



ULA

# QUÍMICA INORGÁNICA I CQQ261

## PROBLEMARIO

**Por Trino Suárez B**

## INTRODUCCION

El siguiente problemario fue elaborado para que sirva de material de apoyo a los estudiantes de la asignatura Química Inorgánica I, de la Licenciatura en Química dictada por el Departamento y también le puede ser útil a estudiantes de otras áreas afines tales como Ingeniería Química o Farmacia. En este problemario están propuestos un conjunto de ejercicios por tema, de acuerdo al contenido programático de la asignatura, para ser resueltos bien sea de manera cualitativa o cuantitativa. Estos ejercicios son producto de nuestra experiencia en el dictado de esta asignatura por varios semestres académicos; la mayoría de ellos, fueron extraídos directamente de la literatura vigente en el área y otros de problemas pedagógicos especialmente diseñados para una mayor comprensión de los diferentes objetivos de esta asignatura. De ninguna manera pretendemos que este problemario sea suficiente, pero que si, de alguna forma ayude a lograr alcanzar los objetivos de la asignatura, complementando los conocimientos teóricos adquiridos en las clases regulares.

Los problemas pueden ser, la mayoría de las veces resueltos, con los datos presentados en cada uno de ellos, pero el estudiante debe apoyarse también con una tabla periódica y la bibliografía recomendada en el programa, sobre todo a lo que se refiere a tablas y diagramas. Al final de cada ejercicio o conjunto de ejercicios, existen una serie de comentarios y ayudas, que el estudiante, teniéndolas en cuenta, le permiten plantear y llegar con éxito la solución del mismo. La filosofía de las ayudas y comentarios es inducir al estudiante a reflexionar sobre los aspectos que pueden ser relevantes en el momento de abordar la resolución de los ejercicios.

Tratamos de utilizar el sistema de unidades internacionales, **SI**, y las actuales convenciones termodinámicas; si en algunos ejercicios, por razones prácticas o de tradición, aparecen planteados con otro tipo de unidades diferentes al sistema antes mencionado, se dan los correspondientes factores de conversión.

El autor

**PROGRAMA DE LA ASIGNATURA  
QUÍMICA INORGÁNICA 1**

Prof. Trino Suárez

SEM.	CÓDIGO	TEORÍA H/S	PRÁCT T H/S	LAB. H/S	UNIDAD CRÉDITO	PRELACIÓN
7	CQQ261	3	2	0	4	CQQ251 - CQF123

**TEMA 1. ESTRUCTURA ATÓMICA Y MOLECULAR**

- 1.1. Funciones radiales
- 1.2. Carga nuclear efectiva, Z
- 1.3. Tabla Periódica y propiedades periódicas: potencial de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad, carácter metálico.
- 1.4. Teoría de grupos. Simetría.
- 1.5. Teoría de Enlace-Valencia.
- 1.6. Teoría de orbitales moleculares.
- 1.7. Propiedades del enlace covalente.
- 1.8. Estereoquímica de compuestos inorgánicos.

**TEMA 2. ESTADO SÓLIDO**

- 2.1. El estado sólido Inorgánico.
- 2.2. Cristales iónicos.
- 2.3. Ciclo de Borh-Haber
- 2.4. Energía Reticular.
- 2.5. Estructuras cristalinas de algunas sales comunes.
- 2.6. Empaquetamiento compacto.
- 2.7. Sólidos covalentes.
- 2.8. Fuerzas de enlace del estado sólido (iónico, covalente, semiconductores, metálico, Van-der-Waals).
- 2.9. Propiedades fisicoquímicas de compuestos sólidos.

**TEMA 3. QUÍMICA INORGÁNICA EN SOLUCIÓN**

- 3.1. Termodinámica en solución.
- 3.2. Solubilidad de sales iónicas.
- 3.3. Solventes no acuosos.
- 3.4. Ácidos y bases.

- 3.5. Fuerzas de ácidos y bases.
- 3.6. Fuerza electromotriz.

#### **TEMA 4. SÍNTESIS INORGÁNICA**

- 4.1. Hidruros: síntesis y propiedades.
- 4.2. Óxidos, sulfuros, hidróxidos y peróxidos: síntesis y propiedades.
- 4.3. Haluros: síntesis y propiedades. Agentes halogenantes, Reactividad.
- 4.4. Compuestos "uro". Síntesis y propiedades, (periodicidad y reactividad).
- 4.5. Sales: síntesis (doble sustitución), propiedades, (descomposición térmica, oxido-reducción).
- 4.6. Oxidantes y reductores.
- 4.7. Ácido-base (fase gaseosa, reacciones en solución acuosa, ácidos duros y blandos).
- 4.8. Otros métodos de síntesis.
- 4.9. Elementos Inorgánicos en Biología.

#### **TEMA 5. INORGÁNICA INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE**

- 5.1. Extracción de Minerales.
- 5.2. Procesos Inorgánicos Industriales.
- 5.3. Consecuencias en medio ambiente.
- 5.4. Contaminación ambiental, causas, consecuencias y soluciones.

#### **BIBLIOGRAFÍA**

- D. Shriver and P. Atkins, **"Inorganic Chemistry"**, 3<sup>o</sup> Ed., Oxford University Press, Bélgica, 1999.
- F. A. Cotton and G. Wilkinson, **"Advanced Inorganic Chemistry"**, 5<sup>o</sup>Ed., John Wiley, NY, 1999.
- J. E. Huheey, **"Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity"**, 2<sup>o</sup> Ed., Harper & Row, NY, 1978.
- K. F. Purcell and J. C. Kotz, **"Inorganic Chemistry"**, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1977.
- R. S. Drago, **"Physical Methods in Chemistry"**, W. B. Saunders Company, PH, 1977.
- L. Beyer y V. Fernández Herrero, **"Química Inorgánica"**, 1<sup>o</sup> Ed., Ariel, España, 2000.
- C. Valenzuela C., **"Química Inorgánica"**, McGraw Hill, España, 1999.

- G. E. Rodgers, **“Introduction to Coordination Solid State, and Descriptive Inorganic Chemistry”**, McGraw Hill, USA, 1994.
- G. Rayner-Canham, **“Descriptive Inorganic Chemistry”**, 2º Ed., W. H. Freeman and Co., NY, 2000.
- I. S. Butler and J. F. Harrod, **“Inorganic Chemistry, Principles and Applications”**, The Benjamin/Cummings Publishing Company, CA., 1989.
- W. E. Dasent, **“Inorganic Energetics”**, Penguin Books, BA, 1970.
- D. A. Johnson, **“Aspectos Termodinámicos de la Química Inorgánica”**, 1º Ed., en español, Alhambra, Madrid, 1971.
- L. Smart y E. Moore, **“Química del Estado Sólido: Una Introducción”**, Versión en español, Addison-Wesley IberoAmericana, 1995.
- Roger L. DeKoch and Harry B. Gray, **“Chemical Structure and Bonding”**, The Benjamin/Cummings Publishing Company, California (USA), 1980.

# TEMA 1

## EJERCICIOS 1.

- 1.- Usando la ecuación de Bohr, calcule, en unidades kJ/mol, a) la energía de ionización del átomo de hidrógeno; b) la octava energía de ionización del átomo de oxígeno; c) la energía liberada cuando una partícula  $\alpha$ , captura un electrón ; d) la energía que corresponde al estado fundamental del  $\text{Li}^{+2}$  e) compare los valores obtenidos en a, b , c y d, con los experimentales y explique si hay diferencias apreciables. (Ayuda : de acuerdo a Bohr, la energía del n-simo estado, en un átomo hidrogenoide, viene dada por la expresión, en kJ/mol,  $E_{(n)} = -1.312 \times Z^2/n^2$  (  $Z$  es la carga nuclear y  $n$  es el nivel considerado.).

(COMENTARIOS y AYUDAS: Analice los sistemas propuestos e imagine los procesos que están ocurriendo, empezando por la interacción radiación – materia. Igualmente medite sobre las transiciones entre los diferentes niveles cuánticos que están ocurriendo al interaccionar la radiación electromagnética con los electrones y ocurrir la transferencia de energía que permite al electrón pasar a otro nivel o salir fuera de la influencia del núcleo (ionización). Medite sobre los valores obtenidos a través del cálculo y analice si estos valores son razonables en base a lo que Ud. esperaba o a valores conocidos).

- 2.- Explique brevemente: a) los elementos muestran sus colores característicos cuando emiten fotones; b) en el átomo de hidrógeno, el espectro de emisión muestra un mayor número de líneas que el de absorción; c) cuando algunos compuestos que contienen cobre, se calientan a la llama, se observa la emisión de luz verde.

(COMENTARIOS y AYUDAS: Como en el caso anterior, medite sobre el origen de la radiación y su relación con la organización interna de los electrones en los átomos. Piense en la relación existente entre absorción y emisión en un sistema atómico)

- 3.- A continuación se indican las líneas características, en la región visible del espectro de emisión, de los siguientes elementos:

<u>Elemento</u>	<u>Long. de onda [Å]</u>
Litio	6708
Neón	6160
Mercurio	4540

Indique el color de la luz asociado a cada línea.

(COMENTARIOS y AYUDAS: Considere las características generales de la radiación electromagnética, repasando sus conceptos de la Física)

- 4.- Para la función de onda  $\Psi$ , indique: a) significado físico de  $\Psi$ , b) significado físico del cuadrado de la función, c) condiciones matemáticas para que  $\Psi$  pueda ser una función de onda.

(COMENTARIOS y AYUDAS: En este punto es muy importante tener presente que aspecto del comportamiento de la materia a nivel atómico, especialmente para partículas pequeñas como los electrones, se está manifestando y como el modelaje cuántico está incorporando estos comportamientos dentro de su descripción y los límites de su aplicabilidad)

- 5.- ¿Cómo se utiliza el concepto de densidad electrónica para describir la posición de un electrón en el tratamiento mecánico-cuántico de un átomo?

(COMENTARIOS y AYUDAS: Medite sobre los conceptos presentados y trate de hacerse una imagen clara sobre las características y alcance de las ideas propuestas por el modelo mecano-cuántico del átomo, sin olvidar cuales son las bases fundamentales de la propuesta)

- 6.- ¿Defina orbital atómico. En qué difiere un orbital atómico de una órbita?

(COMENTARIOS y AYUDAS: Como en el caso anterior, tome en consideración la utilidad y el grado de desarrollo de los conceptos propuestos en el modelo del átomo)

- 7.- Dibuje las respectivas funciones de distribución radial para orbitales a) 1s ; b) 3p ; c) 4d.

(COMENTARIOS y AYUDAS: Establezca las semejanzas y diferencias que se logran al hacer una comparación de la representación gráfica de los "orbitales" solicitados. Medite sobre la utilidad que tendría el reconocer estas semejanzas y diferencias)

- 8.- Dibuje las superficies límites que corresponden a orbitales **s**, **p** y **d**.

(COMENTARIOS y AYUDAS: Como en el caso anterior, compare los sistemas propuestos y establezca semejanzas y diferencias, así como también compare con las representaciones gráficas obtenidas en 7 y determine si existe alguna relación entre estas diferentes maneras de representar los sistemas electrónicos)

- 9.- Indique el orbital de mayor probabilidad: a) a lo largo del eje **x**, el orbital **p<sub>x</sub>** o el **d<sub>xy</sub>**; b) en el plano **yz**, el orbital **d<sub>z<sup>2</sup></sub>** o el **p<sub>x</sub>**; c) a lo largo de la recta **x = z**, el orbital **p<sub>x</sub>** o **p<sub>z</sub>**.

COMENTARIOS y AYUDAS: Durante este proceso de comparación, puede ser útil establecer inicialmente las características más sobresalientes de los sistemas a comparar y bajo que criterios se desea hacer la comparación, especialmente como se comporta o se manifiesta el concepto a contrastar (ej. La probabilidad). Es útil tener una buena imagen mental de los sistemas o ayudarse con figuras o dibujos de los orbitales bajo análisis)

10.- Muestre que el orbital  $d_z^2$ , puede ser expresado como combinación de los orbitales  $d_x^2 - z^2$  y  $d_y^2 - z^2$ .

(COMENTARIOS y AYUDAS: Como en el caso anterior, establezca claramente las características esenciales de los sistemas a combinar y mentalmente o con la ayuda de dibujos o figuras realice el ejercicio)

11.-Para cada una de las siguientes funciones de onda correspondientes a un átomo hidrogenoide, i) Dibuje la función de distribución radial,  $4\pi r^2 R^2(r) dr$  vs.  $r$   
 ii) Dibuje la función de distribución angular, iii) identifique el orbital:

<u>R(r)</u>	<u><math>\Theta(\theta)\Phi(\varphi)</math></u>
a) $\Psi_{n,l,m} = 2(Z/a_0)^{3/2} e^{-q}$	$(1/4\pi)^{1/2}$
b) $\Psi_{n,l,m} = 1/24^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} q e^{-q/2}$	$(3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$
c) $\Psi_{n,l,m} = 4/81 (6)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} (6-q) q^{-q/3}$	$(3/4\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\varphi$

$q = Zr/a_0$  ;  $r =$  distancia radial;  $a_0 = 0,519 \text{ \AA} =$  radio de Bohr;  $Z =$  carga nuclear

(COMENTARIOS y AYUDAS: Conviene recordar que dada la función matemática, con suficientes valores calculados se puede obtener la representación gráfica de la función. Medite sobre la relación entre la representación matemática (función de onda), su representación gráfica y la interpretación de esta representación relacionada con el sistema físico o real)

12.-Con la parte angular que representa el orbital  $2p_x$ , demuestre que el plano  $YZ$  es el lugar geométrico que representa un nodo angular y que la función es máxima a lo largo del eje  $X$ .

(COMENTARIOS y AYUDAS: En los ejercicios 12, 13 y 14 conviene destacar la relación entre la representación geométrica o la relación matemática obtenida con la realidad, propiedad física, comportamiento, fenómeno o característica que se quiere representar en base al modelo cuántico del átomo)

13.-Un electrón en un dado átomo está en el nivel cuántico  $n = 3$ , indique los posibles valores de  $l$  y  $m_l$  que pueda tener.

14.-Indique los valores de los números cuánticos  $n$  y  $l$  para los siguientes orbitales : a)  $2s$  ; b)  $3d$  ; c)  $5f$

15.-Señale las semejanzas y diferencias entre los orbitales : a)  $1s$  y  $2s$  ; b)  $2p$  y  $3p$  ; c)  $3s$  y  $3p$

16.- Señale las semejanzas y diferencias entre los orbitales: a)  $2p_x$  y  $3p_x$  ; b)  $2p_x$  y  $2p_y$  ; c)  $3p_z$  y  $3d_z^2$ .

(COMENTARIOS y AYUDAS: Para los ejercicios 15 y 16, recuerde que al establecer una comparación entre los sistemas bajo análisis, conviene tener muy claros las características relevantes que servirán de base para la

comparación y que se puede inferir de los resultados de la comparación y su relación con las características de los sistemas reales que se están representando)

17.- Para cada uno de los cuatro números cuánticos,  $(n, l, m_l, m_s)$ , indique: a) la propiedad física asociada; b) los valores permitidos.

