

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y BIOINORGÁNICA

PROGRAMA DE QUÍMICA GENERAL

Curso 1989/90

1ª PARTE: Estructura electrónica de la materia

Lección 1ª : Composición y estructura electrónico-nuclear de la materia; generalidades. Estructura electrónica de los átomos; teorías previas a la mecánica ondulatoria.

Lección 2ª : Mecánica ondulatoria. La ecuación de onda en átomos monoelectrónicos. Significado de la función de onda. Funciones de onda orbitales. Operadores y funciones de onda; generalización de la ecuación de onda a todos los sistemas electrónicos-nucleares. Operadores de la energía en diversos sistemas electrónico-nucleares. Estados energéticos del átomo de hidrógeno en función de los números cuánticos.

Lección 3ª : La ecuación de onda en átomos polieletrónicos. El spin del electrón en términos de mecánica ondulatoria. Principio de exclusión de Pauli.

Lección 4ª : Posición de los electrones en los sistemas electrónico-nucleares. Representaciones gráficas de las funciones de onda radial y orbital; curvas de distribución radial y orbitales atómicos s, p, d, f.

Lección 5ª : Bases experimentales de la configuración electrónica de los átomos: gráficas de energías orbitales. La configuración electrónica de los átomos de acuerdo con su posición en el sistema periódico. Relaciones que se establecen entre las configuraciones electrónicas de los átomos y propiedades periódicas (radio atómico, potencial de ionización, afinidad electrónica, carácter metálico). Tipos de elementos químicos y sus características generales con respecto a su configuración electrónica y posición en la tabla periódica.

Lección 6ª : Estados energéticos en átomos polieletrónicos. Constantes de pantalla y carga nuclear efectiva. Momentos angulares orbital y de spin. Concepto de término; simbolismo y deducción de términos fundamentales. Momentos magnéticos orbital y de spin.

Lección 7ª : Generalidades acerca de los distintos tipos de enlaces químicos entre átomos, moléculas o iones; estados de agregación a que dan lugar. El enlace de los átomos en las moléculas. La ecuación de onda en las moléculas. Funciones de onda moleculares enlazantes y antienlazantes; estados energéticos. Orbitales moleculares sigma, pi y delta: representaciones gráficas. Solapamiento de orbitales atómicos s, p, d con igual o distinto valor de l.

Lección 8ª : Estados energéticos en las moléculas diatómicas. configuración electrónica de moléculas diatómicas mononucleares. Orden, longitud y energía de enlace: sus relaciones. Moléculas diatómicas heteronucleares configuraciones electrónicas. Momentos dipolares de enlaces; electronegatividad.

Lección 9ª : Moléculas poliatómica. Promoción de electrones e hibridación de orbitales atómicos. Tipos y representaciones gráficas de orbitales híbridos formados con orbitales atómicos s, p, d. Forma geométrica de moléculas poliatómicas con un solo átomo central en función de la hibridación de éste. Forma de moléculas con y sin pares de electrones no enlazantes y con solo enlaces sigma o con enlaces sigma y pi.

Lección 10ª: Moléculas en cadena y anillo: estructura y enlaces del benceno. Propiedades dadoras y aceptoras de electrones de las moléculas; ácidos y bases de Lewis. Momentos dipolares de moléculas poliatómicas.

Lección 11ª: El enlace químico en los estados condensados de la materia. El enlace de hidrógeno entre las moléculas; influencia que ejerce en las características físicas del sistema. Fuerzas de Van der Waals; influencia de las fuerzas de cohesión moleculares en la volatilidad y solubilidad.

Lección 12ª: El enlace iónico. Configuración electrónica y radio de los iones. Propiedades de los compuestos iónicos. Energía de red. Su cálculo por la fórmula de Born-Landé y por el ciclo de Born-Haber. Relaciones entre la energía de red y propiedades de los compuestos iónicos. Polarización de los iones: su influencia en las propiedades. El enlace metálico; estructura y propiedades de las redes metálicas.

### 2ª PARTE: Equilibrios Químicos

Lección 13ª: Reacciones químicas. Principios termodinámicos y cinéticos a considerar. Variaciones de la entalpía y la entropía en las reacciones químicas. Orden cinético de las reacciones. Concepto de equilibrio químico en las reacciones reversibles. Leyes generales a las que obedece. Equilibrios iónicos en disolución. Constantes de ionización de los electrolitos débiles. Actividad y factor de actividad en los electrolitos fuertes. Tipos de equilibrios iónicos en disolución.

