

Química Inorgánica

Abel Doñate

Contents

1	Cuántica	3
1.1	Problemas a los que se enfrentaban	3
1.2	Modelo de Bohr	3
1.3	Postulados de la Mecánica Cuántica	3
1.4	Partícula en un pozo de potencial. Efecto túnel	3
2	Sistema Periódico	4
2.1	Configuración electrónica	4
2.2	Números cuánticos	4
2.2.1	Reglas de Slater	4
2.3	Propiedades Periódicas	4
2.3.1	Efecto del par inerte	5
2.3.2	Relaciones diagonales	5
3	Enlace covalente	5
3.1	Estructuras de Lewis	5
3.2	Hibridación (Modelo TEV)	5
3.3	Modelo RPECV	6
3.4	Teoría de orbitales moleculares. Combinación lineal de los orbitales atómicos (CLOA)	7
3.5	Propiedades de los enlaces	7
3.5.1	Electronegatividad	7
3.5.2	Carácter iónico	7
3.5.3	Momento dipolar. Polaridad	8
3.5.4	Energía y distancia del enlace	8
3.6	Enlaces intermoleculares. Fuerzas de Van der Wals	8
4	Enlace metálico	8
4.1	Direcciones y Planos	8
4.2	Polimorfismo y alotropía	9
4.3	Motivo y Red de Bravais	9
4.4	Principales Empaquetamientos	9
4.5	Densidades de la estructura	10
4.6	Características	10
4.7	Conductividad de calor y eléctrica	11
4.8	Teoría de bandas	11
4.8.1	Conductor	11

4.8.2	Aislante	11
4.8.3	Semiconductores	11
5	Metales y aleaciones	12
5.1	Aleaciones	12
5.2	Diagramas de fase	12
6	Enlace iónico	12
6.1	Estructura de los compuestos iónicos	12
6.2	Estructuras modelo	13
6.3	Ciclo de Born-Haber	14
6.4	Propiedades del enlace iónico	14
7	Cinética	14
7.1	Velocidad de la reacción	14
7.2	Solución de la velocidad para distintos órdenes	15
7.3	Factores que afectan a la velocidad	15
7.4	Tipos de reacciones	15
8	Acido Base	15
8.1	Definiciones	15
8.2	Planteamiento de un ejercicio	16
8.3	Neutralización	16
8.4	Disoluciones tampón	16
9	Reacciones Redox	17
9.1	Ecuación de Nernst	17
9.2	Tipos de reacciones redox	17
9.2.1	Celda galvánica	17
9.2.2	Celda de concentración	17
9.2.3	Celda de aireo diferencial	17
9.2.4	Determinación del pH	17
9.3	Diagramas	18
9.3.1	Digramas de Latimer	18
9.3.2	Digramas de Frost	18
9.3.3	Digramas de Pourbaix	18
10	Importante para el examen	19
10.1	Peste del Estaño	19
10.2	Molécula de NH_3 y efecto túnel	19
10.3	Momento dipolar de NH_3 y NF_3	19
10.4	Función de probabilidad radial	19
10.5	Promoción electrónica	20

1 Cuántica

1.1 Problemas a los que se enfrentaban

- Teorema de equipartición de la E incorrecta para moléculas poliatómicas
- Existencia de espectros atómicos (H) $\bar{\nu} = R(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{2^n})$ (Serie de Balmer)
- Radiación del cuerpo negro (Planck)

Surgen teorías como el Efecto Fotoeléctrico $h\nu = h\nu_0 + E_c$, la Hipótesis de De Broglie $\lambda = h/p$ y el Modelo de Rutherford.

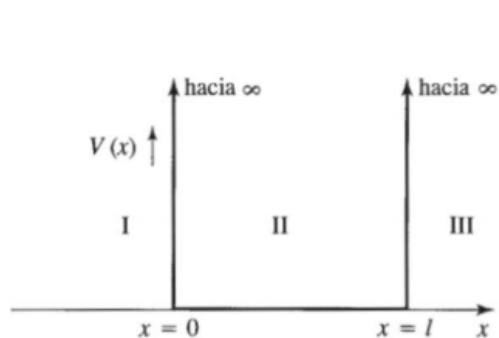
1.2 Modelo de Bohr

- 1) e^- ocupa órbitas estacionarias (no emiten E)
- 2) $L = mvr = \lambda\hbar$ cuantizado
- 3) Pueden cambiar de órbita (explica serie de Balmer)