(COMENTARIOS y AYUDAS: En los ejercicios 17 y 18, medite sobre la relación entre la representación propuesta por el modelo cuántico del átomo y las características o fenómeno físico que se está tratando de describir. Igualmente conviene encontrar una relación entre los números cuánticos y la forma de organización de los elementos en la Tabla Periódica)

18.- Cuál de los siguientes conjuntos de números cuánticos,  $(n, l, m_l, m_s)$ , son prohibidos?

$(1, 0, +1/2, -1/2)$  ;  $(3, 0, 0, +1/2)$  ;  $(4, 1, -1, -1/2)$  ;  $(4, 5, 2, +1/2)$  ;  $(3, 2, 1, 1)$

19.- Complete la siguiente tabla para cada una de las especies dadas a continuación.

Especie	Configuración de valencia	Diagrama de los orbitales de valencia	Número de electrones desapareados	Propiedades magnéticas
O	$2s^2 2p^4$	$2s^2 \quad 2p_x^2 \quad 2p_y^1 \quad 2p_z^1$	2	P
Ti <sup>+1</sup>	$4s^1 3d^2$	$4s^1 \quad 3d^2$	3	P
Kr				
Au <sup>-1</sup>				
Cu				
Cr <sup>+2</sup>				
Au <sup>+1</sup>				
U <sup>+2</sup>				
Gd				
Fe <sup>+3</sup>				

D = Diamagnético

P = Paramagnético

(COMENTARIOS y AYUDAS: Medite sobre las diferentes maneras de representar la configuración electrónica de los elementos o iones propuestos, y que importancia tiene centrar la atención solo en los electrones de valencia. Utilice la Tabla Periódica como la guía lógica para desarrollar este ejercicio. Igualmente aplique los criterios válidos para el llenado de los diferentes niveles, para decidir cuáles modificaciones sufren las configuraciones electrónicas al formar los iones, para realizar el conteo de electrones y tomar las decisiones sobre el número de electrones no apareados y las consecuencias que esto tiene en las propiedades magnéticas)

- 20.- El conjunto de orbitales que sigue a los orbitales **f** es el de los orbitales **g**. a) ¿Cuántos tipos de orbitales **g** hay? b) Indique el menor número cuántico principal que tendría orbitales **g**. c) Deduzca el número atómico del primer elemento en que se comenzarían a llenar los orbitales **g**
- 21.-¿Porqué es mas difícil separar el electrón de valencia del potasio que separarlo del sodio después de haber sido excitado este último a un nivel 4s?

(COMENTARIOS y AYUDAS: Analice en base al proceso que está ocurriendo, utilice diagramas de niveles que le permitan hacer la comparación y destaque las características de los dos sistemas bajo análisis)

- 22.- El paladio atómico, en su estado fundamental, es diamagnético; escriba su configuración de valencia.

(COMENTARIOS y AYUDAS: Consulte los comentarios del ejercicio 19)

## EJERCICIOS 1.2

- 1.- Calcule, usando las reglas de Slater, la carga nuclear efectiva,  $Z^*$ , sentida por:  
a) un electrón de valencia en el átomo de nitrógeno ; b) un electrón del orbital **3d** en el átomo de cinc ; c) un electrón en el orbital **4s** del átomo de cinc ; d) un electrón del orbital **4f** del átomo de mercurio; e) un electrón que se añade a un orbital **3s** de un átomo de neón.

(COMENTARIOS y AYUDAS: Medite sobre la relación entre las reglas propuestas por Slater y el fenómeno físico o la característica que interviene en su base conceptual. Esto le facilitará reconocer la lógica de los resultados que surgen de la aplicación de estas reglas a los sistemas propuestos. En todos los casos es útil imaginarse o representar en forma diagramática o en esquemas la ubicación del electrón donde se centra la atención o el proceso que está ocurriendo en la parte e)

- 2.- Utilizando las reglas de Slater, calcule : a) La segunda energía de ionización del carbono ; b) La afinidad electrónica del cloro ; c) La primera energía de ionización del fluor ; d) La afinidad electrónica del boro.

(COMENTARIOS y AYUDAS: Para los ejercicios 2, 3 y 4. Analice estos sistemas utilizando una representación del proceso (ej.ionización, adición de electrones) que se quiere analizar y calcular, utilizando diagramas o esquemas organizadores, ya que esto le permitirá destacar entre que configuraciones electrónicas está ocurriendo el proceso para cada caso particular)

- 3.- La primera energía de ionización para el átomo de litio es de 520 kJ/mol ; a partir de este valor, calcule la carga nuclear efectiva sentida por el electrón **2s** del litio.
- 4.- Compare la carga nuclear efectiva experimentada por un electrón **2p** en el  $\text{Na}^+$  con la de un electrón **2p** en el  $\text{F}^{-1}$ .
- 5.- ¿Porqué el subnivel **1s** en el argón está mucho más cerca al núcleo que el subnivel **1s** en el helio?

### EJERCICIOS 1.3

1.- Ordene, de manera creciente, las siguientes especies de acuerdo a la propiedad periódica indicada.

- a) Al, P, Ga, As,                      Energía de ionización.
- b) Cl, O, Se, I,                        Afinidad electrónica
- c)  $Mg^{+2}$ ,  $F^{-1}$ ,  $Na^{+}$ , Ne,        Tamaño
- d) As, Sb,  $Br^{-1}$ , I                    Tamaño
- e) Rb, Sr, Cs, Ba                      Carácter metálico
- f)  $O^{-2}$ ,  $F^{-1}$ ,  $N^{-3}$ , Ne              Tamaño

(COMENTARIOS y AYUDAS: Utilice la Tabla Periódica como herramienta de organización. Medite inicialmente sobre la característica o propiedad a analizar: consiga una imagen conceptual de la característica o el proceso (ej. Para la ionización y la adición de electrones) que va a analizar. Establezca la relación de comportamiento y ordene los cambios y secuencias de las propiedades, utilizando como guía las secuencias en la Tabla Periódica)

2.- Explique las siguientes observaciones experimentales.

- a) La primera energía de ionización del nitrógeno es menor que la del oxígeno.
- b) En una dada fila, el elemento inerte, muestra la mayor energía de ionización.
- c) La adición de un electrón al átomo de cloro es un proceso exotérmico mientras que la adición de un electrón al argón es endotérmico.
- d) El radio atómico del calcio es mayor que el del cinc.
- e) Como grupo, los gases nobles son muy estables químicamente, sólo se conocen compuestos de kriptón y de xenón.
- f) Los elementos del grupo **IB** son más estables que los del grupo **IA**, aún cuando ambos tienen la misma configuración externa  $ns^1$ .
- g) Los elementos que tienen energías de ionización altas generalmente tienen las afinidades electrónicas más negativas.
- h) Las afinidades electrónicas de los elementos del grupo **IIA**, son procesos endotérmicos.
- i)  $Pb(IV)$  es un fuerte agente oxidante, mientras que  $Pb(II)$  es iónico y estable.
- j) La primera energía de ionización del cadmio es mayor que la del estroncio.
- k) La primera energía de ionización del plomo es mayor que la del estaño.

(COMENTARIOS y AYUDAS: Para los ejercicios 2 y 3 se realizan comparaciones que se facilitan con la utilización de la Tabla Periódica y la aplicación de criterios sobre el fenómeno o característica siendo comparada teniendo como guía las secuencias y cambios de la propiedad que ocurren en las diferentes direcciones en la Tabla Periódica. Igualmente es útil tener claridad conceptual sobre las características o fenómenos a comparar antes **de**

proceder a realizar la comparación y finalmente evaluar si la respuesta dada es coherente con la tendencia general destacada en la Tabla Periódica)

3.- Identifique el elemento según el caso.

- a) El más electronegativo.
- b) El de menor tamaño.
- c) El que muestra la mayor energía de ionización.
- d) El del bloque **d**, con seis electrones desapareados en su estado fundamental.
- e) El que al ganar dos electrones se hace isoelectrónico con el bromo.
- f) El que al perder dos electrones se hace isoelectrónico con el kriptón.
- g) El más liviano.
- h) El más electropositivo.
- i) El del grupo **VA** con mayor carácter metálico.
- j) El de la segunda fila con tres electrones desapareados.
- k) Entre litio y berilio, el de mayor carácter metálico.
- l) El perteneciente a los alcalinos que reacciona directamente con nitrógeno molecular, bajo condiciones suaves.
- m) El perteneciente al bloque **p**, que al disolverlo en álcalis fuertes, libera hidrógeno de igual forma a como reacciona el berilio bajo idénticas condiciones.
- n) Halógeno, cuyo estado físico es líquido, bajo condiciones ordinarias.

4.- Generalmente, los radios atómicos se incrementan al bajar en un grupo en la tabla periódica, explique por que el hafnio rompe esta regla como podemos apreciar en los siguientes datos :

Radios atómicos en (Å)

Sc	1,62	Ti	1,47
Y	1,80	Zr	1,60
La	1,87	<b>Hf</b>	1,59

(COMENTARIOS y AYUDAS: Conviene tener claro las tendencias en la Tabla Periódica para la propiedad o característica bajo análisis, y de resultar discrepancias con una tendencia esperada, proponer argumentos alternos relevantes y coherentes que permitan explicar las diferencias)

5.- Desde el punto de vista cualitativo, indique las características físicas y químicas del elemento 117.

6.- Explique las siguientes observaciones experimentales.

- a) Para el azufre, la primera afinidad electrónica es de -200 kJ/mol y la segunda es de +649 kJ/mol
- b) Para el berilio, la afinidad electrónica es de +241 kJ/mol mientras que para el boro es de -23 kJ/mol.
- c) Para el aluminio, el radio atómico es de 143 pm, mientras que para el galio es de 122 pm.
- d) En muchos aspectos físico-químicos, litio es similar al magnesio, berilio al aluminio y boro al silicio.
- e) La disminución del radio atómico del sodio al cloro es de 55 pm, mientras que del escandio al cinc es de sólo 19 pm.
- f) El volumen atómico del cinc es menor que el del calcio.
- g) El mercurio es líquido bajo condiciones ordinarias.
- h) El sodio puede ser cortado con un cuchillo.
- i) Neón es químicamente inerte.
- j) Para el fluor, la afinidad electrónica es de -333 kJ/mol, mientras que para el cloro es de -348 kJ/mol
- k) Las afinidades electrónicas de los gases nobles son endotérmicas.
- l) Litio y berilio tienden a formar compuestos con un alto carácter covalente.
- m) La energía requerida para remover un electrón del ion  $\text{P}^{+4}$  es de 6.270 kJ/mol y para remover un electrón del ion  $\text{Si}^{+4}$  es de 16.100 kJ/mol.
- n) La afinidad electrónica del nitrógeno es aproximadamente cero.
- o) Aunque el  $\text{SiO}_2$  (que está formado por iones  $\text{Si}^{+4}$ ), es muy común, no se conoce el compuesto  $\text{AlO}_2$
- p) La especie química perclorato,  $[\text{ClO}_4]^{-1}$  es similar desde el punto de vista de reactividad química al permanganato,  $[\text{MnO}_4]^{-1}$ .
- q) La molécula cloruro de sulfurilo,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  es similar en sus propiedades físicas con el cloruro de cromilo,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  y con el cloruro de uranilo,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$
- r) El punto de fusión del nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$ , es aproximado al del nitrato de talio,  $\text{TlNO}_3$
- s) El ion amonio,  $[\text{NH}_4]^+$  tiene un comportamiento químico semejante al del ion potasio,  $\text{K}^+$ .

(COMENTARIOS y AYUDAS: Consulte los comentarios del ejercicio 2 y 3 arriba. En todos los casos se realiza una comparación de una propiedad, proceso o comportamiento que analizado con la Tabla Periódica como organizador permite establecer la relación respectiva o una ubicación relativa teniendo un punto de referencia en la Tabla. Recuerde que es útil considerar la pérdida o ganancia de electrones como procesos que involucran cambios energéticos)

7.-De acuerdo a Pauling, la siguiente expresión permite calcular la electronegatividad de un elemento a partir de la electronegatividad de otro:

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = \frac{\Delta H^0_{(\text{A-B})} - (\Delta H^0_{(\text{A-A})} \Delta H^0_{(\text{B-B})})^{1/2}}{30}$$

$\chi_A$  = electronegatividad del elemento **A**;  $\chi_B$  = electronegatividad del elemento **B**;  
 $\Delta H^0$  = entalpía de disociación de la molécula **A**<sub>2</sub>; en kcal/mol  
 $\Delta H^0$  = entalpía de disociación de la molécula **B**<sub>2</sub>; en kcal/mol

$\Delta H^0$  = entalpía de disociación de la molécula **AB**; en kcal/mol.

Las entalpías de disociación de las moléculas **F<sub>2</sub>**, **Cl<sub>2</sub>** y **ClF** son de 36,6, 58,0 y 60,6 kcal/mol en su orden respectivo; si la electronegatividad del fluor es de 4,0, calcule la electronegatividad del cloro.

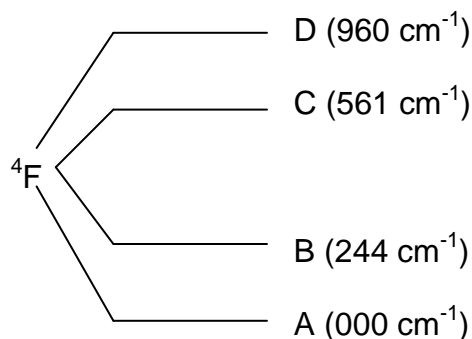
(COMENTARIOS y AYUDAS: Conviene destacar el origen termodinámico que tiene la definición de electronegatividad de Pauling, que la escala propuesta es relativa y arbitraria, pero muestra una tendencia y secuencia en diferentes direcciones de la Tabla Periódica)

8.- Escriba el término que corresponde al estado fundamental de los siguientes átomos o iones.

a) O; b) Cu<sup>+2</sup>; c) Fe(III); d) Cr; e) U<sup>+3</sup>; f) S<sup>-2</sup>; g) Pd<sup>+2</sup>; h) C; i) V(II)

(COMENTARIOS y AYUDAS: En los ejercicios 7 y 8 es muy recomendable tener claro el tipo de interacciones a nivel electrónico que dan origen a la descripción de estados electrónicos y como se manifiestan estas interacciones en el formalismo Russel- Saunders, como también destacar los criterios que se aplican en los símbolos que representan los términos que definen los estados y las reglas que definen la energía relativa entre los estados (Hund)).

9.- Los niveles relativos de interacción spin-orbital, del estado fundamental <sup>4</sup>F, para el ion **Cr(III)** son:



Indique los estados que corresponden a A, B, C y D.

10.- Dada la siguiente reacción:  $\text{Br}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Br} (\text{g})$ . A 1450 °K la constante de disociación es 59,5 veces mayor que a 1150 °K. Calcule la energía de disociación del **Br<sub>2</sub>** (Ayuda:  $d(\ln K)/dT = \Delta H^0/RT^2$ .)

