text{ M}$

A) La presión osmótica será: $\Pi = (0.2 - 0.1)RT = 0.1 \cdot 8.134 \cdot 310 = 257.7 \text{ kPa}$

Si hay cambio de volúmenes en el equilibrio $[P]_i = [Q] \cdot \Pi = 0$

$$\text{Si } V_1 = 8\text{ml}, V_{ii} = 10\text{ml}; \frac{8\text{ml} \cdot 0.1 (\text{mmoles } P)}{8\text{ml} - x} = \frac{10\text{ml} \cdot 0.2 (\text{mmoles } Q)}{10\text{ml} - x}$$

$$X = \Delta V = 2.86\text{ml}; [P]_{\text{eq}} = [Q]_{\text{eq}} = 0.155\text{M}; \Pi = 0$$

B) S se repartirá en I y II para que se cumpla que: $[S]_i = [Q]_{ii}$

$$\Pi = (0.2 - 0.1) \cdot RT = 0.1 \cdot 8.314 \cdot 310 = 257.7 \text{ kPa}$$

$$[S]_i = [S] \frac{V_{ii}}{V_i + V_{ii}} \text{ si } V_i = 8\text{ml} \quad V_{ii} = 10 \text{ ml}$$

el resultado es $[S]_i = 0.33$ y $[S]_{ii} = 0.33\text{M}$
y si hay un cambio de volumen $[P]_i = [Q]_{ii}; \Pi = 0$

DIALISIS CON COLOIDES IÓNICOS

Figura 14.3 → equilibrio de membrana. En la situación inicial tenemos proteinado de sodio en el compartimiento I a una concentración a normal; y en el compartimiento II coloruto de sodio b normal. Ambos compartimentos separados por una membrana dialítica, por donde todos los solutos pueden difundir excepto el anión correspondiente a la proteína.

EFECTO DONNAN

La variación de energía libre para un sistema en el que pueden existir gradientes de concentración y gradientes de carga viene dada por la ecuación:

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_{II}}{C_I} + nF \Delta E_m$$

- C_I y C_{II} son las concentraciones del ión en el compartimiento I y II
- ΔE_m es la diferencia de potencial a través de la membrana, a la que se denomina potencial de membrana
- *n es la carga del ión*
- F es la constante de Faraday

En el equilibrio $\Delta G = 0$, y el potencial de membrana en equilibrio viene dado por. A la generación de un potencial de membrana en equilibrio por la difusión de un ión se le denomina efecto Donnan.

$$\Delta E_m = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{II}}{C_I}$$

DIÁLISIS

Membranas dialíticas: permiten el paso de iones, y moléculas pequeñas, pero no de moléculas grandes, como proteínas, ácidos nucleicos, etc.

Al flujo de estas moléculas a través de estas membranas se le llama diálisis, y es un fenómeno osmótico que se rige por las leyes del equilibrio de membrana.

Purificación de proteínas mediante diálisis: la bolsa dialítica contiene moléculas de proteína que no pueden atravesar la membrana, y moléculas pequeñas que difundirán hacia el exterior. En el equilibrio el medio externo se equilibra con el interno, y la concentración de moléculas contaminantes en el interior es despreciable.

Unión de ligandos:

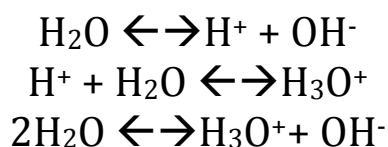
$$\begin{aligned} [L]_{\text{ext}} &= [L]_{\text{libre}} \\ [L]_{\text{int}} &= [L]_{\text{libre}} + [L]_{\text{unido}} \\ [L]_{\text{unido}} &= [L]_{\text{ext}} - [L]_{\text{int}} \end{aligned}$$

los riñones funcionan como una membrana dialítica para mantener el equilibrio iónico en la sangre, en el riñón se separan las moléculas de deshecho procedentes del metabolismo como la urea, para se excretadas en la orina, purificando alrededor de 180 litros de sangre en un adulto medio al día, y eliminando el 1% de ese volumen.