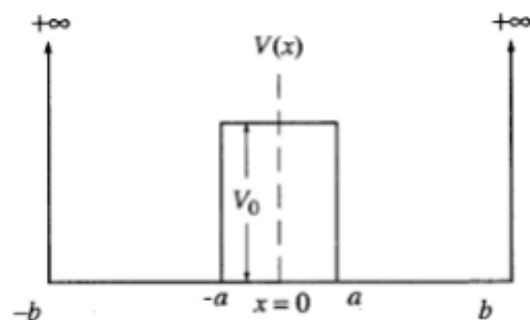
1.3 Postulados de la Mecánica Cuántica

- 1) $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$ función de onda
- 2) $\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}$ (Schrödinger)
- 3) Normalización $\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \Psi\Psi^* d\tau = 1$
- 4) Toda propiedad observable tiene asociado un operador, que aplicado a la función da como resultado un número real.
- 5) $\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi\hat{p}\Psi^* d\tau$ (Ψ normalizado)

1.4 Partícula en un pozo de potencial. Efecto túnel



(a) Pozo de potencial infinito



(b) Pozo de potencial finito

El potencial es ∞ en I y III y 0 en II . La solución es una onda sinusoidal en II (normalizar e igualar en 0 y l)

Cuando el potencial es finito se da el efecto túnel, ya que existe una pequeña probabilidad de que la partícula se encuentre fuera del pozo.

2 Sistema Periódico

2.1 Configuración electrónica

Escribimos la configuración electrónica como $1s^2 2s^2 \dots nc^\alpha$.

Siempre ordenamos por niveles (pero teniendo en cuenta el diagrama de Moeller)

Hay 2 excepciones donde se produce la promoción electrónica:

- Cr: $[Ar] 3d^5 4s^1$
- Cu: $[Ar] 3d^{10} 4s^1$

2.2 Números cuánticos

- n natural (capa o nivel) N. c. principal
- $l = 0, \dots, n - 1$ (grupo) N. c. azimutal
- $m = -l, \dots, l$ (tipo de orbital) N. c. magnético
- $s/m_s = 1/2, -1/2$ N. c. de spin

2.2.1 Reglas de Slater

La carga nuclear efectiva viene dada por $z^* = z - \sum \sigma$

Poner configuración en forma $(1s^2)(2s^2) \dots (ns \ np)(nd \ nf)$

- Si es s, p
 - $\sigma = 0.35$ en esa capa ($\sigma = 0.31$ si es $1s$)
 - $\sigma = 0.85$ en la capa inferior
 - $\sigma = 1$ en los orbitales a la izquierda
- Si es d, f
 - $\sigma = 0.35$ en ese orbital
 - $\sigma = 1$ en los orbitales a la izquierda

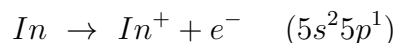
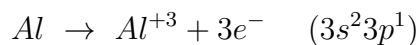
La energía de un átomo es $E = E_0 \sum \left(\frac{z^*}{n_i} \right)^2$

2.3 Propiedades Periódicas

- EI (Energía de Ionización). E para formar el catión $\uparrow \rightarrow$
- AE (Afinidad Electrónica). E desprendida al formar un anión $\uparrow \rightarrow$
- Radio Atómico (depende de la definición y del compuesto). $\downarrow \leftarrow$
- Caracter metálico $\downarrow \leftarrow$
- Electronegatividad $\uparrow \rightarrow$

2.3.1 Efecto del par inerte

Explica la tendencia de un par de e^- de un orbital s de un nivel externo a no ser utilizado para formar un compuesto.



2.3.2 Relaciones diagonales

- $Li \leftrightarrow Mg$ forman nitruro, nitratos y carbonatos inestables a T^a alta. Misma facilidad para formar sales hidratadas.
- $Be \leftrightarrow Al$ forman óxidos anfóteros (ácidos/bases). $BCl_2, AlCl_3$ catalizadores en Fiedel Crafts.
- $B \leftrightarrow Si$ forman óxidos de carácter ácido y comportamiento vítreo. Boratos y silicatos parecidos.

3 Enlace covalente

3.1 Estructuras de Lewis

Hasta el segundo periodo se debe seguir la regla del octeto.
Moléculas como el Ozono (O_3) tienen varias formas canónicas

3.2 Hibridación (Modelo TEV)

El número de orbitales híbridos se calcula como $No\ híbridos = No\ enlaces + No\ pares\ libres$.