Lección 14ª: Equilibrios ácido-base. Concepto de Bronsted de ácido y base. Pares ácido-base conjugados. Papel del disolvente en los fenómenos de acidez-basicidad. Clasificación de los disolventes. Fuerza de los ácidos y las bases. Constantes de acidez y basicidad. Clasificación de los ácidos y bases en función de estas constantes: Efecto nivelador del disolvente. Diferenciación y cálculo de las concentraciones analíticas y en equilibrio de ácido y bases débiles y fuertes.

Lección 15<sup>a</sup>: Constante de autoprotólisis del agua. Concepto de pH y de pOH. Relaciones entre  $K_a$  y  $K_b$  del par ácido-base conjugado. Límites de acidez y basicidad que impone el disolvente. Disolventes no acuosos. Escalas de pH en diferentes disolventes. Ionización de ácidos polipróticos. Anfolitos. Fuerza ácida o básica y estructura molecular. Relación entre fuerza ácida y factores termodinámicos.

Lección 16<sup>a</sup>: Cálculo de las concentraciones en equilibrio en los procesos ácido-base. Ecuación general para el cálculo del pH. Ecuaciones de balance protónico. Cálculo del pH en disoluciones de ácidos fuertes y de fuerza mediana o débiles monopróticos. Fórmulas aproximadas para el cálculo del pH. Comparación de las diversas fórmulas a emplear para el cálculo del pH en función de los valores de  $K_a$  y  $c_a$ .

Lección 17<sup>a</sup>: Cálculo del pH en disoluciones de bases fuertes o débiles monopróticas por la fórmula exacta o con aproximaciones. Cálculo del pH en mezclas de ácidos y de bases. Fórmulas para calcular el pH en anfolitos y ácidos polipróticos.

Lección 18<sup>a</sup>: Hidrólisis de las sales y fenómenos ácido-base que se producen. Cálculo del pH en todos los tipos de sales hidrolizables. Disoluciones tampones: propiedades. Cálculo del pH en este tipo de disoluciones. Capacidad tampón.

Lección 19<sup>a</sup>: Reacciones entre ácidos y bases. Curvas de neutralización en las reacciones entre ácidos y bases fuertes, ácidos fuertes y base débil y ácido débil con base fuerte. Cálculo del pH en varios puntos y especialmente en el punto de equivalencia.

Lección 20<sup>a</sup>: Curvas de neutralización de ácidos polipróticos. Volumetrías ácido-base. Fundamento y técnicas. Indicadores ácido-base.

Lección 21<sup>a</sup>: Equilibrios de oxidación-reducción. Pares redox conjugados. Reacciones entre pares redox. Potenciales normales de los pares redox: notación de la IUPAC. Cambio de signo de los potenciales. Escala de potenciales. Constantes de equilibrio de los procesos redox. Definición de la fuerza de un oxidante y un reductor en función del potencial y la constante de equilibrio.

Lección 22<sup>a</sup>: Relaciones de los potenciales redox con la variación de la energía libre. Reacciones entre pares redox. Sentido en el que se produce una reacción en función del valor de los potenciales de los pares redox. Constantes de equilibrio en las reacciones entre pares redox.

Lección 23<sup>a</sup>: Anfolitos redox. Propiedades óxido-reductores del agua. Limitaciones que impone el disolvente. Pares redox del  $H_2O_2$ . Par redox de diversos anfolitos que intervienen en las reacciones con otros pares redox de acuerdo con el valor de los potenciales.

Lección 24ª: Variación del potencial redox con la concentración de oxidante y reductor. Fórmula de Nernst. Tampones redox. Pila de concentraciones. Variación del potencial redox en función del pH.

Lección 25ª: Variaciones de los potenciales en el curso de las reacciones redox. Volúmetrías redox: cálculo del potencial en el punto de equivalencia.

Lección 26ª: Dismutación; ejemplos en cationes aniones y moléculas. Dismutación provocada por cambios del pH o por precipitación. Diagramas de Latimer.

Lección 27ª: Pares redox metal-cation. Serie electroquímica. Ataque y disolución de los metales por los ácidos en función de su posición en la serie electroquímica.

Lección 28ª: Equilibrios de formación de complejos. Concepto de compuestos de coordinación. Tipos de ligandos. Quelatos. El efecto quelato desde un punto de vista termodinámico. Número de coordinación y estereoquímico.