QUÍMICA- REACCIONES QUÍMICAS EN DISOLUCIÓN ACUOSA- Tema 5

- Producto iónico del agua
- Concepto de pH
- Ácidos y bases
- Curvas de neutralización
- Disoluciones amortiguadoras
- Disolución de ácidos polipróticos débiles

PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA



$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.8 \cdot 10^{-8} \text{ M (a 298K)}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[PL]}{[P][L]}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= K_a[\text{H}_2\text{O}] = K_w = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot 55.5 = 10^{-14} \\ K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.8 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

$$\text{Agua pura: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

CONCEPTO DE pH

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{para el agua pura: } [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M, el pH} = 7$$

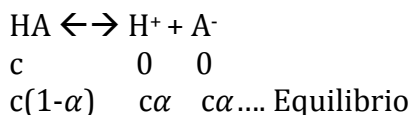
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] ; [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}; \log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-] = -14; \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

ÁCIDOS Y BASES

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$c\alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$



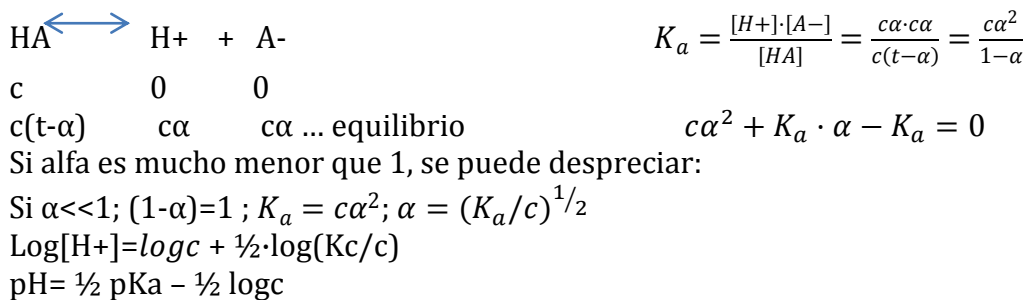
donde $[H^+] = c\alpha$

si $\alpha \ll 1$; $(1-\alpha) = 1$; $K_a = c\alpha^2$; $\alpha = (K_a/c)^{1/2}$; $[H^+] = c\alpha = c(K_a/c)^{1/2}$

$$\log[H^+] = \log c + (1/2) \cdot \log [K_a/c]$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c$$

ÁCIDOS Y BASES



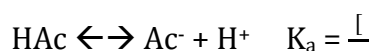
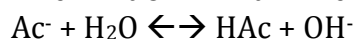
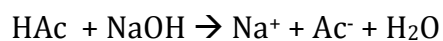
Si la base es fuerte se disocia totalmente:



$$K_a \cdot K_b = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

$K_a \cdot K_b = K_w$	$pK_a + pK_b = pK_w = 14$
-----------------------	---------------------------