Híbridos	Tipo de hibridación	Geometría
2	sp/sd (σ)	lineal
3	sp^2 (σ, π)	trigonal plana/angular
4	sp^3/sd^3 ($\sigma, 2\pi$)	tetraédrica/piramidal trigonal/angular
5	sp^3d/dsp^3	bipirámide trigonal/silla (balancín)/forma T/lineal
6	sp^3d^2/d^2sp^3	octaédrica/pirámide cuadrangular/planicuadrada

3.3 Modelo RPECV

Tipo de molécula ♦	Forma ♦	Disposición electrónica [†] ♦	Angulación ♦	Geometría [‡] ♦	Ejemplos ♦
AX_1E_n	Molécula diatómica		$\approx 180^\circ$		HF, O ₂ , CO
AX_2E_0	Lineal		$\approx 180^\circ$		BeCl ₂ , HgCl ₂ , CO ₂ , PbCl ₂
AX_2E_1	Angular		$\approx 120^\circ$		NO ₂ ⁻ , SO ₂ , O ₃
AX_2E_2	Angular forma "V"		$\approx 104,45^\circ$		H ₂ O, OF ₂ , SCl ₂
AX_2E_3	Lineal		$\approx 180^\circ$		XeF ₂ , I ₃ ⁻
AX_3E_0	Trigonal plana		$\approx 120^\circ$		BF ₃ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₃
AX_3E_1	Trigonal Piramidal		$\approx 107,3^\circ$		NH ₃ , PCl ₃
AX_3E_2	Forma de T		$\approx 90^\circ, 180^\circ$		ClF ₃ , BrF ₃
AX_4E_0	Tetraédrica		$\approx 109,5^\circ$		CH ₄ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻
AX_4E_1	Balancín		$\approx 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$		SF ₄
AX_4E_2	Cuadrada plana		$\approx 90^\circ, 180^\circ$		XeF ₄
AX_5E_0	Bipirámide trigonal		$\approx 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$		PCl ₅
AX_5E_1	Pirámide cuadrangular		$\approx 90^\circ, 180^\circ$		ClF ₅ , BrF ₅
AX_6E_0	Octaédrica		$\approx 90^\circ, 180^\circ$		SF ₆

3.4 Teoría de orbitales moleculares. Combinación lineal de los orbitales atómicos (CLOA)

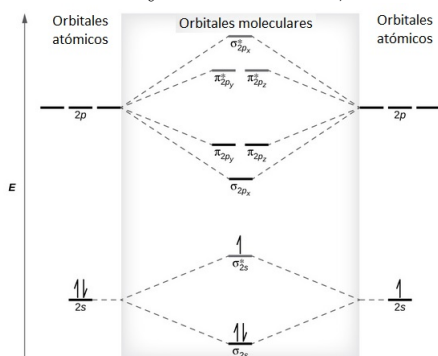
Se supone que $\psi_j = \sum c_{ij}\phi_i$ es una combinación lineal de los orbitales simples ϕ_i . Los orbitales siguen las siguientes reglas:

- OM (Orbitales Moleculares) = OA (Orbitales Atómicos)
- OM enlazantes y OM antienlazantes (*)
- Principio de Aufbau
- Principio de exclusión de Pauli
- Regla de Hund
- Especies más estables tienen más orbitales enlazantes
- Hasta el N se llenan primero los π_x, π_y , después del σ_z

El orden del enlace (OE) será:

$$OE \text{ (Orden del Enlace)} = \frac{OM - OM^*}{2}$$

Cuanto mayor sea el OE , más estable será la molécula



3.5 Propiedades de los enlaces

3.5.1 Electronegatividad

Existe la escala de Pauling, calculada de la siguiente manera:

$$X_A - X_B = 0.208\sqrt{\Delta_{A-B}} \quad \text{donde} \quad \Delta_{A-B} = D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})$$

Se le asigna a X_F (el de mayor electronegatividad) el valor arbitrario de 4.

3.5.2 Carácter iónico

Se asigna un porcentaje de carácter iónico a cada elemento (fórmula en la hoja). También se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$\%ionico = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{teo}} * 100$$

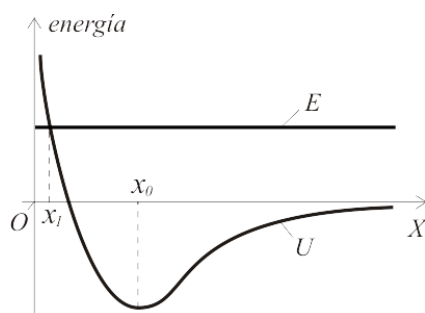
3.5.3 Momento dipolar. Polaridad

A cada enlace se le asocia un momento dipolar $\vec{\mu}_i$ que apunta hacia el átomo más electronegativo.

Al sumar los momentos dipolares $\begin{cases} \sum \vec{\mu}_i = \vec{0} & \Rightarrow \text{apolar} \\ \sum \vec{\mu}_i \neq \vec{0} & \Rightarrow \text{polar} \end{cases}$

Podemos calcular el momento dipolar $\mu = dq$, donde d es la distancia entre los átomos.