(COMENTARIOS y AYUDAS: Analice con cuidado los ejercicios 9 y 10 destacando el proceso que se realiza y los factores energéticos o termodinámicos que son relevantes para el proceso. En el ejercicio 10, puede representar la reacción como un ciclo.)

11.- La entalpía de formación del **H<sub>2</sub>O** (g) es de -242 kJ/mol; los calores normales de atomización del **H<sub>2</sub>** y del **O<sub>2</sub>** son 218 y 249 kJ/mol en su orden respectivo. Calcule la energía de enlace **O-H**.

12.- Los radios covalentes para enlaces sencillos, de los átomos de carbono, silicio, germanio y cloro, en unidades pm, son respectivamente: 77, 118, 122 y 99. Calcule las longitudes de los enlaces C-Cl en el CCl<sub>4</sub>, Si-Cl en el SiCl<sub>4</sub> y Ge-Cl en el GeCl<sub>4</sub>.

13.- Las formas comunes de nitrógeno y fósforo son  $N_2(g)$  y  $P_4(s)$  respectivamente. Explique esta diferencia en términos de entalpía para enlaces simples y múltiples. Para el  $N_2$  las entalpías de enlace, en kJ/mol, son como siguen: 163(1), 409(2), 946(3) y para el  $P_4$ , 201(1). (1), (2) y (3) equivalen a enlace sencillo, doble o triple según el caso.

14.- Interprete la variación de las energías de enlace **X-F** de los compuestos dados en la siguiente tabla:

Compuesto	Energía de Enlace (kJ/mol)
$ClF_3$	172
$BrF_3$	201
$IF_3$	272

15.- La entalpía de disociación de la molécula en estado gaseoso **BO** es de 788 kJ/mol mientras que la entalpía de disociación del enlace **B-O** es de 523 kJ/mol. Explique estas observaciones.

(COMENTARIOS Y AYUDAS: en el ejercicio 11 debe aplicar la ley de Hess; en el 12, basta con sumar los radios covalentes de los átomos involucrados en el 13 calcule la entalpía de formación de las especies consideradas y en 14 -15, compare estos valores desde el punto de vista del enlace químico.)

12.- Calcule la entalpía de la reacción para la producción de  $SF_6(g)$  a partir del  $SF_4(g)$  y el  $F_2(g)$ . los calores normales de formación, en kJ/mol, para el  $SF_6(g)$ ,  $SF_4(g)$  y  $F_2(g)$  son en su orden respectivo -327, -343 y -158

(COMENTARIOS Y AYUDAS: la entalpía de la reacción es igual a la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactantes.)

## AUTOEVALUACION

PARTE I                      Seleccione la especie química que defina correctamente cada una de las proposiciones dadas.

1.) Se presenta en forma de dímero en el estado de oxidación +1

C,                      Hg,                      S,                      Mg,                      Cl

2.) Se presenta, bajo condiciones ordinarias, como moléculas diatómicas

Br,                      Ca,                      He,                      Fe,                      S

3.) Muestra el menor tamaño

$F^{-1}$ ,                      Ne,                       $Mg^{+2}$ ,                       $Na^{+1}$ ,                       $O^{-2}$

4.) El estado de oxidación +2 resulta ser el mas estable

Si, Na, C, Al, Pb

5.) La especie  $[\text{ClO}_4]^{-1}$  muestra comportamiento químico similar al:

$[\text{NO}_3]^{-1}$ ,  $[\text{PO}_4]^{-3}$ ,  $[\text{VO}_4]^{-1}$ ,  $[\text{SO}_4]^{-2}$ ,  $[\text{MnO}_4]^{-1}$

6.) Molécula similar a la molécula de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :

$\text{VO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PaO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NbO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$

7.) El punto de fusión del nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$  es aproximadamente igual al del:

$\text{TlNO}_3$ ,  $\text{CoNO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdNO}_3$ ,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$

PARTE II Marque la letra que corresponda a la respuesta correcta.

1) Dadas las siguientes proposiciones para el orbital  $3d_z^2$

- (I) Se obtiene al combinar el orbital  $3d_{y^2-z^2}$  con el orbital  $3d_{x^2-y^2}$
- (II) Desde el punto de vista de simetría, es gerade (g)
- (III) Muestra un nodo radial
- (IV) Muestra dos planos nodales

De estas proposiciones, SON VERDADERAS:

- a) (I) y (II)
- b) (II) y (III)
- c) (III) y (IV)
- d) (II) y (IV)
- e) Solo (II)

2) Dadas las siguientes proposiciones para los elementos del grupo 13

- (I) El primer elemento es metálico
- (II) El estado de oxidación +1 es el mas estable para los dos últimos elementos.
- (III) Son paramagnéticos
- (IV) En fase gaseosa, los cloruros del segundo elemento se muestran como dímeros.

De estas proposiciones, SON VERDADERAS:

- a) (I), (II) y (III)
- b) (II), (III) y (IV)
- c) (I), (III) y (IV)
- d) (II) y (III)
- e) Sólo (IV)

3) Dadas las siguientes proposiciones

- (I) El ion amonio,  $[\text{NH}_4]^+$  se comporta como el ion  $\text{K}^+$
- (II) Las afinidades electrónicas de los gases inertes son casi nulas.
- (III) En el átomo de neón, los electrones **1s** están mas cerca del núcleo que en el átomo de helio.
- (IV) El aluminio y el escandio tienen propiedades muy similares.

De estas proposiciones, SON VERDADERAS

- a) (I), (II) y (III)
- b) (I), (II) y (IV)
- c) (II), (III) y (IV)
- d) (I) y (II)
- e) (III) y (IV)

4) Dadas las siguientes proposiciones

- (I) Los elementos litio, sodio y potasio reaccionan directamente con nitrógeno molecular para formar los correspondientes nitruros.
- (II) Los elementos magnesio y calcio reaccionan directamente con nitrógeno molecular para formar los correspondientes nitruros.
- (III) Aluminio reacciona directamente con oxígeno molecular para formar sobre su superficie el correspondiente óxido que recubre al metal protegiéndolo a su vez de una posterior oxidación.
- (IV) Los haluros de berilio y aluminio son de naturaleza ionica.

De estas proposiciones SON VERDADERAS

- a) (I), (II) y (III)
- b) (II), (III) y (IV)
- c) (I), (III) y (IV)
- d) (I) y (IV)
- e) (II) y (III)

5) Dadas las siguientes proposiciones:

- (I) El número cuántico secundario  $l$ , está relacionado con la orientación del orbital en el espacio.
- (II) El número cuántico magnético  $m_l$ , está relacionado con la forma del orbital en el espacio.
- (III) Si  $l=3$ , los valores de  $m_l$  son 3,2,1,0.
- (IV) El número cuántico principal  $n$ , está relacionado con el tamaño del orbital y la energía del mismo.

De estas proposiciones SON VERDADERAS:

- a) (I), (II) y (III)
- b) (II), (III) y (IV)
- c) (I) y (II)
- d) (III) y (IV)
- e) Sólo (IV)

6) Dadas las siguientes proposiciones:

- (I) Los orbitales  $s$  tienen una componente radial y otra angular.
- (II) El valor máximo del orbital  $p_z$ , está a lo largo del eje  $z$
- (III) La función de distribución radial de la ecuación de onda, depende solo del radio.
- (IV) Los electrones en el orbital  $3p$  tienen mayor probabilidad de estar mas cerca del núcleo que los electrones en el orbital  $3d$

De estas proposiciones SON VERDADERAS:

- a) (I) y (II)
- b) (III) y (IV)
- c) (I) y (III)
- d) (II) y (IV)
- e) (I), (II) y (IV)

7) Dadas las siguientes proposiciones para la molécula de fluor,  $F_2$

- (I) La energía de enlace es mayor que la del cloro
- (II) Es un gas en condiciones ordinarias
- (III) En condiciones ordinarias reacciona con el nitrógeno

De estas proposiciones SON VERDADERAS:

- a) (I) y (II)
- b) (I) y (III)
- c) Solo (I)
- d) Solo (II)

e) Solo (III)

8) El término que corresponde al estado fundamental del ion Cr(III) es:

- a)  ${}^2D_{3/2}$
- b)  ${}^4D_{3/2}$
- c)  ${}^4F_{3/2}$
- d)  ${}^4F_{9/2}$
- e)  ${}^4D_{9/2}$

PARTE III Explique de manera clara y razonada.

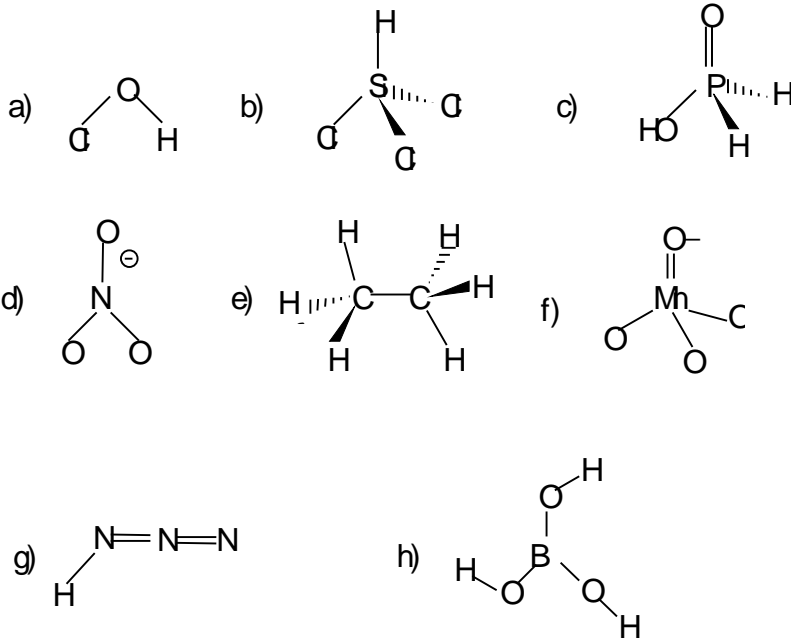
- 1) La afinidad electrónica del cloro es mayor que la del fluor.
- 2) Las afinidades electrónicas de los elementos del **grupo 1** son mayores que las del **grupo 13**
- 3) Bajo condiciones ordinarias, tanto litio como magnesio, reaccionan directamente con nitrógeno para formar los correspondientes nitruros.
- 4) La primera Energía de ionización del plomo (715 kJ/mol) es mayor que la primera del estaño (708 kJ/mol)
- 5) El radio covalente del germanio (122 pm) es aproximadamente igual al del silicio (117 pm)
- 6) Hidrógeno y helio elemental no están presentes en cantidades significativas en la atmósfera terrestre a pesar de ser los elementos mas abundantes del universo.

PARTE IV Resuelva los siguientes problemas.

- 1.) Usando las reglas de Slater, calcule la afinidad electrónica del fluor en kJ/mol. ( $E_{(n)} = -1.312 (Z^*)^2/n^2$  kJ/mol)
- 2.) Usando las reglas de Slater, calcule la carga nuclear efectiva sentida por electrón 4d del ión Mo(I)
- 3.) Calcule la energía liberada cuando el electrón salta del nivel  $n=4$  al  $n=2$  en la especie  $Li^{+2}$ .
- 4.) Calcule la energía liberada cuando una partícula alfa captura un electrón.

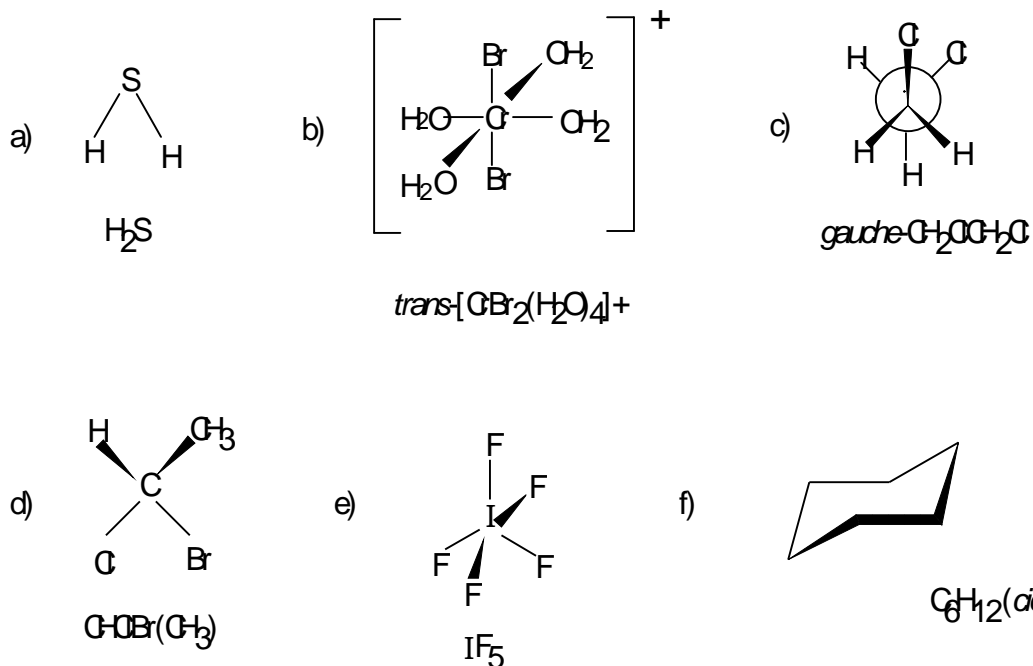
## EJERCICIOS 1.4

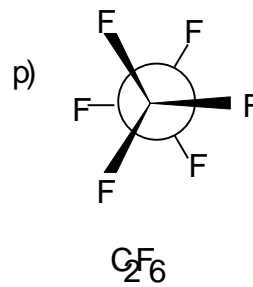
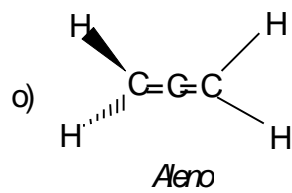
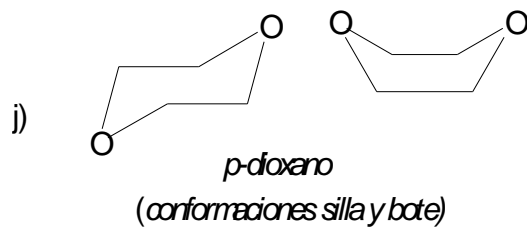
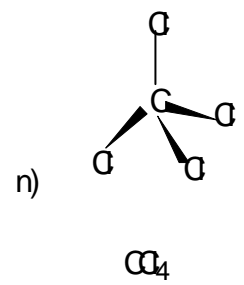
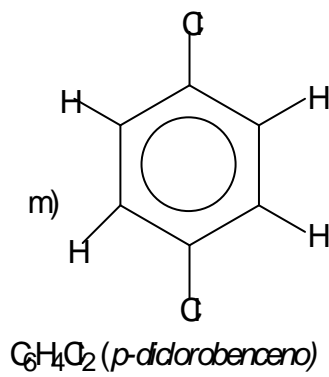
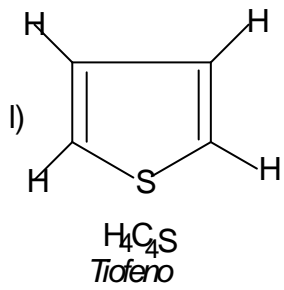
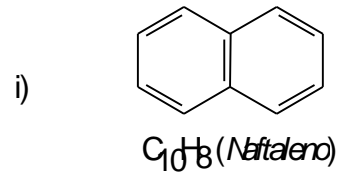
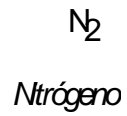
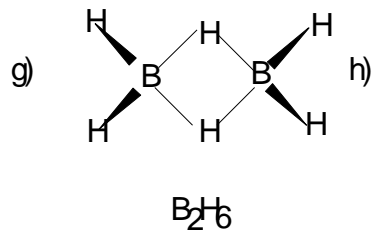
1.- Determinar los elementos de simetría de las siguientes especies.