NEUTRALIZACIÓN DE UN ÁCIDO DÉBIL CON UNA BASE FUERTE

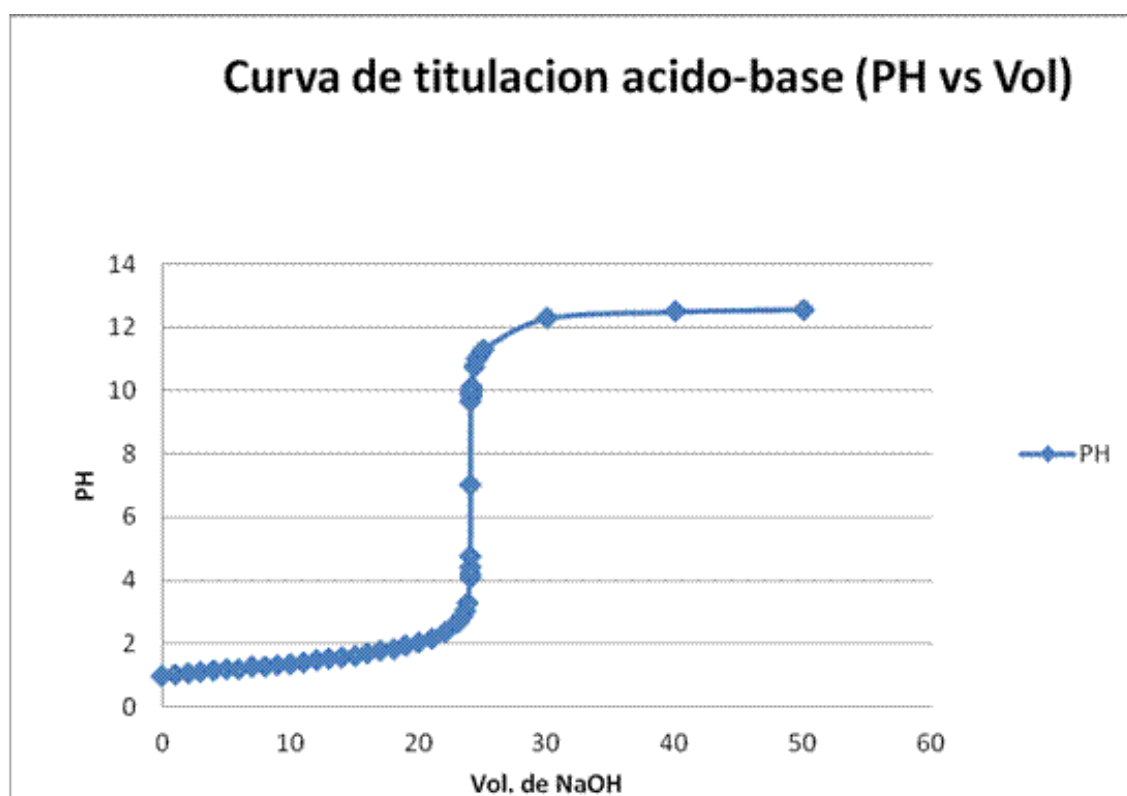


$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{LOG} \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{acido}]}$$

figura 15.2: curva de neutralización de un ácido débil con una base fuerte. Al igual que en el caso de la neutralización de un átomo fuerte con una base fuerte, se observa un cambio brusco del pH alrededor del punto de equivalencia. Pero en este caso el punto de equivalencia tiene lugar a un pH mayor que 7.

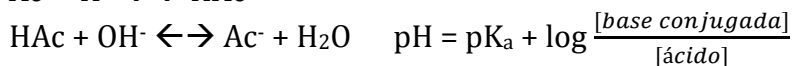
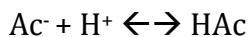
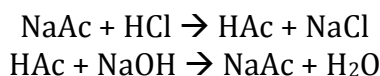
Concentración de base es la mitad que la de ácido: $[\text{NaOH}] = \frac{1}{2} [\text{HAc}]$

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-]; \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}; \quad \boxed{\text{pH} = \text{pK}_a}$$



DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS DE pH

Es una disolución cuya concentración de protones apenas varia al añadir ácidos o bases fuertes: ácido débil con la sal de mismo ácido de una base fuerte o viceversa.



Capacidad amortiguadora: cantidad de ácido fuerte o de base fuerte que hay que añadir al tampón para que el pH de la disolución varíe en una unidad.

EJEMPLO 15.7 (a) calcular la concentración de acetato de sodio y de ácido acético que habrá en un tampón acetato de concentración 0.1 M de pH 5 ($\text{pK}_a = 4.74$). (b) calcular la cantidad de ácido acético ($\text{Pm} = 60$) y de acetato de sodio ($\text{Pm} = 82$) que se ha de utilizar para preparar 250 ml de tampón anterior.