3.5.4 Energía y distancia del enlace



Distancia de mínima energía favorecerá la formación del enlace.

Existen tablas ponderadas de distancia y de energía de los enlaces.

3.6 Enlaces intermoleculares. Fuerzas de Van der Wals

- Dipolo permanente - Dipolo permanente.
Se forman entre moléculas polares. Son las más fuertes si M es pequeña.
Un caso particular son los puentes de Hidrógeno, que se forman cuando existe un enlace intermolecular entre H y N, O, F.
- Dipolo permanente - Dipolo inducido. Se forman entre moléculas polares y apolares.
- Dipolo instantáneo - Dipolo instantáneo o Fuerzas de dispersión de London.
Se forman entre moléculas apolares. Aumenta la fuerza con M .

Las consecuencias de estas fuerzas son las siguientes:

- Variación regular en las propiedades físicas (T_f, T_e).
- Solubilidad en disolventes de su misma polaridad.
- Formación de micelas o bicapas.

4 Enlace metálico

4.1 Direcciones y Planos

La notación para direcciones es $[\alpha \beta \gamma]$, donde las coordenadas $[1 0 0] = \vec{a}$..., etc y α, β, γ son enteros.

Para los planos se utiliza la notación de Miller $(\alpha \beta \gamma)$, donde estos son los inversos de los cortes del plano con los respectivos ejes de coordenadas.

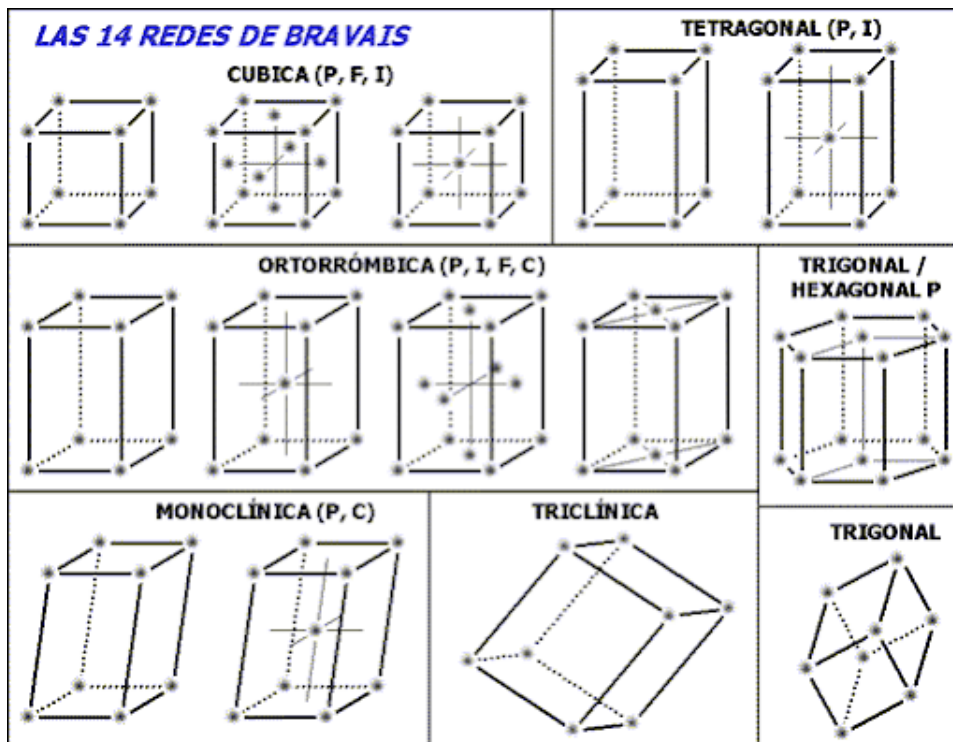
4.2 Polimorfismo y alotropía

El **Polimorfismo** se da cuando una sustancia presenta diferentes estructuras cristalinas en función de T, P . Cada estructura es una **Forma Alotrópica**

4.3 Motivo y Red de Bravais

El **motivo** es el conjunto de átomos de un cristal que se asocia a cada nodo.

$$\text{Motivo} = \frac{\text{átomos}}{P. \text{ reticulares}} (\text{átomos de } X)$$



4.4 Principales Empaquetamientos

Los principales empaquetamientos son los siguientes:

<u>Tipo</u>	<u>Características</u>	<u>Imagen</u>
BCC	$FE = 0.68$, $IC = 8$ y $\sqrt{3}a = 4R$	
FCC	$FE = 0.74$, $IC = 12$ y $\sqrt{2}a = 4R$	
HCP	$FE = 0.74$, $IC = 12$ y $a = 2R$	