(COMENTARIOS Y AYUDAS: En estos ejercicios es muy conveniente la utilización de modelos moleculares cuando sea posible y si no los tiene a la disposición, utilizar los dibujos ofrecidos, pero tratar de imaginarse la estructura en tres dimensiones. Igualmente se sugiere buscar los elementos de simetría en forma sistemática e ir anotando los que se encuentren; recuerde además que asociado a los elementos de simetría están las operaciones de simetría que le ayudan a ubicar y clarificar esos elementos de simetría)

2.- Determine el grupo puntual de las siguientes especies





(COMENTARIOS Y AYUDAS: La determinación del grupo puntual de una molécula o especie debe efectuarse en forma sistemática si se quiere conseguir en forma eficiente y tener garantía que la determinación es la correcta. Para esto conviene seguir el algoritmo que existe para tal fin)

3.- Demuestre que  $S_2 = i$  y que  $i \times C_2 = \sigma_h$

4.- Indique cual operación es equivalente a los siguientes productos dentro del grupo puntual  $T_d$

a)  $S_4 \times S_4$       b)  $C_3 \times C_2$       c)  $\sigma_d \times C_2$

(COMENTARIOS Y AYUDAS: Recuerde que la multiplicación de operaciones de simetría se efectúa primero la de la derecha y luego al resultado se le aplica la operación de la izquierda)

5.- Responda con falso o verdadero. Si responde falso, razone su respuesta.

- a) La molécula **POCl<sub>2</sub>Br** posee un eje de rotación-reflexión coincidente con el eje P-O.
- b) El grupo puntual de la molécula de **NI<sub>3</sub>** es  $C_{3h}$ .
- c) La molécula de benceno muestra un eje  $S_6$  perpendicular al plano del anillo.
- d) Ferroceno, **( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe**, en su conformación estrellada, pertenece al grupo puntual  $D_{5h}$ .
- e) La molécula de agua, tiene un plano horizontal.
- f) Monóxido de nitrógeno carece de planos verticales.

(COMENTARIOS Y AYUDAS: En todos estos casos es necesario proceder a verificar la oración propuesta, que implica determinar la presencia de los elementos de simetría solicitados o proceder a verificar si la molécula corresponde al grupo puntual propuesto, en este último caso, utilizando el algoritmo de búsqueda sistemática)

6.- Utilizando la tabla de caracteres correspondiente, indique qué orbitales atómicos utiliza el azufre para formar orbitales híbridos del tipo  $\sigma$  en el **[SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>**.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Comentarios para los ejercicios 6 al 8 consultar el final del ejercicio 8)

7.- Mediante teoría de grupos, muestre que el átomo de oxígeno en la molécula de agua, hibridiza de la forma  $sp^3$ .

8.- Usando teoría de grupos, diga como hibridiza el átomo indicado en cada uno de los siguientes compuestos:

a) Boro en **BF<sub>3</sub>**, b) Carbono en **CH<sub>4</sub>**, c) Fósforo en **PCl<sub>5</sub>**, d) Azufre en **H<sub>2</sub>S**, e) Nitrógeno en **NH<sub>3</sub>**, f) Azufre en **F<sub>4</sub>S=CH<sub>2</sub>**

(COMENTARIOS Y AYUDAS: Para los ejercicios 6, 7 y 8 es conveniente utilizar una representación del sistema híbrido deseado por ejemplo con flechas como set base, someterlo a las operaciones del grupo puntual respectivo y descomponer en las representaciones irreducibles. luego utilizar la tabla de caracteres para determinar cuáles orbitales estarían representados)

9.- Muestre que la función de onda del orbital  $p_x$  es: a) antisimétrica con respecto a un  $C_2$  (orientado según el eje  $z$ ), b) antisimétrico con respecto a  $i$ , c) simétrica con respecto a un  $C_\infty$ .

(COMENTARIOS Y AYUDA: Comentarios para los ejercicios 9 y 10, ver el final del ejercicio 10)

10.-Diga cómo transforman los orbitales **p** y los **d** dentro de un ambiente de simetría a) octaédrico, b) plano-cuadrada, c) piramidal, d) pirámide trigonal.

(COMENTARIOS Y AYUDAS: Para los ejercicios 9 y 10 proceder a utilizar la información presente en las tablas de caracteres respectivas referente a como transforman los orbitales respectivos (como transforman las coordenadas y productos de coordenadas)

11.- Construya la tabla de multiplicar para los siguientes grupos puntuales: a)  $C_{2v}$ , b)  $C_{3v}$ , c)  $C_{2h}$ .

(COMENTARIOS Y AYUDAS: Recuerde que la tabla de multiplicar corresponde a una matriz cuadrada cuyos elementos son las operaciones de simetría del grupo puntual respectivo).

## EJERCICIOS 1.5

1.- Dibuje las estructuras de LEWIS para cada una de las siguientes especies:

- a)  $SiH_4$ , b)  $ClO_2$ , c)  $CO$ , d)  $O_3$ , e)  $HBrO_3$ , f)  $CN^{-1}$  g)  $N_2$   
h)  $ONCl$ , i)  $P_2O_5$ , j)  $H_2O_2$ , k)  $TeCl_2$ , l)  $XeF_4$ , m)  $[AsF_6]^{-1}$ , n)  $N_3^{-1}$   
o)  $NO_2$ , p)  $[PH_4]^+$ , q)  $KMnO_4$ , r)  $N_2F_2$ , s)  $HN_3$ , t)  $[CO_3]^{-2}$  u)  $H_3PO_4$

2.- Dibuje las estructuras de resonancia de cada una de las siguientes especies:

- a)  $SO_3$ , b)  $[C_2O_4]^{-2}$ , c)  $SCN^{-1}$ , d)  $ClO_2^+$ , e)  $[SO_4]^{-2}$ , f)  $[CN]_2$ ,

(COMENTARIOS Y AYUDAS: Para los ejercicios 1 y 2. En la determinación de las fórmulas de Lewis, se consideran clave los conceptos de la regla de los ocho electrones para los elementos representativos o expandir la valencia hasta configuración octaédrica. Igualmente es necesario al inicio decidir cual es el átomo central, o sea el átomo que se rodea de otros elementos. En los sistemas de resonancia, aplique los criterios de estabilidad de las formas canónicas propuestas)

3.- Prediga la forma de cada una de las siguientes especies:

- a)  $NO_2$ , b)  $[MnO_4]^{-1}$ , c)  $BCl_3$ , d)  $PCl_5$ , e)  $[I_3]^{-1}$ , f)  $[ICl_2]^{-1}$   
g)  $[NO_3]^{-1}$ , h)  $OPCl_3$ , i)  $XeF_2$ , j)  $[BF_4]^{-1}$ , k)  $CH_2O$ , l)  $O_3$   
m)  $SO_2$ , n)  $ClF_5$ , o)  $[CO_3]^{-2}$ , p)  $SCl_2$ , q)  $Cl_2SO$ , r)  $[PO_4]^{-3}$   
s)  $[BrF_4]^+$ , t)  $[SO_3]^{-2}$ , u)  $XeF_6$ , v)  $[CH_3]^+$ , w)  $[CH_3]^{-1}$ , x)  $SOF_4$

(COMENTARIOS Y AYUDAS: Para determinar la forma de las especies propuestas requiere como primer paso determinar cual es el átomo central, luego predecir la mejor conformación en el espacio utilizando alguna de las teorías sencillas como la teoría de repulsión de pares de electrones o la teoría de enlace valencia)

4.- Diga como hibridiza el átomo indicado en el compuesto dado.

- a) Cloro en el  $[\text{ClO}_2]^{-1}$ ,      b) Xenón en el  $\text{OXeF}_4$ ,      c) Carbono en el  $\text{CH}_3$   
d) yodo en el  $\text{IF}_7$ ,      e) Cloro en el  $\text{ICl}_3$ ,      f) Boro en el  $[\text{BF}_4]^{-1}$ ,      g) Oxígeno en el  $\text{FOH}$ ,  
h) azufre en el  $\text{SO}_3$ ,      i) Nitrógeno en el  $[\text{CN}]^{-1}$ ,      j) Arsénico en el  $[\text{AsO}_3]^{-1}$ ,  
k) Carbono en el  $\text{CO}_2$ ,      l) Cada átomo de oxígeno en el  $\text{CO}_2$   
m) Manganeso en el  $[\text{MnO}_4]^{-1}$ ,      n) Cada átomo de oxígeno en el  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

(COMENTARIO Y AYUDA: Como en el caso anterior, es importante determinar cual es átomo central en el compuesto dado. Basado en una propuesta de posible geometría molecular, indicar la hibridización que sería adecuada para dar esa geometría).

5.- Explique la secuencia de los siguientes ángulos diedrales. ( en grados)

- a)  $\text{H}_2\text{O}$  (104,5);  $\text{H}_2\text{S}$  (92,2);  $\text{H}_2\text{Se}$  ( 91,0);  $\text{H}_2\text{Te}$  (89,5)  
b)  $\text{NH}_3$  (107,8);  $\text{PH}_3$  (93,3);  $\text{AsH}_3$  (91,8);  $\text{SbH}_3$  (91,3)  
c)  $\text{CH}_3^{-1}$  (105);  $\text{NH}_3$  (107,8);  $\text{H}_3\text{O}^+$  (117)  
d)  $\text{BH}_2^+$  (180);  $\text{BH}_2$  (131);  $\text{BH}_2^{-1}$  (100)  
e)  $\text{BeH}_2$  (180);  $\text{BH}_2$  (131);  $\text{CH}_2$  (102)  
f)  $\text{SbF}_3$  (88);  $\text{AsF}_3$  (96,2);  $\text{PF}_3$  (97,8)

6.- Explique la secuencia observada en los siguientes ángulos diedrales.

- a)  $\text{OF}_2 < \text{OH}_2 < \text{OCl}_2$   
b)  $[\text{NO}_2]^{-1} < \text{NO}_2 < [\text{NO}_2]^+$   
c)  $\text{NH}_3 < \text{CH}_4$   
d)  $\text{HCH} < \text{HCC}$  en la molécula de etileno

(COMENTARIO Y AYUDA : En los ejercicios 5 y 6 conviene analizar que las secuencias corresponden a compuestos análogos para elementos en un mismo grupo o especies con diferente número de electrones. Utilice una teoría como la de repulsión de pares para encontrar una explicación de las secuencias observadas)

7.- Explique las siguientes observaciones:

- Las longitudes de enlace **N-N** en  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$  y  $\text{N}_2$  son, en unidades Å, 1,45; 1,25 y 1,10 en su orden respectivo.
- La longitud del enlace **S-O** en el  $\text{SO}_2\text{F}_2$  es de 137 pm, mientras que en el  $\text{SO}_2$  es de 143 pm.
- El ángulo diedral en la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  es de  $92^\circ$ .
- $\text{SiF}_4$ , reacciona con el ión  $\text{F}^-$  para producir  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  pero  $\text{CF}_4$  no forma  $[\text{CF}_6]^{2-}$ .
- El átomo de bromo en la molécula  $\text{BrF}_5$ , está debajo del plano de la base de la pirámide tetragonal.
- El ángulo **FBrF**, en la molécula de trifluoruro de bromo,  $\text{BrF}_3$  es menor de  $90^\circ$

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para los ejercicios 5 y 6 ver al final del ejercicio 6)

8.- Dibuje y diga los tipos de orbitales moleculares que se forman mediante superposición de los siguientes orbitales atómicos de átomos diferentes:

- Dos orbitales **s**.
- Dos orbitales **p<sub>z</sub>**, ambos orientados a lo largo del eje internuclear de cada átomo.
- Dos orbitales **p<sub>x</sub>**, paralelos entre sí
- Un orbital **s** orientado según el eje **x** con el **p<sub>z</sub>**
- Un orbital **d<sub>xy</sub>** con un orbital **p<sub>x</sub>**

(COMENTARIO Y AYUDA: Recuerde que uno de los criterios importantes en la combinación lineal de orbitales atómicos es cumplir con la reglas de simetría al efectuar las combinaciones para conseguir las combinaciones en fase y fuera de fase)

9.- Usando la teoría de orbitales moleculares:

- Compare las especies diatómicas **OF**, **OF<sup>-1</sup>**, **OF<sup>+</sup>** y discuta a manera comparativa los siguientes aspectos de cada una de ellas: orden de enlace, longitud de enlace, energía de enlace y propiedades magnéticas.
- Determine el orden de enlace para las especies **C<sub>2</sub>** y **[C<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>**.
- Los iones **O<sub>2</sub><sup>-1</sup>**, **O<sub>2</sub><sup>-2</sup>** y **O<sub>2</sub><sup>+</sup>** se encuentran en diversos compuestos; compare estos iones con el **O<sub>2</sub>** y ordene las cuatro especies en orden creciente de acuerdo a la longitud de enlace.

(COMENTARIO Y AYUDA: En muchos de estos ejercicios es útil analizar los sistemas tomando en consideración el efecto que puede ejercer el átomo del fluor y sus consecuencias en la teoría de repulsión de pares electrónicos)

10.-Dibuje las estructuras de Lewis para las moléculas hipotéticas **NeO**, **NeF**, **NeN** y compare el orden de enlace con los predichos por orbitales moleculares.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Utilice los criterios propuestos por Lewis para pintar sus modelos de puntos. Para los orbitales moleculares, determine el llenado de los orbitales moleculares que pueden surgir de las combinaciones de orbitales atómicos de los átomos a enlazarse)

11.-Para el anión alil,  $[\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2]^-$

- Calcule los niveles de energía  $\pi$ , usando el método de **OMH**.
- haga un diagrama de energía mostrando su estado fundamental
- dibuje los correspondientes orbitales moleculares  $\pi$
- Dibuje el orbital  $\pi$  que corresponde al LUMO y el HOMO
- Calcule la energía de estabilización en función del parámetro  $\beta$ .

$$\text{Ayuda: } E_{(k)} = \alpha + 2\beta\cos(k\pi/n_C+1)$$

12.-Usando la teoría del orbital molecular de Huckel, calcule los niveles de energía para los enlaces conjugados de las siguientes especies: a) butadieno, b) benceno, c) anión ciclopentadienilo.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para los ejercicios 11 al 14, ver el final del ejercicio 14)

13.-Construya el correspondiente diagrama de energía, de las anteriores especies, mostrando el estado fundamental.