(a) la concentración del tampón es la suma de todas las especies presentes del tampón, su forma ácida y básica. Así podemos establecer un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$(1) \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NaAc}]}{[\text{HAc}]}; 5 = 4.74 + \log \frac{[\text{NaAc}]}{[\text{HAc}]}; \text{y } (2) 0.1 = [\text{NaAc}] + [\text{HAc}]$$

$$(1) \log \frac{[\text{NaAc}]}{[\text{HAc}]} = 5 - 4.74 = 0.26; \frac{[\text{NaAc}]}{[\text{HAc}]} = 10^{0.26} = 1.82; [\text{NaAc}] = 1.82 [\text{HAc}]$$

$$\text{Sustituyendo en (2): } 0.1 = 1.82 \cdot [\text{HAc}] + [\text{HAc}]; 0.1 = [\text{HAc}] \cdot (1.82 + 1); [\text{HAc}] = 0.1/2.82$$

$$[\text{HAc}] = 0.0355\text{M}; [\text{NaAc}] = 0.0645\text{M}$$

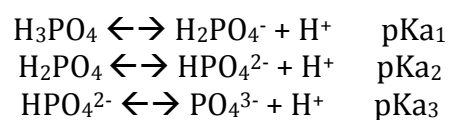
(b) una vez que conocemos las concentraciones de ácido y de sal, podemos calcular las cantidades correspondientes para preparar 250 ml del tampón:

$$\begin{aligned}\text{NaAc: } 0.0645\text{M} &= \text{moles} / 0.25\text{l}; \text{moles} = 0.016125; \\ \text{gramos} &= \text{moles} \cdot \text{Pm} = 0.01612 \cdot 82 = 1.32 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\text{HAc: } 0.0355\text{M} = \text{moles} / 0.25\text{l}; \text{moles} = 0.008875; \text{gramos} = 0.008875 \cdot 60 = 0.5325 \text{ g}$$

DISOCIACION DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS DÉBILES

Figura 15.2. curva de neutralización de ácido ortofosforico. Se pueden observar varios puentes de equivalencia. Cada uno corresponde con la valoración de un protón del ácido.



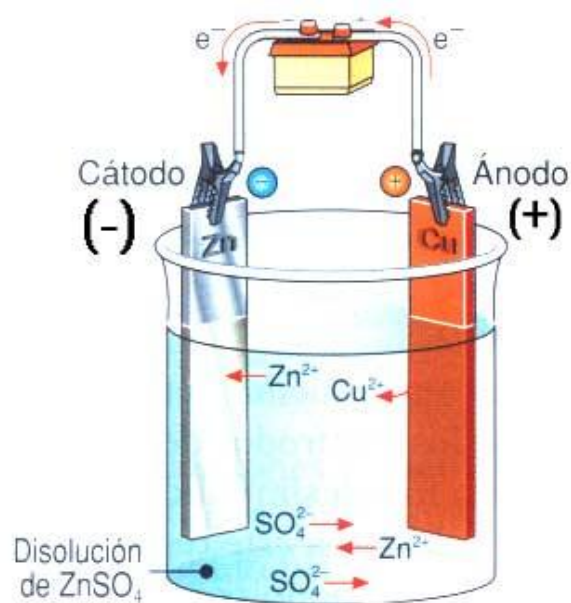
pH en el primer punto de equivalencia: $\text{pH} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2}$

QUÍMICA- TERMODINAMICA Y BIOENERGETICA-

tema 6

ELECTROLISIS

En el 1830 inició los estudios cuantitativos sobre la relación entre la cantidad de electricidad que pasa por una disolución, y la cantidad de sustancia que se transforma.



Cuba electrolítica

Polo positivo: ánodo

Polo negativo: cátodo, es aquí donde viajan los cationes

Estas reacciones son de oxidación-reducción, son reacciones en las que hay transferencia de electrones. El aceptor de electrones será el que se reduce, y el dador de electrones el que se oxida.