No obstante estas estructuras presentan huecos:

BCC **Octaédricos** las caras y mitad de la arista. 6/celda. $r = 0.155$

Tetraédricos 4 en cada cara. 12/celda. $r = 0.291R$

FCC **Octaédricos** en el centro y mitad de la arista. 4/celda. $r = 0.414R$

Tetraédricos en un cuarto de diagonal. 8/celda. $r = 0.225R$

HCP **Octaédricos** 3 en cada plano paralelo a la base. 6/prisma. $r = 0.414R$

Tetraédricos en aristas e interior. 12/prisma. $r = 0.225R$

4.5 Densidades de la estructura

La densidad cristalina viene dada por la fórmula

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V}$$

La densidad reticular lineal dado una cierta dirección $[a, b, c]$

$$\rho_{[a,b,c]} = \frac{\text{N}^\circ \text{ átomos en la dirección}}{\text{longitud de la línea}}$$

La densidad reticular planar dado un cierto plano $(a \ b \ c)$

$$\rho_{(a \ b \ c)} = \frac{\text{N}^\circ \text{ átomos en el plano}}{\text{área del plano}}$$

4.6 Características

- Sólidos a T ambiente (-Hg)
- EI baja
- $EN < 2$
- Pocos e^- en el último nivel
- ρ altas
- Enlace fuerte
- Dúctiles y maleables
- Deformación elástica y plástica
- Brillo metálico y reflectividad

4.7 Conductividad de calor y eléctrica

R = Resistencia, ρ = Resistividad, σ = Conductividad, $J = \frac{I}{A}$, $n = e^-$ por unidad de volumen, μ = movilidad de e^- .

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad R = \rho \frac{l}{A} \quad J = E\sigma = nqv \implies \sigma = nq\mu$$

Además ρ varía en función de la temperatura de la siguiente manera:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha T)$$

donde ρ_0 es la resistividad a $T = 0^\circ C$

4.8 Teoría de bandas

Es la aplicación de la Teoría de Orbitales Moleculares a los metales.

Los e^- de la capa de valencia se comparten, y sus orbitales moleculares tienen energías tan próximas que se forma una banda.

Las bandas se dividen en:

- **Banda de valencia** formada por los orbitales atómicos de valencia.
- **Banda de conducción** formada por los orbitales atómicos vacíos.

Estas bandas pueden solaparse energéticamente.

4.8.1 Conductor

En los conductores la banda de valencia está semillena o llena, pero se encuentra solapada con la banda de conducción.

Por esta razón los e^- tienen espacio y se conduce la electricidad.

4.8.2 Aislante

En los aislantes existe una separación importante entre la banda de valencia y la de conducción.

Por esta razón no conducen la electricidad.

4.8.3 Semiconductores

En los semiconductores la diferencia de energía entre las bandas $E_g \leq 1eV$.

Existen dos tipos de semiconductores:

Los **intrínsecos** están formados por un solo átomo

Los **extrínsecos** se consiguen mediante un proceso de dopaje

- Tipo P: se emplean elementos con 3 e^- de valencia (B, In, Ga)
- Tipo N: se emplean elementos con 5 e^- de valencia (P, As, Sb)

5 Metales y aleaciones

5.1 Aleaciones

Aleación = Disolución sólida de dos o más elementos, uno de los cuales es un metal.

Distinguiamos los siguientes tipos:

- **Sustitutivos** (*Ag, Au*)

El minoritario se coloca en las posiciones del mayoritario.

Para que tenga solubilidad total ha de cumplir las **Reglas de Hume-Rothery**

- 1) Que todos los metales tengan la misma estructura cuando son puros.
- 2) Variación de radios $< 15\%$.
- 3) *EN* similar y misma valencia.

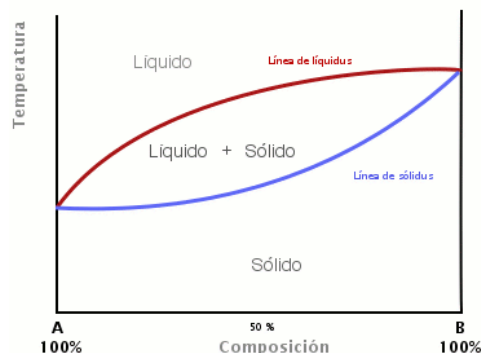
- **Intersticial** (**Acero** *Fe, C*)

Átomos pequeños se sitúan en los huecos de la estructura cristalina de los grandes.