14.- Dibuje un diagrama de orbitales moleculares, considerando sólo enlaces  $\pi$ , junto con el gráfico de la onda correspondiente de cada una de las siguientes especies: a) butadieno, b) benceno, c) dióxido de carbono, d) ión carbonato.

(COMENTARIO Y AYUDA: En los ejercicios 11, 12, 13 y 14, la simetría de las moléculas ayuda a definir la simetría de los orbitales  $\pi$  y su respectivo degeneramiento cuando existe. Conociendo el número de electrones en los niveles  $\pi$ , permite efectuar el llenado y definir el HOMO y LUMO)

15.- Se puede atribuir la absorción de luz a 217 nm. en el butadieno a la diferencia de energía correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de su electrón de máxima energía. Calcule la integral de enlace  $\beta$  en kJ/mol.

(COMENTARIO Y AYUDA: Utilice la teoría de Huckel para resolver este problema)

16.- Explique detalladamente según la teoría de orbitales moleculares.

- a) La energía de ionización de la molécula de hidrógeno, ( $H_2$ ), es mayor que la del hidrógeno atómico, pero la del oxígeno molecular, ( $O_2$ ), es menor que la del oxígeno atómico.
- b) Nitrógeno existe como  $N_2$  pero no se conocen moléculas estables de  $P_2$ .
- c) Se conocen muy pocos compuestos con enlaces  $Si = Si$ .
- d) No existe la molécula de  $He_2$ .
- e) La energía de disociación de enlace del ion  $CF^+$  es de 180 kcal/mol, mientras que la de la molécula  $CF$  es sólo de 131 kcal/mol.
- f) Las energías de disociación de las moléculas isoelectrónicas  $NO$  y  $CF$  son de 162 y 131 kcal/mol respectivamente.
- g) Las primeras energías de ionización de las moléculas  $BF$ ,  $CO$  y  $N_2$  son de 11,06, 14,01 y 15,57 eV. respectivamente.
- h) La energía de ionización de la molécula de  $NO$  es de 9,26 eV., mientras que la del  $CO$  es de 14,01 eV.
- i) Las afinidades electrónicas de las moléculas de  $O_2$  y  $NO$  son aproximadamente de 10 y 21 kcal/mol respectivamente, mientras que las del  $CN$  y  $C_2$  son de 88,1 y 81,6 en su orden respectivo.

(COMENTARIO Y AYUDA: Utilice los diagramas de niveles de energía cualitativos correspondientes a las moléculas propuestas y proceda a efectuar el llenado de los niveles en base al número de electrones de valencia, utilizando los argumentos apropiados de la concordancia en energía entre los orbitales atómicos que se combinan)

#### 17.- Resuelva los siguientes problemas.

- a) La longitud de enlace en la molécula de  $HF$  es de 91,7 pm y su momento dipolar es de 1,91D. Calcule el porcentaje de carácter iónico en la molécula.
- b) Dadas las siguientes longitudes de enlace, C-C: 1,54 Å; C-H: 1,07 Å; C-Cl: Å; calcule los radios atómicos del carbono, cloro e hidrógeno.
- c) El momento dipolar medio del o-diclorobenceno es de 2,50 D. Calcule el momento dipolar del m-diclorobenceno.
- d) El momento dipolar del cis-1,2-dicloroetileno es de 1,90 D. Calcule el momento dipolar del 1,1-dicloroetileno.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los comentarios de los ejercicios 17 y 18, ver final del ejercicio 18)

#### 18.- De cada par de moléculas dadas, seleccione la que muestre mayor momento dipolar

- a)  $OCS$ ,             $CS_2$
- b)  $NH_3$ ,             $NF_3$
- c)  $H_2O$ ,             $H_2S$

d) Trans-1,2-dibromoetileno,                      cis-1,2-dibromoetileno.

(COMENTARIO Y AYUDA: Para los ejercicios 17 y 18, recuerde las características cualitativas que dan origen al momento de enlace y la combinación en la molécula para generar el momento dipolar total, como suma vectorial de momentos de enlace)

19.-Usando teoría de grupos, caracterice las siguientes moléculas como POLARES o APOLARES.

- a) XeO<sub>3</sub>,            b) ICl<sub>3</sub>,            c) NO<sub>2</sub>,            d) SO<sub>3</sub>,            d) O<sub>3</sub>,            f) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
g) XeF<sub>4</sub>,            h) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,            i) NCl<sub>3</sub>,            j) BCl<sub>3</sub>,            k) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>            l) CH<sub>3</sub>OH  
m) p-diclorobenceno,            n) tiofeno,            o) acetileno,            p) HCN,

(COMENTARIO Y AYUDA: Recuerde que el momento dipolar surge cualitativamente como una suma vectorial de momentos de enlace, incluyendo los momentos debidos a pares de electrones libres)

20.-Usando teoría de grupos, caracterice las siguientes moléculas como QUIRALES o NO-QUIRALES.

- a) FOCl,            b) NHFCl,            c) CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)FCl,            d) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)P(CH<sub>3</sub>)H

(COMENTARIO Y AYUDA: Recuerde los criterios de simetría necesarios para que exista un centro quiral o centro ópticamente activo)

21.-Los iones [H<sub>2</sub>F]<sup>+</sup> y [HF<sub>2</sub>]<sup>-1</sup> son estables y se han identificado en varios compuestos. Compare los diagrama de orbitales moleculares de estos dos iones.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los diagramas de orbitales moleculares que se pueden construir para estas especies, analice cuidadosamente el llenado de los orbitales en base al número de electrones disponibles en la capa de valencia)

22.- Indique el tipo de fuerzas intermoleculares que deberán superarse para:

- a) Hervir amoníaco líquido.  
b) Fundir P<sub>4</sub>.  
c) Fundir potasio metálico.  
d) Disolver **CsI** en **HF** líquido.  
e) Sublimar I<sub>2</sub>.

(COMENTARIO Y AYUDA: Analice cuidadosamente el tipo de molécula o especie que se está asociando y las interacciones entre las diferentes especies y la fortaleza de la interacción que es posible)

23.- Explique las siguientes observaciones:

- a) Los puntos normales de ebullición del Br<sub>2</sub> y del clouro de yodo, ICl son de 59 y 97 °C respectivamente.  
b) El punto de ebullición normal del CF<sub>4</sub> es de -128 °C mientras que Cl<sub>4</sub> descompone a 171 °C, antes de fundir.

- c) El punto de ebullición normal del **CH<sub>3</sub>F** es de  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que el del **CH<sub>3</sub>I** es de  $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- d) El agua se expande cuando congela.
- e) La viscosidad del etanol es mayor que la del éter.
- f) Los puntos de fusión del **BF<sub>3</sub>** y del **AlF<sub>3</sub>** difieren en aproximadamente  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pero la diferencia entre los puntos de fusión del **CF<sub>4</sub>** y del **SiF<sub>4</sub>** es de tan sólo  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- g) El momento dipolar del agua, **OH<sub>2</sub>**, es de  $1,85\text{ D}$ , mientras que el de la molécula difluoruro de oxígeno, **OF<sub>2</sub>**, es de  $0,30\text{ D}$ .
- h) **CH<sub>4</sub>** no forma enlaces de hidrógeno intermoleculares.

(COMENTARIO Y AYUDA: Analice las características de las moléculas o especies que interactúan, el tipo de interacción intramolecular que puede presentarse y la fortaleza de esta interacción)

24.- Ordene las siguientes sustancias, de forma creciente, según su punto de ebullición:

- a) BaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, HF, Ne
- b) HF, HCl
- c) Br<sub>2</sub>, ICl
- d) CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>
- e) COCl<sub>2</sub>, COF<sub>2</sub>, COBr<sub>2</sub>

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los comentarios de los ejercicios 23 y 24, ver el final del ejercicio 24)

25.- Del siguiente conjunto de compuestos, indique los que pueden formar puente de hidrógeno con el agua.

- a) CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>,      b) CH<sub>4</sub>,      c) [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,      d) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,      e) CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>

(COMENTARIO Y AYUDA: En los ejercicios 23 y 24 es conveniente analizar de nuevo el tipo de interacción que puede surgir entre las moléculas y en el caso del puente de hidrógeno, los criterios de interacción que son necesarios para que se de la interacción con suficiente fuerza)

26.- Explique las siguientes observaciones:

- a) La energía del enlace **B-F** en el **BF<sub>3</sub>** es de  $646\text{ kJ/mol}$ , pero la energía del enlace **N-F** en el **NF<sub>3</sub>** es de sólo  $280\text{ kJ/mol}$ .
- b) El enlace **B-F** es más fuerte que el **B-H**
- c) El siguiente orden de enlace: **CO<sub>2</sub>>NO<sub>2</sub>>O<sub>3</sub>>ClO<sub>2</sub>**
- d) **N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** se disocia fácilmente en dos moléculas de **NO<sub>2</sub>**, pero **N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** tiene tendencia a autoionizarse.

(COMENTARIO Y AYUDA: En estos ejercicios conviene utilizar argumentos que tomen como base la teoría de orbitales moleculares y las consecuencias que tiene el llenado de orbitales y la energía relativa de los orbitales atómicos que se combinan)

27.- Explique las siguientes propiedades observadas en los hidruros del grupo VI.

<u>Compuesto</u>	<u>Punto de ebullición [°C]</u>
H <sub>2</sub> O	100
H <sub>2</sub> S	-60
H <sub>2</sub> Se	-42
H <sub>2</sub> Te	0

(COMENTARIO Y AYUDA: Debes investigar la variación del punto de ebullición con el peso molecular de la sustancia estudiada y el efecto de las interacciones intermoleculares existentes, sobre el punto de ebullición).

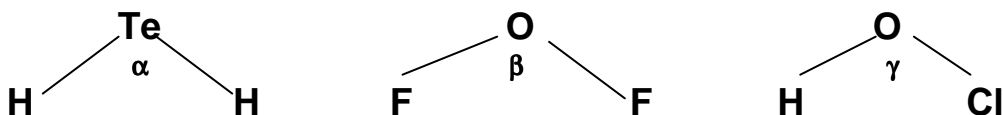
## AUTOEVALUACION

1.) Seleccione la letra que indique la respuesta correcta.

1.1) La molécula **XeOF<sub>4</sub>**, cuya geometría es la de una pirámide de base cuadrada con el átomo de oxígeno en el cono de la misma, tiene los siguientes elementos de simetría:

- a) E, C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub>, σ<sub>h</sub>
- b) E, C<sub>4</sub>, 4σ<sub>v</sub>, σ<sub>h</sub>
- c) E, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, σ<sub>v</sub>
- d) E, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, 4σ<sub>v</sub>
- e) E, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, 4σ<sub>v</sub>, σ<sub>h</sub>

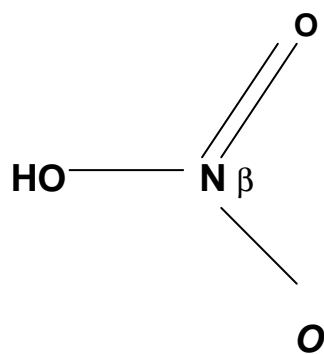
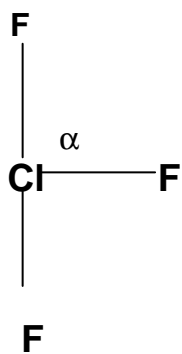
1.2) Dadas las siguientes moléculas:



Entonces la relación de los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  es como sigue:

- a)  $\beta < \gamma < \alpha$
- b)  $\alpha < \beta < \gamma$
- c)  $\gamma < \beta < \alpha$
- d)  $\alpha < \beta$  y  $\gamma = \beta$
- e)  $\alpha = \beta$  y  $\beta < \gamma$

1.3) Dada las siguientes moléculas.



Entonces:

- a)  $\alpha = 90^\circ$  y  $\beta = 120^\circ$
- b)  $\alpha < 90^\circ$  y  $\beta = 120^\circ$
- c)  $\alpha < 90^\circ$  y  $\beta < 120^\circ$
- d)  $\alpha < 90^\circ$  y  $\beta > 120^\circ$
- e)  $\alpha = 90^\circ$  y  $\beta > 120^\circ$

1.4) Dadas las siguientes proposiciones para el anión heptafluorurano,  $[\text{UF}_7]^{-1}$

- I) Tiene forma de bipiramide de base pentagonal y regular.
- II) Tiene forma de una pirámide de base hexagonal.
- III) El átomo de uranio tiene un par solitario.
- IV) El átomo de uranio hibridiza de la forma  $sp^3 d^3$

De estas proposiciones son verdaderas:

- a) (I) y (II)
- b) (II) y (III)
- c) (I) y (IV)
- d) (II) y (IV)
- e) (III) y (IV)

1.5) Dadas las siguientes proposiciones para la molécula dicianógeno,  $(\text{CN})_2$

- I) Su geometría es lineal.
- II) Ambos átomos de carbono hibridizan de la forma  $sp^2$
- III) Pertenece al grupo puntual  $C_\infty$
- IV) Pertenece al grupo puntual  $D_{\infty h}$

De estas proposiciones, SON VERDADERAS

- a) (I) y (II)
- b) (II) y (III)
- c) (III) y (IV)
- d) (II) y (IV)
- e) (I) y (IV)

1.6) Dadas las siguientes proposiciones para la molécula **F<sub>4</sub>S=CH<sub>2</sub>**

- (I) El átomo de azufre hibridiza de la forma  $sp^3d$
- (II) El átomo de carbono hibridiza de la forma  $sp^2$
- (III) Su geometría es la de una bipiramide trigonal irregular
- (IV) El átomo de azufre tiene un par de electrones solitarios

De estas proposiciones SON VERDADERAS

- a) (I), (III) y (IV)
- b) (I), (II) y (III)
- c) (I) y (II)
- d) (II) y (IV)
- e) (II), (III) y (IV)

1.7) Dadas las siguientes proposiciones para la molécula **FOH**

- (I) Es quiral
- (II) Es angular
- (III) El átomo de oxígeno hibridiza de la forma  $sp^3$
- (IV) Tiene un centro de inversión

De estas proposiciones, SON VERDADERAS

- a) (II) y (III)
- b) (II) y (IV)
- c) (I) y (III)
- d) (I) y (II)
- e) (I) y (IV)

1.8) Dadas las siguientes proposiciones:

- I) En el cloruro de cromilo, **CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**, el ángulo OCrO es mayor que el ángulo ClCrCl
- II) Dióxido de nitrógeno, **NO<sub>2</sub>**, es un radical
- III) El anión azida, **[N<sub>3</sub>]<sup>-1</sup>**, es isoelectrónico e isoestructural con el dióxido de carbono.