ELECTROLISIS DEL NaCl FUNDIDO

Cátodo: $\text{Na}^+_{(l)} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(l)}$

Ánodo: $2\text{Cl}^-_{(l)} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{e}^-$

Cátodo: 1 mol de $\text{e}^- \rightarrow$ 1 mol de Na = 23g de sodio

Ánodo: 2 moles de $\text{e}^- \rightarrow$ 1 mol de Cl_2 = 70.9g de cloro

La carga que transporta un electrón es $1.60219 \cdot 10^{-19}$ culombios

Carga de 1 mol de e^- : $6.023 \cdot 10^{23} \text{e}^-/\text{mol} \cdot 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{C}/\text{e}^- = 96485 \text{C}/\text{mol}$

 N° de Avogadro

 carga del e^-

 Constante de Faraday

La relación entre carga, Q (en culombios), la intensidad de corriente, I (en Amperios), y el tiempo que pasa esa corriente en segundos, viene dada por la expresión:

$$Q = I \cdot t$$

EJEMPLO 16.1 \rightarrow calcular la cantidad de sodio y de cloro formado en la electrolisis de NaCl fundido, si se pasa una corriente de 50 A durante una hora.

La cantidad de carga eléctrica que llega a la disolución esa intensidad en ese tiempo será:

$$\text{Carga: } Q \hat{=} 50\text{A} \cdot 60 \text{ min} \cdot 60\text{s} = 180000 \text{ C}$$

Calculamos la cantidad de electrones que lleva esa carga eléctrica:

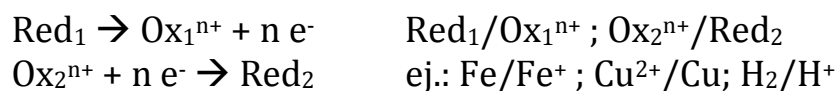
$$\text{Moles de electrones} = \frac{180000\text{C}}{96485 \text{ C/mol}} = 1.87 \text{ moles de electrones}$$

Gramos de Na = 1.87 moles de $\text{e}^- \cdot 23\text{g/mol} = 43$ gramos de sodio metálico

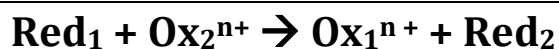
Gramos de cloro (Cl_2) = $1.87/2$ moles de $\text{e}^- \cdot 70.9 \text{ g/mol} = 66.3\text{g}$

PILAS ELECTROQUÍMICAS

En toda reacción de oxidación-reducción interviene:



Si Ox_2^{n+} tiene más afinidad por los electrones que Ox_1^{n+} la reacción será:



PILAS ELECTROQUÍMICAS

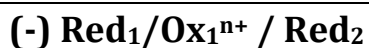
Si Ox_2^{n+} tiene mas afinidad por los electrones que Ox_1^{n+} , el flujo de electrones irá de la célula 1 a la célula 2 por fuera, y habrá un flujo de iones negativos desde la célula 2 a la célula 1 por la disolución.



FUERZA ELECTROMOTRIZ (f.e.m.)

Ánodo: electrodo donde ocurre la semirreaccion de oxidación (polo negativo)

Cátodo: electrodo donde ocurre la semirreaccion de reducción (polo positivo)



COMPARACIÓN DE LA POLARIDAD DE LOS ELECTRODOS EN PILAS Y ELECTROLISIS

The diagram illustrates the difference in electrode polarity between an electrolytic cell (B) and a galvanic cell (A).

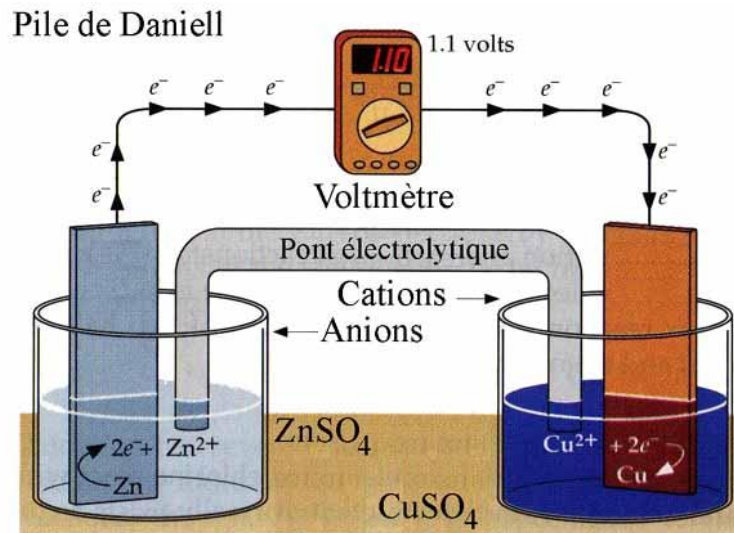
(B) Cuba electrolítica: An external power source (battery) is connected to two electrodes in a beaker. The anode (left, red) is connected to the positive terminal, and the cathode (right, blue) is connected to the negative terminal. Electrons (e^-) flow from the anode to the cathode.