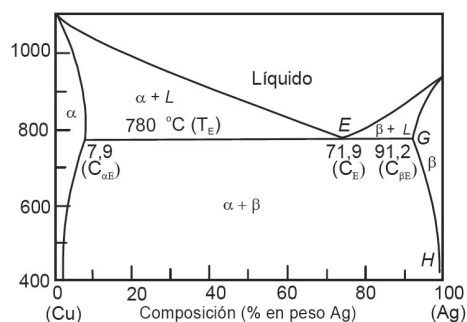
- **Intermetálicos** (*TiAl, MgB₂*)

Formado por al menos un metal. Estructura diferente de los puros.

5.2 Diagramas de fase



(a) Solubilidad total (*Cu - Ni*)



(b) Solubilidad parcial (*Cu - Ag*)

6 Enlace iónico

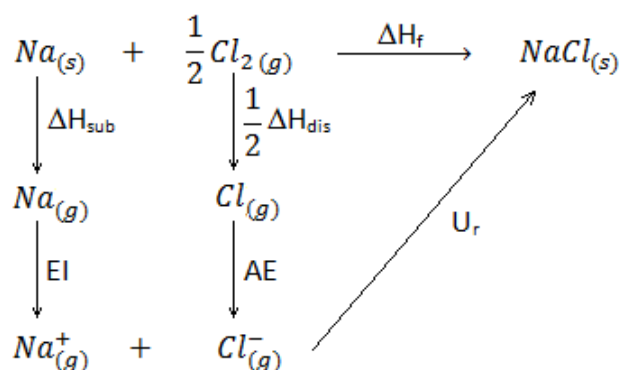
6.1 Estructura de los compuestos iónicos

Tendremos un *IC* diferente para el anión y el catión. $R_a > R_c$. **Reglas de Pauling:**

- La distancia catión anión $= R_a + R_c$
- Cada ión tiende a rodearse del mayor número de iones contrarios

R_c/R_a indica el *IC* (Mirar tabla de *IC* en el formulario)

6.3 Ciclo de Born-Haber



Otro método para conseguir la Energía Reticular (esta vez de manera teórica) es a través de la ecuación de la ecuación de **Born-Landé**

$$U = -\frac{AN_A e^2 z_A z_C}{4\pi\epsilon_0 d_{AC}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

6.4 Propiedades del enlace iónico

- Alto punto de fusión
- Duros y frágiles
- Aislantes, pero conductores en disolución con agua
- Solubles en agua ($\Delta H_{\text{disolucion}} = -U + \Delta H_{\text{vaporizacion}} + \Delta H_{\text{solvatacion}}$)
- Polarización. **Reglas de Fajans**
 - 1) + carga ó - radio \Rightarrow catión + polarizado
 - 2) + carga ó + radio \Rightarrow anión + polarizado
 - 3) Sin configuración de gas noble \Rightarrow + polarización

7 Cinética

7.1 Velocidad de la reacción

$$\begin{array}{l}
 aA + bB \rightarrow cC + dD \\
 r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \dots = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad r = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad \text{orden} = \alpha + \beta
 \end{array}$$

El tiempo de vida media es el tiempo que tarda en reducirse a la mitad $t_{1/2}$: $[A] \rightarrow [A]/2$

7.2 Solución de la velocidad para distintos órdenes

Orden 0

$$[A] = [A]_0 - akt$$

Orden 1

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$$

Orden 2

Si $a = b$ y $[A]_0 = [B]_0$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

Si no se cumple alguna de las anteriores

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \left(\frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \right) = kt$$

7.3 Factores que afectan a la velocidad

1) Temperatura.

$$\text{Ecuación de Arrhenius } k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

2) Concentración de los reactivos. Numero de colisiones.

3) Naturaleza de los reactivos.

4) Grado de división. En gas o líquido hay más colisiones. En sólido depende de la superficie de contacto.

5) Catalizadores.

7.4 Tipos de reacciones

Reacciones elementales

Sucedan en una sola etapa. La molecularidad es la suma de los coeficientes de los reactivos.

Reacciones complejas Se llevan a cabo en diferentes etapas. Aparecen sustancias que no son reactivos ni productos llamadas intermedios de reacción. La velocidad depende de la etapa lenta.