Lección 29ª: Formación de complejos en disolución acuosa. Constantes de formación; factores termodinámicos. Relaciones entre equilibrios ácido-base y de formación de complejos: influencia del pH en la formación de los complejos. Relaciones entre equilibrios redox y de formación de complejos; Variación del potencial redox por formación de complejos. Aplicaciones de los complejos en química analítica cuali y cuantitativa; volúmetrías de formación de complejos.

Lección 30ª: Equilibrios de precipitación. Producto de solubilidad. Curvas de solubilidad. Variaciones en la concentración de los iones en el curso de la precipitación; volúmetrías de precipitación.

Lección 31ª: Precipitación fraccionada. Precipitación controlada de hidróxidos, carbonatos y sulfuros; aplicaciones en química analítica. Relaciones entre equilibrios de precipitación y equilibrios ácido-base, redox y de formación de complejos. Disolución de precipitados. Disolución de óxidos, hidróxidos y sulfuros anfóteros.

### 3ª PARTE: Química Analítica Cualitativa

Lección 32ª: Reacciones de las especies iónicas en disolución; tipos de reacciones. Reacciones de precipitación y de formación de compuestos coloreados. Sensibilidad y selectividad de las reacciones. Enmascaramiento de iones. Reactivos Generales de los cationes. Comportamiento de los reactivos generales  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ;  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ,  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  y  $\text{SH}_2$  en medio ácido y alcalino como reactivos precipitantes de cationes.

Lección 33ª: Cationes de elementos representativos. Características ácido-base, redox y de formación de complejos de los cationes de elementos de los grupos IA y IIA. Comportamiento con los reactivos generales y separaciones que estos permiten.

Lección 34<sup>a</sup>: Cationes de los elementos de los grupos IIIB ( $Al^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Tl^+$ ), IVB ( $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) y VB ( $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ). Características ácido-base, redox y de formación de complejos. Comportamiento con los reactivos generales y separaciones que estas permiten.

Lección 35<sup>a</sup>: Cationes de elementos de transición. Características peculiares de estos cationes. Propiedades ácido-base, redox y de formación de complejos de los cationes de transición. Cromo: química catiónica y aniónica. Reacciones de precipitación del catión  $Cr^{3+}$  con los reactivos generales. Hierro. Cationes estables en disolución acuosa. Reacciones de precipitación con reactivos generales de los cationes  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ . Separación de estos cationes entre sí con reactivos generales.

Lección 36<sup>a</sup>: Manganeso: cationes y aniones que origina. Reacciones de precipitación del catión  $Mn^{2+}$  con reactivos generales. Niquel y cobalto. Reacciones de precipitación de los cationes  $Ni^{2+}$  y  $Co^{2+}$  con los reactivos generales. Separación de estos cationes entre sí con estos reactivos.

Lección 37<sup>a</sup>: Cobre: cationes que origina. Reacciones de precipitación del catión  $Cu^{2+}$  con los reactivos generales. Cinc: reacciones de precipitación del catión  $Zn^{2+}$  con los reactivos generales. Cadmio: reacciones del catión  $Cd^{2+}$  con los reactivos generales. Separación de estos cationes entre sí con reactivos generales.

Lección 38<sup>a</sup>: Mercurio: características generales y reacciones de precipitación de los cationes  $Hg^{2+}$  y  $Hg_2^{2+}$ . Plata: reacciones de precipitación del catión  $Ag^+$  con los reactivos generales. Elementos de 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> serie de transición: características generales.

Lección 39<sup>a</sup>: Marcha analítica de cationes. Consideraciones generales. Ensayos preliminares y disolución de la muestra. Fundamento de la separación de los cationes del primer grupo. Separación de los cationes del grupo segundo.

Lección 40<sup>a</sup>: Separación de los cationes de los grupos tercero, cuarto y quinto. Reacciones de identificación de los cationes separados en cada grupo.

Lección 41<sup>a</sup>: Tipos de aniones: aniones elementales y moleculares de los elementos representativos y aniones moleculares de los metales de transición. Características generales. Propiedades ácido-base y redox y de formación de complejos de los aniones elementales y moleculares de elementos representativos. Aniones moleculares de transición  $CrO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  y  $MnO_4^-$ .

Lección 42<sup>a</sup>: Reactivos generales de los aniones: Cationes  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Marchas analíticas de aniones.