(A) Pila electroquímica: Two different metal electrodes are connected in a beaker, and a light bulb is connected in the external circuit. The anode (left, blue) is connected to the negative terminal, and the cathode (right, red) is connected to the positive terminal. Electrons (e^-) flow from the anode to the cathode, causing the light bulb to glow.

Anodo	Cátodo		Anodo	Cátodo
+	-	Signo	-	+
Salida	Entrada	Movimiento de electrones	Salida	Entrada
oxidación	reducción	Semirreacción	oxidación	reducción

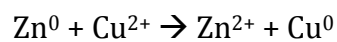
Imagen cedida por © ECIR. Química 2º Bachillerato

PILA DE DANIELL



OXIDACIÓN
 $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

REDUCCIÓN
 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$



La f.e.m. de la pila así formada se puede medir con un voltmetro, V, resultando ser de 1.1V

POTENCIAL REDOX

$\Delta\epsilon(\text{f.e.m}) = \text{voltios (V)}$

Fuerza impulsora

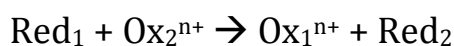
$$\Delta\epsilon \leftrightarrow \Delta G$$

$$\Delta G = W_{\text{elec}} = -q\Delta\epsilon$$

$$q = nF ; F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

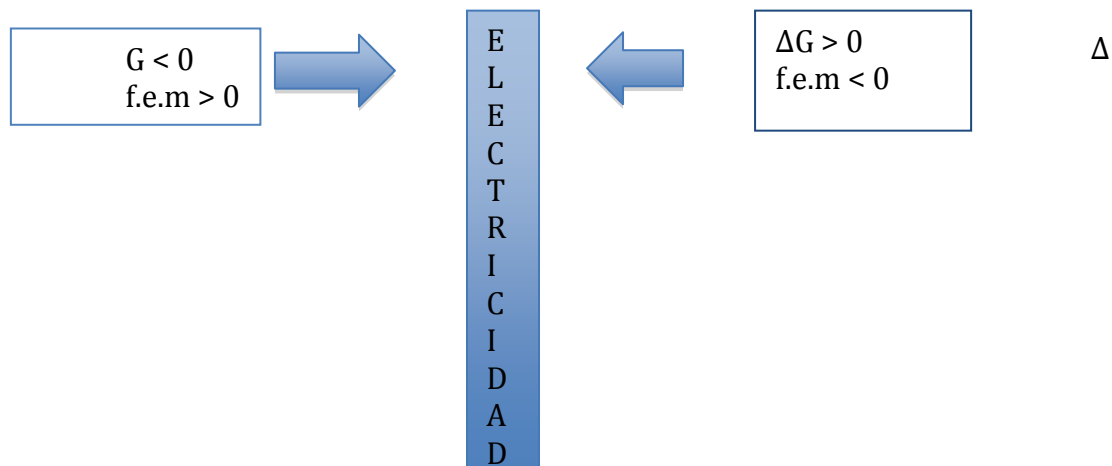
$\Delta G = -nF \Delta\epsilon$

El potencial de una pila será la suma de los potenciales de cada una de las células:



$$\Delta E = E(\text{Red}_1/\text{Ox}_1) + E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) = -E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) + E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$$

Potenciales de electrodo de reducción: mayores cuanto mayores sean las afinidades por los electrones.