8 Acido Base

8.1 Definiciones

- Arrhenius

Ácido = especie que cede H^+ cuando se disuelve en agua Base = especie que cede OH^- cuando se disuelve en agua

- **Bronsted Lowry**

Ácido = especie que es capaz de ceder H^+ cuando se disuelve en un disolvente
Base = especie que es capaz de ceder OH^- cuando se disuelve en un disolvente

- **Lewis**

Ácido = compuesto capaz de recibir e^- Base = compuesto capaz de ceder e^-

En cada reacción hay un elemento y su ácido/base conjugada

- HCN es el ácido conjugado de CN^-
- CN^- es la base conjugada de HCN

La constante de acidez K_a y el pH en la reacción $HCN \rightarrow CN^- + H^+$

$$K_a = \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN]} \quad K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad pH = -\log[H^+]$$

8.2 Planteamiento de un ejercicio

Paso 1

Escribir todas las reacciones involucradas (incluida la hidrólisis del agua)

Paso 2

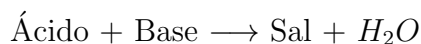
Escribir los equilibrios (K_a y K_w) y los balances de masa y carga (bm, bc)

Paso 3

Resolver el sistema o usar el diagrama logarítmico

- 2 reacciones: ácido/base fuerte (HX o XOH) y agua \Rightarrow resolver sistema
- 2 reacciones: ácido/base débil y agua \Rightarrow gráfica logarítmica, despreciar $[OH^-]/[H^+]$ y resolver sistema
- Más de 2 reacciones: sales se disocian completamente (si no nos dan K_s). Despreciar $[OH^-]$ y $[H^+]$ en bc. Resolver sistema y razonar con diagrama logarítmico.

8.3 Neutralización



Se utiliza para encontrar el punto de equivalencia en una disolución.

8.4 Disoluciones tampón

Formados por ácido débil y su base conjugada $\Rightarrow pH$ constante al adicionar ácido/base.

Para el cálculo debemos realizar el equilibrio de nuevo. Normalmente nos darán una sal (se disocia completamente), y debemos añadir en equilibrio su correspondiente ácido/base, que se disociará con la K_a/K_b

9 Reacciones Redox

Lo primero que hay que hacer es ajustar las semirreacciones de oxidación (aumenta la valencia) y reducción (disminuye la valencia).

9.1 Ecuación de Nernst

Tenemos una reacción donde la reducción se realiza en el cátodo y la oxidación en el ánodo. La reacción se dará si

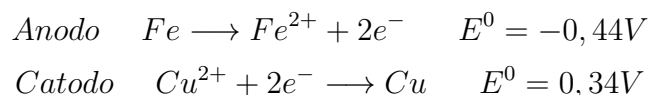
$$\varepsilon = E_{catodo} - E_{anodo} > 0$$

Ecuación de Nernst. Se utiliza cuando la concentración molar es diferente de 1M

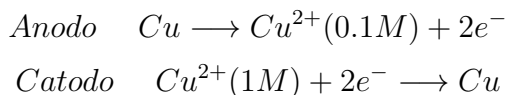
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0.059}{n} \log Q$$

9.2 Tipos de reacciones redox

9.2.1 Celda galvánica



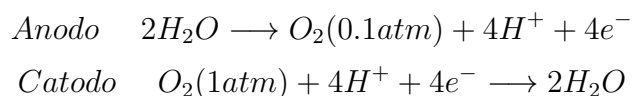
9.2.2 Celda de concentración



Aplicando la ecuación de Nernst ($\varepsilon^0 = 0$ porque la especie que se reduce es la misma que se oxida)

$$\varepsilon = -\frac{0.059}{2} \log Q = -\frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{1} = 0.029V$$

9.2.3 Celda de aireo diferencial

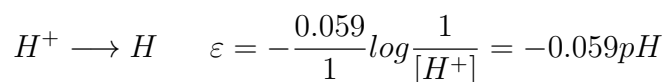


Aplicando la ecuación de Nernst ($\varepsilon^0 = 0$ porque la especie que se reduce es la misma que se oxida)

$$\varepsilon = -\frac{0.059}{4} \log Q = -\frac{0.059}{4} \log \frac{0.1 \cdot [H^+]^4}{1 \cdot [H^+]^4} = 0.015V$$

9.2.4 Determinación del pH

Se basa en el hecho de que la reacción:

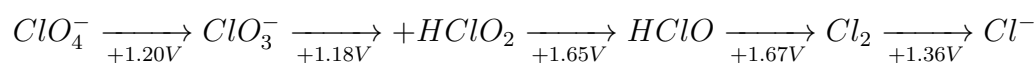


tiene un potencial que podemos medir y calcular así el pH.

