

11 Q I
1986

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA: **Química Inorgánica Avanzada**

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas ORIENTACION: Química Física

CARACTER: Optativo

PLAN: 1960

Química Analítica

DURACION DE LA MATERIA: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas: 4 hs. b) Problemas: -
(semanales) c) Laboratorio: 2 hs. d) Seminarios: 2 e) Total: 8 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Química Física II

OBJETIVOS:

- Profundizar en los principios que gobiernan la formación, estabilidad y reactividad del enlace químico, con énfasis en el modelo de los orbitales moleculares y el uso de los principios de simetría.
- Relacionar la estructura de los compuestos con sus propiedades físicas (ópticas, conductivas, magnéticas, etc.) y químicas.
- Discutir las propiedades químicas de los elementos y compuestos en forma sistemática, haciendo uso de la idea de periodicidad, sin desarrollar in extenso la química de cada elemento o familia en particular.
- Conocer los fundamentos y aplicaciones de los principales métodos espectroscópicos en la solución de problemas de la Química Inorgánica (rayos X, electrónica, vibracional).

PROGRAMA:

1. Mecánica Cuántica y Teoría Atómica (revisión rápida). (4 hs. T)
 - a. Elementos de Mecánica Cuántica. Funciones radiales y angulares del átomo de hidrógeno. Perturbación de espín. Acoplamiento espín-órbita.
 - b. Simetría y estructura. Grupos de simetría; operaciones y elementos de simetría. Representaciones. Simetría molecular; aplicaciones a diferentes números de coordinación.
 - c. Átomos polieletrónicos. Repulsiones interelectrónicas; penetración y apantallamiento. Espectros atómicos. Términos espectroscópicos. Energía de ionización y Afinidad electrónica.
2. Teoría de Orbitales Moleculares (TOM). (10 hs. T)

Método CLOA para moléculas diatómicas homo- y heteronucleares. Enlaces múltiples. Repulsiones interelectrónicas. Aplicaciones estructurales de la TOM; moléculas poliatómicas ML_2 y ML_3 ; diagramas de Walsh. Geometrías. Energías, longitudes y ángulos de enlace. Espectroscopía fotoelectrónica.

Compuestos de los metales de transición. TOM en especies octaédricas, tetraédricas y cuadrado-planas; otros números de coordinación. Modelo del solapamiento angular. Compuestos organometálicos. Compuestos deficientes de electrones. Estructura electrónica de sólidos; modelo de bandas; propiedades físicas; defectos y no-estequiometría. Empaquetamientos. Predicción de estructuras cristalinas. Enlaces metal-metal.

3. Espectros electrónicos y Propiedades Magnéticas de Compuestos Inorgánicos (10 hs. T)

Espectros electrónicos de compuestos de coordinación. Transiciones "d-d"; intensidades; efectos de repulsión interelectrónica: parámetros de Racah. Tratamiento de campo débil y campo fuerte. Influencia de la variación del metal central y/o de los ligandos. Espectros de transferencia de carga. Espectros de lantánidos y actínidos. Espectros de compuestos de elementos representativos. Espectros de compuestos de intervalencia. Actividad óptica; efectos de Cotton y de Faraday; dispersión óptica rotatoria y dicroísmo circular. Polarización. Propiedades magnéticas. Paramagnetismo y fenómenos de intercambio. Cruzamiento de espín en complejos.

4. Conceptos útiles en Química Inorgánica (4 hs. T)

Análisis crítico del modelo de enlace de valencia y del modelo iónico. Modelo de las repulsiones interelectrónicas para evaluar geometrías y ángulos de enlace (VSEPR). Aspectos Termodinámicos: calores de formación y energías de enlace. Ciclos. Efectos entrópicos. Solubilidad de sólidos iónicos y constantes de formación de complejos. Potenciales de electrodo. Electronegatividad. Ácidos y Bases. Aplicaciones del concepto de dureza y blandura (Pearson). Números de oxidación.

5. Reactividad y Mecanismos (10 hs. T)

Teoría del estado de transición. Interpretación de los parámetros de activación (Eyring). Rotura homolítica y heterolítica. Nucleófilos y electrófilos. TOM y reactividad; simetría en reacciones químicas. Esquema HOMO-LUMO. Mecanismos de reacción: a) cambios en la esfera de coordinación (adición, eliminación, sustitución, cambios de geometría, isomerización, reacción entre ligandos) b) reacciones de transferencia de electrones (con- y sin cambio en la esfera de coordinación). Efectos de solvente. Catálisis: ácido-base y por iones metálicos; redox; organometálica; heterogénea. Efectos estéricos. Reacciones en el estado sólido.

6. Elementos de Fotoquímica Inorgánica (4 hs. T)

Procesos fotofísicos y fotoquímicos. Esquemas cinéticos. Fotoquímica de procesos de reordenamiento en la esfera de coordinación y de procesos de transferencia de electrones. Aplicaciones a elementos de transición.

7. Periodicidad Química y Aspectos Descriptivos (6 hs. T)

Energía Orbital y Solapamiento. Aplicación de estos conceptos y de los

temas discutidos anteriormente en el análisis de la química de los elementos, enfatizando en las propiedades más importantes, con criterio selectivo.

8. Otros Métodos Espectroscópicos de aplicación en Química Inorgánica. (12 hs)
Métodos de Difracción. Espectroscopía vibracional (infrarojo, Raman, Raman Resonante). NMR, EPR y Mössbauer. Escalas de tiempo en las mediciones espectroscópicas.

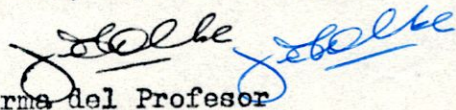
DESARROLLO DEL CURSO: Constará de 20 hs totales, distribuidas en 15 semanas de trabajo, a razón de 4hs. de teoría y 4 hs. de Laboratorio + Seminarios, por semana. Los trabajos de laboratorio se ajustarán a un programa particular para cada alumno, y en ellos se efectuarán trabajos de síntesis, medición e interpretación de resultados, relacionados con los temas del programa.

BIBLIOGRAFIA GENERAL.

- Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad.
J.E. Huheey, Edit. Harla (1980)
- A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry.
A.F. Williams, Ed. Springer-Verlag (1979)
- Advanced Inorganic Chemistry
J. Cotton y G. Wilkinson, 4a. ed., Interscience (1980)

Bibliografía específica. Oportunamente se suministrará bibliografía para determinados tópicos (monografías, artículos de revisión temática, separatas de trabajos científicos relevantes).

Bs.As., Mayo 27 de 1986.-



Firma del Profesor

José A. Olabe
Aclaración de Firma



Firma del Director

Aclaración de Firma

Dr. ROBERTO J. FERNANDEZ PRINI
Director Interino
Dto. Qc'a. Inorg. Anal. y Qc'a. Fis.