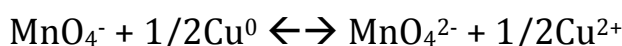


Se escoge un electrodo de referencia al que por convenio se le asigna el valor de potencial cero: electrodo estándar de hidrógeno.



-Se construyen pilas, en condiciones estándar, con un electrodo de hidrógeno y otro que cuyo potencial queramos averiguar y se mide la fem de la pila.
-Dicha fem será el potencial estándar del otro electrodo.

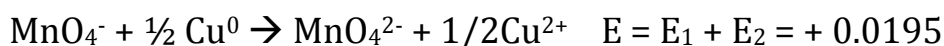
EJEMPLO 16.4: PRECEDIR EL SENTIDO DE LA SIGUIENTE REACCION:



Sabiendo que los potenciales normales de reducción son:

$$E^0_1(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = + 0.54\text{V} \text{ y } E^0_2(1/2\text{Cu}^{2+}/1/2\text{Cu}^0) = 0.345\text{V}$$

Las reacciones parciales son:



$$Fem > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

ECUACION DE NERNST

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$

$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K_{eq}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \rightarrow \text{ec. De Nernst}$$

A $T = 298\text{K}$ y teniendo en cuenta los valores de las constantes $R = 8.31434 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $F = 96487 \text{ Cul/mol}$ ($\text{J} \cdot \text{V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y la conversión del logaritmo neperiano a decimal (multiplicar por 2.303) la ecuación de Nernst se puede escribir como:

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

La ecuación de Nernst nos permite calcular potenciales redox en condiciones distintas de las estándar, es decir a concentraciones distintas a 1M, o a temperaturas distintas a 298K

EJEMPLO 16.5: Calcular la fem de una pila Daniell formada por un electrodo de cinc conteniendo sulfato de cinc 0.01M y un electrodo de cobre en una disolución de sulfato de cobre 1M a 42°C. Los potenciales normales de reducción del cinc y el cobre son respectivamente -0.7628V y + 0.346V.

La f.e.m de la pila será la suma de los potenciales en los dos electrodos:

$$E = E(\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}) + E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\text{Zn}^{2+}}{[\text{Zn}^0]} = -0.7628\text{V} + \frac{8.31434(\frac{\text{J}}{\text{molK}}) \cdot (273+42)\text{K}}{2 \cdot 96487} \ln \frac{0.01}{1} = -0.8253\text{V}$$

El potencial de la pila será:


$$E = E_{\text{ox}}(\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}) + E_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = -E_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) + E_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = -(-0.8253) + 0.346 = 1.17\text{V}$$

MEDIDA DEL pH

Si el oxidante es el protón, el proceso en la célula de oxidación será:

a $P_{\text{H}} = 1 \text{ atm}$ y $T = 298\text{K}$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]}{(P_{\text{H}_2})^{1/2}} = 0.059 \cdot \log [\text{H}^+] = -0.059 \cdot \text{pH}$$

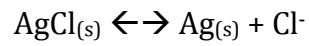
$E = -0.059 \cdot \text{pH}$  Se podría medir el pH de cualquier disolución equilibrándola con hidrogeno a 1 atm, y formando una pila con otra célula del par H^+/H_2 , en condiciones estándar. La f.e.m. de esta pila será directamente proporcional al pH de la disolución:

$$\text{pH} = -E/0.059$$

$$E = E^0 - 0.059 \cdot \text{pH}$$

$$E^0 = E^0 - 0.42 \text{ V}$$

ELECTRODOS DE MEDIDA DEL pH



$$E = E_{\text{ref}} + 0.059 \cdot \text{pH}$$

$$E_s = E_{\text{ref}} + 0.059 \cdot \text{pH}_s ; E - E_s = 0.059 \cdot (\text{pH} - \text{pH}_s)$$

$$\text{pH} = \frac{E - E_s}{0.059} + \text{pH}_s$$

Otros electrodos de iones: calcio, sodio, potasio...