9.3 Diagramas

9.3.1 Digramas de Latimer

Indican el potencial estándar de reducción cuando el elemento se reduce:



Para calcular el potencial estándar se utiliza

$$E_{+7 \rightarrow +3}^{\circ} = \frac{n_{+7 \rightarrow +5} E_{+7 \rightarrow +5}^{\circ} + n_{+5 \rightarrow +3} E_{+5 \rightarrow +3}^{\circ}}{n_{+7 \rightarrow +5} + n_{+5 \rightarrow +3}} = \frac{2 \times 1.20 + 2 \times 1.18}{2 + 2} = 1.19\text{V}$$

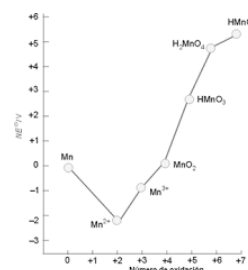
9.3.2 Digramas de Frost

Se representa el Potencial estándar multiplicado por el número de oxidación en función del estado de oxidación.

Hay **desproporción** si una especie está por encima de la recta que une a sus vecinas

Hay **comproporción** si una especie está por debajo de la recta que une a sus vecinas

La más **estable** es la más baja de todas en el diagrama



9.3.3 Digramas de Pourbaix

En un diagrama de pourbaix tenemos 3 tipos de rectas que separan las zonas:

Horizontales

Cambios eléctricos. Debemos plantear la ecuación de Nernst y ver cual es el potencial al que se da la corrosión ($[M^+] = 10^{-6}M$).

Verticales

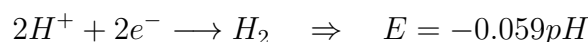
Cambios ácido-base. Debemos realizar el equilibrio y encontrar el pH en el que se da la reacción.

Transversales

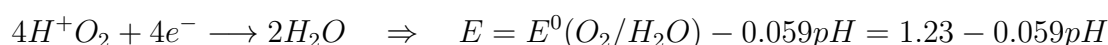
Cambios electroquímicos. Planteamos la ecuación de Nernst y ponemos el potencial en función del pH.

Tenemos también otras dos rectas discontinuas:

Agua desaireada



Agua aireada



10 Importante para el examen

Esta es una recopilación de cosas que le gusta poner a Iñaki en el examen y que ha dicho de pasada en clase. Son conceptos recurrentes que han salido en exámenes anteriores.

10.1 Peste del Estaño

El Sn tiene dos formas alotrópicas:

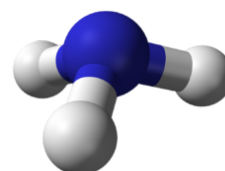
- **Estaño blanco** (β). Estructura tetragonal y se encuentra a temperatura ambiente.
- **Estaño gris** (α). Estructura cúbica y se encuentra a $-30^{\circ}C$.

Cuenta la leyenda que esta fue una de las causas de la derrota de las tropas napoleónicas en la guerra contra la Rusia Zarista de 1812. Debido a las bajas temperaturas, los soldados vestían botones de estaño que sufrieron esta transformación y se desintegraron, imposibilitándoles abrocharse la ropa.

10.2 Molécula de NH_3 y efecto túnel

Dada la geometría de la molécula de NH_3 , tenemos un par no enlazante del N , por lo que la geometría es trigonal plana.

Debido al efecto túnel este par puede pasar a través de la molécula e invertir la geometría (el par pasa a estar de arriba a abajo).



10.3 Momento dipolar de NH_3 y NF_3

Realizamos las estructuras de Lewis de las moléculas (ambas son trigonal plana). A priori nos podría parecer que al ser similares, $\mu(NH_3) < \mu(NF_3)$, ya que el F es más electronegativo que el H . No obstante, en la molécula de NF_3 , el vector del momento dipolar del par no enlazante y los del enlace NF se anulan parcialmente dado que F es más electronegativo que N .

Por todo esto tenemos que $\mu(NH_3) > \mu(NF_3)$.

Nota: esto también sucede con otras moléculas como H_2O y OF_2 .

10.4 Función de probabilidad radial

Si nos dan una función de onda Ψ en coordenadas polares podemos separarla en términos radiales y angulares:

$$\Psi = re^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta \cos\phi \Rightarrow \begin{cases} R(r) = re^{-\frac{r}{2a_0}} \\ Y(\theta, \phi) = \sin\theta \cos\phi \end{cases}$$

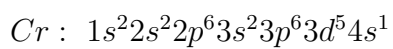
Ahora definimos la función de densidad de probabilidad radial como

$$P(r) = r^2 R(r)^2$$

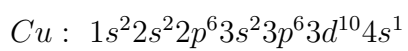
Buscamos el máximo de la función $P(r)$, y en ese punto tendremos la probabilidad máxima de encontrar al electrón.

10.5 Promoción electrónica

Cuando se realiza la configuración electrónica tenemos dos excepciones donde se produce la promoción electrónica:



Vemos como en lugar de llenar el orbital $4s$, el último electrón se coloca semiocupando la $3d$.



Vemos como en lugar de llenar el orbital $4s$, el último electrón se coloca llenando la $3d$.