De estas proposiciones, son VERDADERAS:

- a) Sólo (I)
- b) (II) y (III)
- c) Todas
- d) Sólo (II)
- e) Sólo (III)

1.9) Dadas las siguientes proposiciones:

- I) Un eje de rotación propio  $C_6$ , genera las operaciones:  $\{C_6^1, C_3, C_2, C_3^2, E\}$ .
- II) Un eje de rotación impropio  $S_4$ , tiene asociadas las operaciones:  $\{S_4^1, C_2, S_4^3, E\}$
- III) El producto  $S_2 \cdot i = E$

De estas proposiciones, SON VERDADERAS

- a) (I) y (III)
- b) (II) y (III)
- c) (I) y (II)
- d) Solo (I)
- e) Todas

1.10) Dadas las siguientes proposiciones:

- I) En la molécula de 1,1-dicloroetileno,  $Cl_2C=CH_2$ , el ángulo de enlace  $ClCCl$  es mayor que el ángulo  $HCH$ .
- II) La molécula de fósforo blanco tiene forma angular.
- III) La molécula de cloruro de uranilo.  $UO_2Cl_2$ , es polar

De estas proposiciones, SON VERDADERAS.

- a) (I) y (II)
- b) (I) y (III)
- c) (II) y (III)
- d) Solo (III)
- e) Solo (I)

1.11) De acuerdo a la teoría del orbital molecular de Huckel, para el benceno:

- I) El orbital molecular  $\pi^b$ , que corresponde al estado fundamental, tiene simetría gerade (g).
- II) El HOMO tiene un plano nodal.
- III) Hay dos (2) orbitales moleculares  $\pi^*$  degenerados.

De estas proposiciones, SON VERDADERAS:

- a) (I) y (II)
- b) (I) y (III)
- c) (II) y (III)
- d) Solo (III)
- e) Todas.

1.12) Dadas las siguientes proposiciones:

- I) La molécula cis-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> es polar
- II) El momento dipolar del agua, H<sub>2</sub>O es menor que el de la molécula difluoruro de oxígeno, F<sub>2</sub>O
- III) La interacción existente entre una molécula de bromuro de hidrógeno, HBr, con otra de cianuro de hidrógeno, HCN es del tipo enlace de hidrógeno.

De estas proposiciones, SON VERDADERAS:

- a) (I) y (II)
- b) (I) y (III)
- c) (II) y (III)
- d) Solo (I)
- e) Solo (II)

2) Responda de acuerdo a lo indicado.

- 2.1) Nombre y de la estructura de los isómeros geométricos que correspondan a la fórmula **N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>**
- 2.2) Existe la molécula de **NF<sub>3</sub>** pero no existe el **NF<sub>5</sub>**. Explique empleando la teoría de enlace-valencia
- 2.3) Dibuje la forma de cada uno de los siguientes iones:
  - a) ion dicromato, [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-2</sup>
  - b) ion azida, N<sub>3</sub><sup>-1</sup>

3) Deduzca de manera razonada el grupo puntual de las siguientes especies:

- 3.1) Ciclohexano, conformación silla
- 3.2) Etano (Conformación estrellada)

4) Dibuje los siguientes orbitales moleculares indicando su simetría (g,u)

- 4.1)  $\pi_x^*$  del monóxido de carbono.
- 4.2) El OM enlazante, obtenido al solaparse dos orbitales atómicos **2p<sub>z</sub>**

# TEMA 2

## EJERCICIOS 2.1

1.- Identifique el tipo de sólido (molecular, iónico, covalente o metálico) en el que se presentan cada uno de los siguientes compuestos o elementos.

- a) **Boro elemental** es aproximadamente tan duro como el diamante, funde a 2300 °C, su conductividad eléctrica a temperatura ambiente es casi nula.
- b) **OsO<sub>4</sub>** funde a 39,5 °C y ebulle a 130°C; no conduce la electricidad ni aún en estado fundido.
- c) **CaCO<sub>3</sub>** es duro y brillante, a 900 °C descompone antes de fundir.
- d) **Cera, (parafina)**, es suave y funde a bajas temperaturas, no conduce la corriente eléctrica ni en forma sólida ni en líquido.
- e) **Br<sub>2</sub>** en estado sólido.
- f) **SiO<sub>2</sub>**
- g) **O<sub>2</sub>** en estado sólido.
- h) **H<sub>2</sub>** en estado sólido.
- i) **Cobre elemental**.
- j) **CCl<sub>4</sub>** en estado sólido.
- k) Carbono en la variedad de diamante.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En estos ejercicios puede ser de gran ayuda la Tabla Periódica como elemento organizador ya que permite visualizar el tipo de enlace intramolecular mas probable para las especies propuestas. Después de analizadas determine si la unidad formada (ej. Moléculas) tiene características particulares (ej. Momento dipolar, carga iónica, etc.) para proponer el tipo de interacción intermolecular mas probable y la fortaleza de dicha interacción. Luego analice las consecuencias macroscópicas que tendrían esas interacciones microscópicas)

2.- Efectúe cada uno de los siguientes problemas.

- a) Cromo cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo en la cual los átomos de cromo están en contacto a lo largo de la diagonal del cuerpo en la celda unidad; la arista de la celda unidad mide 288,4 pm. Calcule el radio atómico del cromo.
- b) Xenón cristaliza en una estructura cúbica centrada en la cara; el lado de la celda unidad mide 620 pm. Calcule la densidad del xenón cristalino.
- c) Una solución sólida de carbono en un cristal de hierro cúbico centrado en la cara, tiene una densidad de 8,105 g/cm<sup>3</sup>; si la arista de la celda mide 358 pm, calcule el porcentaje de carbono en la celda.

- d) La densidad del cloruro de sodio es de  $2,165 \text{ g/cm}^3$  y cristaliza en un sistema cúbico cuya arista de celda unidad, mide  $563 \text{ pm}$ . Calcule el número de fórmulas de **NaCl** presentes en la celda unidad y diga el sistema cúbico al que pertenece.
- e) Cloruro de sodio cristalino cristaliza como una celda cúbica cuyo lado mide  $564,02 \text{ pm}$ ; cada celda unidad contiene 4 iones **Na<sup>+</sup>** y 4 iones **Cl<sup>-</sup>**. Calcule la densidad del cloruro de sodio.
- f) Un cierto compuesto cuya densidad es de  $4,56 \text{ g/cm}^3$ , cristaliza según el sistema tetragonal, con las siguientes dimensiones para la celda unidad:  $a = b = 658 \text{ pm}$ ,  $c = 593 \text{ pm}$ ; calcule el peso molecular del compuesto si la celda unidad contiene 4 moléculas del referido compuesto.
- g) Los siguientes parámetros de celda unidad se determinaron para el siguiente compuesto inorgánico de fórmula molecular **C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>11</sub>SP<sub>3</sub>Cr**;  $a = 1561 \text{ pm}$ ;  $b = 1532 \text{ pm}$ ;  $c = 1888 \text{ pm}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90,0^\circ$ ; densidad =  $1,466 \text{ g/cm}^3$ . Determine la forma en que cristaliza el referido compuesto. ( Ayuda:  $V = abc[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{1/2}$ )
- h) El cloruro de calcio hidratado, cristaliza en un sistema hexagonal, ( $a = b = 787,59 \text{ pm}$ ;  $c = 395,45 \text{ pm}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ), contiene una unidad fórmula por celda unidad y tiene una densidad observada de  $1,71 \text{ g/cm}^3$ . Determine la fórmula del cloruro de calcio hidratado. ( Ayuda:  $V = abc[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{1/2}$ )
- i) La densidad del **CaF<sub>2</sub>** es  $3,180 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ , calcule las dimensiones del cubo de su celda unidad si la misma contiene cuatro iones **Ca<sup>+2</sup>** y ocho iones **F<sup>-</sup>**.
- j) A  $1425^\circ\text{C}$ , **Fe ( $\delta$ )** cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo cuya arista mide  $2,93 \text{ \AA}$ , calcule el volumen de un átomo de **Fe**.
- k) **NH<sub>4</sub>Cl**, cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo, la arista de la celda unidad mide  $387 \text{ pm}$ . Calcule el radio del ion **[NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>** si el del ion **Cl<sup>-</sup>**, es de  $181 \text{ pm}$ .
- l) Una celda cúbica centrada en la cara tiene 8 átomos de **X** en los vértices de la celda y 6 átomos **Y** en las caras. Determine la fórmula empírica del sólido.
- m) La densidad del **MgO** es de  $3,581 \text{ g/cm}^3$  y cristaliza de acuerdo a un sistema cúbico centrado en la cara. Calcule la longitud de la arista de la celda unidad.

- n) El zinc metálico tiene una estructura hexagonal compacta con una densidad de  $7,14 \text{ g/cm}^3$ , calcule el radio de un átomo de zinc en unidades pm.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En estos ejercicios se pone a prueba su capacidad de visualizar y calcular aspectos relacionados con los sistemas cristalinos comunes. Conviene que Ud. logre visualizar los sólidos respectivos en cada caso. Consulte los libros donde se dibujan estos sólidos y preferiblemente elabore modelos de cartón que le permitan observar con claridad las tres dimensiones. Luego de tener gran claridad conceptual sobre las relaciones dimensionales de dichos sólidos, los cálculos a realizar son sencillos)

3.- Explique cada una de las siguientes observaciones.

- a) Óxido de níquel (II) es un material abrasivo pero ioduro de níquel (II) no lo es.
- b) El punto de fusión del **BeF<sub>2</sub>** es menor que el del **MgF<sub>2</sub>**.
- c) Óxido de manganeso (IV) es más covalente que óxido de manganeso (II)
- d) **H<sub>2</sub>O** (s), flota en el **H<sub>2</sub>O** (l).
- e) Los sólidos moleculares son relativamente blandos y tienen puntos de fusión bajos, mientras que los sólidos covalentes son duros y tienen puntos de fusión altos.
- f) Los puntos de ebullición del **HCl**, **HBr** y **HI** aumentan con el peso molecular; sin embargo, los puntos de fusión y de ebullición de los halogenuros de sodio, **NaCl**, **NaBr** y **NaI** disminuyen al aumentar el peso fórmula.
- g) Diamante es más duro que el grafito.
- h) Bajo condiciones normales, **SiO<sub>2</sub>** es un sólido con un alto punto de fusión, mientras que **CO<sub>2</sub>** es un gas.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Similar al ejercicio 2.1 En estos ejercicios puede ser de gran ayuda la Tabla Periódica como elemento organizador ya que permite visualizar el tipo de enlace intramolecular más probable para las especies propuestas. Después de analizadas determine si la unidad formada (ej. Moléculas) tiene características particulares (ej. Momento dipolar, carga iónica, etc.) para proponer el tipo de interacción intermolecular más probable y la fortaleza de dicha interacción. Luego analice las consecuencias macroscópicas que tendrían esas interacciones microscópicas. Observe que todos los ejercicios implican un proceso de comparación: determine primero cuál es la variable que se está tratando de comparar y luego verifique en qué dirección ocurre el cambio pertinente; proponga una explicación en base a su conocimiento de las características de enlace aplicable. En los casos de comparaciones de secuencias, determine primeramente cuál es el factor de cambio y luego analice las consecuencias que tiene el cambio que está ocurriendo en la propiedad bajo estudio)

## EJERCICIOS 2.2

1.- Explique el significado de:

- a) La constante de Madelung.
- b) El exponente de Born.

- c) La energía reticular.
- d) Eficiencia de empaquetamiento.

(COMENTARIOS Y AYUDA: El significado no es simplemente una definición; determine si lo que se pide es un concepto, en cuyo caso una descripción de la idea que evoca sería mas conveniente. Si lo que se pide no cae en la categoría de concepto, entonces explíquelo dentro de un contexto donde tiene aplicación).

2.- Calcule la energía reticular, en kJ/mol, de cada uno de los siguientes compuestos, empleando separadamente las ecuaciones de Born-Landé, Born-Mayer y Kapustinskii

- a) **NaCl**;  $M = 1,748$ ; distancia interionica = 283 pm;  $\rho = 31,3$  pm.
- b) **CsI**, tiene la estructura del CsCl,  $r(\text{Cs}^+) = 181$  pm;  $r(\text{I}^-) = 206$  pm;  $\rho = 34,5$  pm.
- c) **MnF<sub>2</sub>**, tiene la estructura del rutilo,  $r(\text{Mn}^{+2}) = 91$  pm;  $r(\text{F}^-) = 133$  pm;  $\rho = 34,5$  pm.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los comentarios de los ejercicios del 2 al 6, ver el final del ejercicio 6)

3.- Utilice la ecuación de Kapustinskii para calcular la energía reticular, en kJ/mol, del **LaF<sub>3</sub>**;  $r(\text{La}^{+3}) = 115$  pm,  $r(\text{F}^-) = 133$  pm.

4.- La energía reticular del carburo de calcio, **CaC<sub>2</sub>**, es de  $-2911$  kJ/mol. Calcule el radio termoquímico del ion carburo,  $[\text{C}_2]^{-2}$ ;  $r(\text{Ca}^{+2}) = 100$  pm.

5.- Calcule los radios iónicos univalente de los iones dados.

- a) **K<sup>+</sup>** y **Cl<sup>-</sup>**, distancia de enlace en el KCl = 314 pm.
- b) **Rb<sup>+</sup>** y **Br<sup>-</sup>**, distancia de enlace en el RbBr = 343 pm.
- c) **Na<sup>+</sup>** y **F<sup>-</sup>**, distancia de enlace NaF = 231 pm.

6.- La relación del radio cristalino,  $r_c$ , al radio univalente,  $r_1$ , viene dada por la ecuación:  $r_c/r_1 = Z^{-2/(n-1)}$ ,  $Z$  = carga del ion,  $n$  = exponente de Born. Calcule el radio cristalino de los siguientes iones, los radios univalentes, en pm, de cada uno de ellos están dados dentro del paréntesis. a) **Li<sup>+</sup>** (60), b) **O<sup>-2</sup>** (176), c) **Be<sup>+2</sup>** (35), d) **Si<sup>+4</sup>** (65), e) **P<sup>-3</sup>** (279), f) **V<sup>+5</sup>** (88), g) **Cl<sup>+7</sup>** (49).

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios 2 al 6 se solicita calcular algún parámetro utilizando alguna relación matemática apropiada para realizar dicho cálculo. Recuerde que las expresiones matemáticas relacionan variables de acuerdo a la dependencia que muestran en la naturaleza. Es su trabajo realizar el cálculo, pero analice los resultados obtenidos y medite sobre la coherencia de los resultados obtenidos, tratando de imaginarse como sería ese resultado en la vida real, o sea: imagínese un radio iónico de una determinada dimensión)

## EJERCICIOS 2.3

1.- Calcule el calor de formación del **LiI** (s) a 25 °C a partir de los siguientes datos y un ciclo adecuado de Born-Haber.

LiI cristaliza igual que NaCl

$r(\text{Li}^+) = 68 \text{ pm}$

$r(\text{I}^-) = 206 \text{ pm}$

### Valores termodinámicos normales en kJ/mol

Calor de sublimación del $\text{I}_2$ (s) =	59
Calor de disociación del $\text{I}_2$ =	151
Afinidad electrónica del yodo =	-295
Calor de atomización del litio =	161
Energía de ionización del litio =	519

Use la ecuación de Born-Landé para calcular la energía reticular

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 1 al 9, ver los comentarios en ejercicio 9)

2.- Utilice el ciclo de Born-Haber para calcular la energía reticular del **CaCl<sub>2</sub>**(s) a partir de los siguientes datos termodinámicos en condiciones normales.

### Valores termodinámicos normales en kJ/mol

Calor de atomización del calcio =	178
$I_1(\text{Ca})$ =	590
$I_2(\text{Ca})$ =	1146
Calor de disociación del cloro =	244
Afinidad electrónica del cloro =	-349
Calor de formación del $\text{CaCl}_2$ (s) =	-796

- 3.- Calcule la afinidad protónica del  $\text{NH}_3(\text{g})$ , ( $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{g})$ ), a partir de los siguientes datos y un ciclo adecuado de Born-Haber.

$$\begin{aligned} r([\text{NH}_4]^+) &= 151 \text{ pm} \\ r(\text{Cl}^{-1}) &= 167 \text{ pm} \end{aligned}$$

Valores termodinámicos normales en kJ/mol

Calor de formación del amoníaco gaseoso	=	-46
Calor de formación del cloruro de amonio	=	-314
Calor de disociación del $\text{H}_2(\text{g})$	=	436
Calor de disociación del $\text{Cl}_2(\text{g})$	=	244
$I_1(\text{H})$	=	1314
Afinidad electrónica del cloro	=	-349

Use la ecuación de Kapustinskii para el cálculo de la energía reticular

- 4.- Calcule la energía reticular (empleando la ecuación de Born-Landé), el calor normal de formación y el calor de dismutación del cloruro de calcio(I), **CaCl**, teniendo en consideración los siguientes datos:

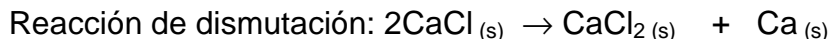
CaCl cristaliza como NaCl.

$$r(\text{Ca}^{+1}) = 118 \text{ pm.}$$

$$r(\text{Cl}^{-1}) = 167 \text{ pm.}$$

Valores termodinámicos normales en kJ/mol

Calor normal de atomización del calcio	=	200
Calor de disociación del cloro	=	244
$I_1$ del calcio	=	590
Afinidad electrónica del cloro	=	-349
Calor de formación del $\text{CaCl}_2(\text{s})$	=	-800



- 5.- Compare los valores de la energía reticular del cloruro de bario, **BaCl<sub>2</sub>**, calculadas, a) a través de un ciclo de Born-Haber, b) empleando la ecuación de Kapustinskii.

$$r(\text{Ba}^{+2}) = 149 \text{ pm}$$

$$r(\text{Cl}^{-1}) = 167 \text{ pm}$$

Valores termodinámicos normales en kJ/mol

Calor de formación del $\text{BaCl}_2$	=	- 859
Calor de atomización del Ba	=	176
$I_1$ (Ba)	=	503
$I_2$ (Ba)	=	965
Calor de disociación del cloro	=	244
Afinidad electrónica del cloro	=	-349

6.- A partir de los parámetros de celda de la fluorita,  $\text{CaF}_2$ , y otros datos termodinámicos dados, calcule la afinidad electrónica del fluor, en kJ/mol.

Constante de Madelung = 2,519

Distancia de equilibrio entre los iones en el cristal = 250 pm

Coefficiente de Born:  $n = 8$

Valores termodinámicos normales en kJ/mol.

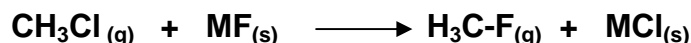
Calor de formación del $\text{CaF}_2$	=	-1214
Calor de atomización del calcio	=	162
$I_1$ del calcio	=	590
$I_2$ del calcio	=	1150
Calor de disociación del fluor	=	158

7.- Calcule la energía reticular del óxido de aluminio usando un ciclo de Born-Haber.

Valores termodinámicos normales en kJ/mol

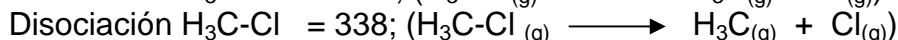
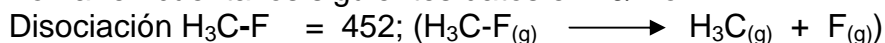
Calor de formación del $\text{Al}_2\text{O}_3$ (s)	=	-1676
Calor de atomización del aluminio	=	330
$I_1$ (Al)	=	578
$I_2$ (Al)	=	1817
$I_3$ (Al)	=	2745
$AE_1$ (Ox.)	=	-141
$AE_2$ (Ox.)	=	780
Calor de disoc., $\text{O}_2$	=	494

8.- Calcule el  $\Delta H^0$ , en kJ/mol, para la reacción:



Para M = Na y K

Tomar en cuenta los siguientes datos en kJ/mol:



$$U_{0(\text{NaCl})} = -768$$

$$U_{0(\text{NaF})} = -894$$

$$U_{0(\text{KF})} = -796$$

$$U_{0(\text{KCl})} = -694$$

Afinidad electrónica del cloro = -348

Afinidad electrónica del fluor = -332

Comente de la eficiencia relativa del KF y del NaF como agentes fluorantes de la reacción, (asuma que los factores entrópicos son similares)

- 9.- El calor de formación y la energía reticular del tetrahidrobórato de sodio,  $\text{NaBH}_4$ , son 183,3 y  $-703$  kJ/mol respectivamente. Calcular el calor de formación del anión  $[\text{BH}_4]^{-1}_{(g)}$
- 10.- Utilizando un ciclo de Born-Haber, calcule un valor razonable para el calor de formación del  $\text{NaCl}_2$ ; estime la energía reticular utilizando la ecuación de Kapustinskii. Discuta las razones principales por la que  $\text{NaCl}_2$  podría ser factible o no serlo desde el punto de vista termodinámico. ( La segunda energía de ionización del sodio es de 4563 kJ/mol).
- 11.- Esquematice los correspondientes ciclos de Born-Haber para calcular algebraicamente, los calores normales de formación, de cada una de las siguientes sales:
- $\text{NaN}_3$ , azida de sodio
  - $\text{NH}_4\text{Cl}$ , cloruro de amonio
  - $\text{CaCO}_3$ , carbonato de calcio
  - $\text{Al}_4\text{C}_3$ , carburo de aluminio.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 1 al 11. En estos ejercicios se pide utilizar el esquema propuesto por Born-Haber para describir el PROCESO que podría ocurrir para el sistema de cambio propuesto. Recuerde que en el ciclo se pueden proponer pasos hipotéticos que no necesariamente son observables, pero utilizando la característica de función de estado que permite la descripción de los procesos termodinámicos tales como los procesos entálpicos, se puede realizar la descripción utilizando el formato de ciclo, si el estado inicial y final son los mismos. Lo más importante para la resolución acertada de los ejercicios propuestos es su habilidad para proponer los pasos individuales que conforman el ciclo; la mayoría de estos pasos también conviene analizarlos como PROCESOS que

ocurren y que implican cambio, o sea tienen una situación inicial y una situación final e involucran cambios de energía. Estos procesos pueden ser pérdida o ganancia de electrones, cambios de estado, reacciones o cambio químico, etc.)

- 12.- Discuta el tipo de enlace, en el carbono variedad diamante y el carbono variedad grafito; diga cual sustancia mostrará las siguientes propiedades: a) más duro, b) más suave, c) aislante eléctrico, d) conductor eléctrico a lo largo de los ejes cristalográficos, e) absorbente de gases, f) tendencia a la oxidación, g) poder de lubricación, h) forma cristalina.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los comentarios de los ejercicios 11 y 12 ver el final del ejercicio 13)

- 13.- Explique las siguientes observaciones:

- a) El óxido de magnesio y el fluoruro de sodio tienen la misma estructura cristalina y aproximadamente el mismo peso fórmula, pero **MgO** es dos veces más duro que **NaF** y el punto de fusión del **MgO** es alrededor del triple del **NaF**.
- b) El talco es un material suave (lubricante) y la mica es dura.
- c) Los compuestos de aluminio y magnesio en el estado de oxidación más bajo, **Al(I)** y **Mg(I)**, no existen en condiciones normales.
- d) La energía reticular del **CaCl<sub>2</sub>**, es de  $-4500$  kJ/mol; sin embargo, el **CaCl<sub>2</sub>**, no existe en condiciones normales.
- e) Lavoisier pudo producir **O<sub>2</sub> (g)** a partir de la disociación térmica del **HgO** pero no del **ZnO**.
- f) **NiO** es muy abrasivo, pero no el **Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**
- g) El punto de fusión del **BeF<sub>2</sub>** es menor que el del **MgF<sub>2</sub>**
- h) El silicio no existe en la forma de grafito.
- i) Carbono es más adecuado que el silicio como principal elemento estructural de los sistemas vivos.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios 10 y 13 se pretende ofrecer una explicación microscópica a una manifestación o propiedad macroscópica: este es el enfoque de la química moderna. Recuerde que dichas explicaciones giran frecuentemente alrededor de la noción general de enlace, su fortaleza y como esto se manifiesta en la energía del sistema o del proceso. Como casi todos los ejercicios involucran un proceso de comparación, la clave está en reconocer o descifrar cual es la característica o variable que hace que los sistemas sean diferenciables; después analice como esa variable está cambiando y

que consecuencias tienen esos cambios en la propiedad bajo análisis o escrutinio. Recuerde que la Tabla Periódica le puede servir de organizador para analizar el cambio que está ocurriendo)

14.- La energía asociada a un fotón de luz visible va desde  $2,4$  a  $5,0 \times 10^{-19}$  J. La banda prohibida del selenio es  $2,9 \times 10^{-19}$  J. Explique por qué el selenio es un buen material para utilizarse como fotoconductor en aplicaciones tales como las fotocopiadoras.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Ver comentarios para ejercicios 12 al 15 al final del ejercicio 14)

15.- Las bandas prohibidas, en julios, de varios semiconductores y aislantes son dadas a continuación. Indique las sustancias que son fotoconductoras en todo el intervalo de longitudes de onda de la luz visible.

Sustancia	Si	Ge	CdS
Banda prohibida ( $10^{-19}$ )	1,9	1,3	3,8

16.- Indique de los siguientes semiconductores dopados, cuáles serán del tipo **p** y cuales del tipo **n**.

- Arsénico en germanio.
- Germanio en silicio.
- Indio en germanio
- boro en antimoniuro de indio ( InSb).

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios 13 al 15 se presentan algunas características propias de los materiales semiconductores. Conviene tener muy claro cual es la base del comportamiento de dichos materiales, especialmente como lo describe la teoría de bandas, que describe el comportamiento de los electrones y sus respectivos niveles y posibles transiciones en esos materiales. Medite también sobre como las aplicaciones prácticas de dichos materiales tienen mucho que ver con el comportamiento de sus sistemas electrónicos)

17. El mineral **ortoclasa**, es un feldespato formado por la sustitución de una cuarta parte de los iones  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{SiO}_2$  con  $\text{Al}^{+3}$  y manteniendo el equilibrio de las cargas eléctricas con iones  $\text{K}^+$ . Determine la fórmula empírica para este mineral.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para los ejercicios 15 al 17 aparecen al final del ejercicio 17)

18.- El mineral **anortita**, es un feldespato formado por la sustitución en el  $\text{SiO}_2$  de la mitad de los átomos de silicio por aluminio y el equilibrio de las cargas se mantiene con iones  $\text{Ca}^{+2}$ . Determine la fórmula empírica de este mineral.

19.- Establezca la relación estructural de la mica  $\text{KMg}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  con la muscovita,  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ .

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios 15 al 18, el análisis de los cambios propuestos puede ser mas apropiado considerar los sistemas como sustancias con interacciones iónicas (cationes /aniones) incluidas en una matriz de óxidos de silicio y/o aluminio altamente covalentes, pero con cargas residuales que requieren ser balanceadas hasta electroneutralidad por los cationes respectivos, que pueden ser muy variables y sustituibles, siendo los requisitos la presencia de cargas adecuadas o en la proporción necesaria y los tamaños de los iones que deben tener cabida adecuada en los huecos creados por los átomos de oxígeno en la red de los óxidos de silicio y/o aluminio)

20.-Indique la composición de las aleaciones mayormente utilizadas en la industria: bronce, acero, latón.

(COMENTARIOS Y AYUDA: La mejor manera de pensar en las aleaciones es considerarlas como soluciones sólidas, en las que la variación de concentración de un componente (metal o no metal) en el otro puede ser muy variable, aunque pueden existir composiciones definidas por su estabilidad termodinámica; esto puede manifestarse en los diagramas de fases de tales aleaciones, en los que pueden aparecer composiciones favorecidas.)

## AUTOEVALUACIÓN

1) Calcule la segunda afinidad electrónica del oxígeno, en kJ/mol, a partir de los siguientes datos correspondientes al óxido de aluminio sólido,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$$r(\text{Al}^{+3}) = 50 \text{ pm}$$

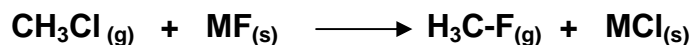
$$r(\text{O}^{-2}) = 140 \text{ pm}$$

### Valores termodinámicos normales en kJ/mol

Calor de formación del $\text{Al}_2\text{O}_3$ (s)	=	-1.675,7
Calor de atomización del aluminio	=	330,0
$I_1$ del aluminio	=	578,0
$I_2$ del aluminio	=	1.817,0
$I_3$ del aluminio	=	2.745,0
Calor de disociación del $\text{O}_2$	=	493,6
Primera afinidad electrónica del Oxíg.	=	-141,0

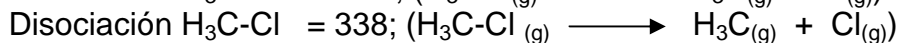
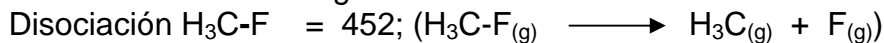
Use la ecuación de Kapustinskii para calcular la energía reticular del cristal.

2) Calcule el  $\Delta H^0$ , en kJ/mol, para la reacción:



Para M = Na y K

Tomar en cuenta los siguientes datos en kJ/mol:



$$U_{0(\text{NaCl})} = -768$$

$$U_{0(\text{NaF})} = -894$$

$$U_{0(\text{KF})} = -796$$

$$U_{0(\text{KCl})} = -694$$

Afinidad electrónica del cloro = -348

Afinidad electrónica del fluor = -332

Comente de la eficiencia relativa del KF y del NaF como agentes fluorantes de la reacción, (asuma que los factores entrópicos son similares)

3) Explique cada una de las siguientes observaciones.

3.1)  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ , flota en el  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .

3.2) Bajo condiciones normales,  $\text{SiO}_2$  es un sólido con un alto punto de fusión, mientras que  $\text{CO}_2$  es un gas.

4) Complete cada una de las siguientes ecuaciones:

a) Descomposición térmica del carbonato de calcio.

b) Hidrólisis del carburo de aluminio.

c) Reacción térmica del aluminio con cuarzo

d) Reacción de la bauxita con fluoruro de hidrógeno a altas temperaturas.

5) El cloruro de calcio hidratado,  $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , cristaliza en un sistema hexagonal, ( $a = b = 787,59 \text{ pm}$ ;  $c = 395,45 \text{ pm}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ), contiene una unidad fórmula por celda unidad y tiene una densidad observada de  $1,71 \text{ g/cm}^3$ . Determine la fórmula del cloruro de calcio hidratado. ( Ayuda:  $V = abc[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{1/2}$ )

6) Seleccione la letra que corresponda a la respuesta correcta

6.1) Dadas las siguientes proposiciones:

I) Talco es un silicato laminar.

II) Ultramarina, tiene por fórmula  $\text{Na}_x[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_2$ ; donde el azufre está presente como el ion disulfuro,  $[\text{S}_2]^{-2}$ , en dicha fórmula el valor de  $x$  es de **6**.

III) Crisotilo, tiene por fórmula  $Mg_x(Si_2O_5)(OH)_4$ , en dicha fórmula el valor de **x** es de **3**.

De estas proposiciones, SON VERDADERAS:

- a) (I) y (III)
- b) (II) y (III)
- c) (I) y (II)
- d) Solo I
- e) Todas.

7) Resolver:

7.1) Calcule el valor de **X** en la tabla adjunta e identifique el proceso físico que corresponde, en el análisis termodinámico de la sal ioduro de manganeso,  
 $MnI_2$

$Mn(g) \Rightarrow Mn^{2+}(g) + 2e^-$	$\Delta H^\circ = 2230 \text{ KJ}$
$Mn(s) \Rightarrow Mn(g)$	$\Delta H^\circ = 224 \text{ KJ}$
$I_2(g) \Rightarrow 2I(g)$	$\Delta H^\circ = 144 \text{ KJ}$
$I(g) + e^- \Rightarrow I^-(g)$	$\Delta H^\circ = -288 \text{ KJ}$
$I_2(s) \Rightarrow I_2(g)$	$\Delta H^\circ = 38 \text{ KJ}$
$Mn^{2+}(g) + 2I^-(g) \Rightarrow MnI_2(s)$	$\Delta H^\circ = \mathbf{X \text{ KJ}}$
$Mn(s) + I_2(s) \Rightarrow MnI_2(s)$	$\Delta H^\circ = -242 \text{ KJ}$

7.2) Calcule la energía de red del  $KNO_3$ , utilizando la ecuación de Kapustinskii

$$r(K^+) = 138 \text{ pm}; \quad r(NO_3^-) = 189 \text{ pm}$$

Ec. De Kapustinskii:

$$U_0 = \frac{1.214 \times 10^5 v Z^+ Z^-}{r^+ + r^-} \left( 1 - \frac{34.5}{r^+ + r^-} \right) \text{ kJ/mol}$$

# TEMA 3

## EJERCICIOS 3.1

1.- Las siguientes son las solubilidades normales para los haluros de sodio y plata.

	<u>Solubilidad( Mol/Kg H<sub>2</sub>O)</u>
NaF	0,987
NaCl	6,140
NaBr	9,190
NaI	12,260
AgF	13,970
AgCl	$1,346 \times 10^{-5}$
AgBr	$7,190 \times 10^{-7}$
AgI	$1,110 \times 10^{-8}$

Explique detalladamente:

- La secuencia observada en los haluros de sodio
- La secuencia observada en los haluros de plata
- AgF, resulta ser la sal mas soluble de ambos conjuntos.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En este ejercicio conviene considerar la solubilidad como un proceso que involucra teóricamente varios posibles pasos individuales en ir desde la sustancia sólida cristalina hasta los iones disociados y disueltos en solución acuosa. Determine esos pasos individuales, los factores que intervienen en esos pasos, las diferencias comparativas entre los diversos sistemas y la propuesta explicativa para la observación macroscópica presentada)

2.- R. E. Powell y W. M. Latimer, demostraron experimentalmente, que la entropía normal para iones en solución acuosa se podrían ajustar a la siguiente ecuación empírica:

$$S^{\circ} = 12,47 \ln(M) + 155 - z/(r + k^1)^2 \quad [j/^{\circ}K.mol]$$

M = peso atómico; z = valor numérico de la carga del ion; r = radio iónico de Pauling, en nm.;  $k^1 = 0,20$  para cationes y  $0,10$  para aniones.

Calcule  $S^{\circ}$  para los siguientes iones y compárelos con los valores experimentales; explique de manera detallada si hay alguna diferencia apreciable entre ambos valores.

<u>ION</u>	<u>radio(nm)x10<sup>2</sup></u>	<u>Valor experimental (J/°K.mol)</u>
Na <sup>+</sup>	9,5	60,2
Au <sup>+</sup>	13,7	no reportado
Li <sup>+</sup>	6,0	14,2
Al <sup>+3</sup>	5,0	-313,4
Ag <sup>+</sup>	12,6	73,9
F <sup>-1</sup>	1,9	-9,62
Cl <sup>-1</sup>	4,9	55,2

(COMENTARIOS Y AYUDA: En este ejercicio se ofrecen los datos necesarios para calcular la entropía de acuerdo a la relación matemática propuesta, que viene de un ajuste matemático de datos experimentales y que puede ser útil para extrapolar a otros sistemas. Analice y medite sobre los resultados obtenidos. Compare con los datos experimentales y proponga posibles explicaciones a las desviaciones observadas; el origen de las desviaciones puede estar relacionado con situaciones específicas de la naturaleza de los enlaces, tamaños, otras interacciones, etc.)

3.- A continuación se presentan los valores normales de entalpía de hidratación de los iones que forman los ioduros del grupo I, junto con la energía de red de los ioduros del mismo grupo.

<u>(kJ/mol)</u>	<u>ION</u>	<u><math>\Delta H^{\circ}_{\text{hidratación}}</math> (kJ/mol)</u>	<u>SAL</u>	<u><math>U_0</math></u>
	Li <sup>+</sup>	-519	LiI	-763
	Na <sup>+</sup>	-406	NaI	-703
	K <sup>+</sup>	-322	KI	-647
	Rb <sup>+</sup>	-293	RbI	-624
	Cs <sup>+</sup>	-264	CsI	-601

Ordene las sales en orden creciente a su solubilidad.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para este ejercicio recuerde que la solubilidad es un PROCESO y como tal puede involucrar varios pasos individuales, que ocurren en el tiempo (tendrán su cinética propia) e involucran cambios de energía. Analice los cambios de energía que podrían ser importantes en los pasos individuales que Ud. proponga)

4.- Explique detalladamente las siguientes observaciones:

- a) **LiF**, es una sal de escasa solubilidad
- b) **LiCl**, es soluble en agua y acetona
- c) Berilio y en menor extensión litio forman compuestos de naturaleza covalente.
- d) Los radios iónicos del **Na<sup>+</sup>** y del **Cu<sup>+</sup>** son de 95 y 96 pm respectivamente; pero mientras que NaCl es una sal soluble, CuCl es insoluble.
- e) Los compuestos alquil o aril litio al igual que los alquil o aril magnesio son solubles en solventes orgánicos.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En estos ejercicios se trata de relacionar las propiedades macroscópicas presentadas con una explicación microscópica que tenga como base algo fundamental como el enlace o la energía. Medite sobre los PROCESOS que pueden estar ocurriendo, las variables pertinentes involucradas, los cambios de energía pertinentes, las características de interacción o enlace presentes, etc.)

### EJERCICIOS 3.2

1.- Ordene las siguientes sustancias en orden creciente de acidez.

- a) CH<sub>4</sub> , HF , NH<sub>3</sub> , OH<sub>2</sub>
- b) HBr , HCl , HF , HI
- c) H<sub>2</sub>O , H<sub>2</sub>S , H<sub>2</sub>Se , H<sub>2</sub>Te

d)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ( considere sólo la primera ionización)

e)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( sólo primera ionización)

(COMENTARIOS Y AYUDA: En este ejercicio considere la acidez dentro de un PROCESO de disociación de protones en un medio de referencia (un determinado solvente). Analice los pasos involucrados y los factores que podrían intervenir en la disociación de los protones: energías de enlace, energías de solvatación, etc.)

2.- Calcular la entalpía normal para la ionización de los siguientes ácidos, **HX**, (X = F, Cl, Br, I), a partir de los siguientes valores normales:

$$\text{HX}_{(\text{ac})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{ac})} + \text{X}^-_{(\text{ac})}$$

	<u><math>\Delta H^\circ</math> ( kJ/mol)</u>			
	F	Cl	Br	I
(i) $\text{HX}_{(\text{ac})} \rightarrow \text{HX}_{(\text{g})}$	48	18	21	23
(ii) $\text{HX}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{(\text{g})} + \text{X}_{(\text{g})}$	566	431	366	299
(iii) $\text{H}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{g})} + e$	1318	1318	1318	1318
(iv) $\text{X}_{(\text{g})} + e \rightarrow \text{X}^-_{(\text{g})}$	-339	-354	-330	-301
(v) $\text{H}^+_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{ac})}$	-1091	-1091	-1091	-1091
(vi) $\text{X}^-_{(\text{g})} \rightarrow \text{X}^-_{(\text{ac})}$	-511	-381	-347	-305

(COMENTARIOS Y AYUDA: Este es un tipo de ejercicio donde la consideración de un ciclo termodinámico puede ser de gran utilidad. Analice el proceso total y que pasos individuales (también considerados como procesos) se pueden proponer para idear un ciclo, verificando si tiene suficientes datos para completar el cálculo)

3.- Calcule la energía libre normal de ionización y la constante de acidez a partir de la entalpía de ionización calculada en el problema anterior y los siguientes valores normales de entropía de ionización, en  $\text{J}^\circ\text{Kmol}$ , para la serie **HX**

	<u><math>S^\circ, (\text{HX}_{(\text{ac})})</math></u>	<u><math>S^\circ, (\text{H}^+_{(\text{ac})} + \text{X}^-_{(\text{ac})})</math></u>
HF	88	-8
HCl	92	54
HBr	96	79
HI	96	109

(COMENTARIOS Y AYUDA: Con este ejercicio se completa el cálculo termodinámico para los sistemas analizados en el ejercicio 2 arriba. Analice con cuidado y medite sobre las relaciones apropiadas para la energía libre y la constante de equilibrio)

4.- Formule la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos Bronsted:

- a)  $\text{HAsO}_3$                       b)  $\text{HNO}_2$                       c)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$                       d)  $[\text{HS}]^{-1}$

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los comentarios de los ejercicios 4 y 5, ver el final del ejercicio 5)

5.- Formule el ácido conjugado de cada una de las siguientes bases Bronsted:

- a)  $\text{S}^{-2}$                       b)  $[\text{PO}_4]^{-3}$                       c)  $[\text{OH}]^{-1}$                       d)  $[\text{HSO}_4]^{-1}$

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 4 y 5, conviene destacar la manera como Bronsted define sus ácidos y bases y aplique esta definición a los casos particulares presentados. Medite sobre los resultados obtenidos y verifique su coherencia)

6.- Ordene, en forma creciente, las sustancias de acuerdo a la propiedad indicada.

- a) Acido mas fuerte en agua,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$   
b) Base mas fuerte en agua,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$   
c) Acido mas fuerte en agua,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{HBrO}_2$ ,  $\text{HBrO}_3$   
d) Acido Lewis mas fuerte.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BI}_3$

(COMENTARIOS Y AYUDA: En este ejercicio es conveniente manejar cuidadosamente la concepción de ácido y base de acuerdo a los criterios propuestos por varias clasificaciones. La fuerza de los ácidos y bases son conceptos relativos y deben tener algún punto de referencia para ubicarlos y clasificarlos en escalas secuenciales, siempre aplicando algún criterio relevante para este tipo de concepto.)

7.- Identifique en los reactantes los ácidos y bases LEWIS.

- a)  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$   
b)  $\text{CS}_2 + \text{SH}^{-1} \rightarrow [\text{S}_2\text{CSH}]^{-1}$   
c)  $\text{H}^{-1} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow [\text{H}_3\text{C}-\text{O}]^{-1}$   
d)  $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para el ejercicio 7 y 8 están al final del ejercicio 8)

8.- Explique las siguientes observaciones.

- a) Acido hidrazoico,  $\text{HN}_3$ , es un ácido débil, ( $\text{pKa} = 4,75$ ), pero es mas fuerte que el amoníaco o la hidracina.  
b) Las sales de berilio y de aluminio, en solución acuosa, son ácidas.  
c)  $\text{BF}_3$ , es un ácido Lewis

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para el ejercicio 7 y 8: Como en el ejercicio anterior, utilice los criterios establecidos en el concepto de ácido y base de Lewis para resolver el ejercicio)

9.- Para el ácido telúrico,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  y ortofosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  aproximadamente sus primeras constantes de ionización son respectivamente  $10^{-9}$  y  $10^{-2}$  respectivamente. Describa las estructuras más probables para estos ácidos.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los comentarios de los ejercicios 9 y 10, ver el final del ejercicio 10.)

10.- Para el ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  los valores para la constante de ionización son:  $k_1 = 10^{-2}$ ;  $k_2 = 10^{-7}$  y  $k_3 = 10^{-12}$ ; explique estos valores.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios 9 y 10 es conveniente considerar los procesos de ionización que están asociados a las constantes de equilibrio ácida y como influyen las características de las especies en los procesos sucesivos de disociación.)

12.- En fase gaseosa, los compuestos moleculares de adición entre moléculas donadoras **D** y los compuestos de boro,  $\text{BX}_3$  se encuentran en el siguiente equilibrio de disociación:

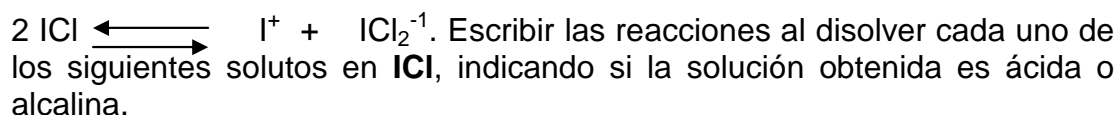


- ¿Hasta que punto la constante de equilibrio  $k_p$ , el cambio normal de energía libre  $\Delta G^\circ$  y el cambio de entalpía  $\Delta H^\circ$ , nos pueden dar algunas indicaciones satisfactorias acerca de la estabilidad de estos compuestos de adición?
- A  $100^\circ\text{C}$ , la constante de disociación de los compuestos moleculares de adición,  $\text{Me}_3\text{N-Bme}_3$  y  $\text{Me}_3\text{P-Bme}_3$ ; Me = metil, son  $K_p = 0,472$  y  $0,128$  atm., respectivamente; calcular  $\Delta G^\circ$  a  $100^\circ\text{C}$  e indique cuál de estos complejos es más estable a esta temperatura.
- Las entropías normales de disociación,  $\Delta S^\circ$ , para los complejos antes señalados, son  $45,7$  y  $40,0$  u.e., respectivamente. Calcule los correspondientes calores de disociación e indique cual de estos complejos posee el enlace central más fuerte.

13.- La autodisociación del **HF** anhídrido es como sigue:  $2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{F}^-$ . Indique las especies que se encuentran en solución al disolver cada una de las siguientes sustancias en **HF** anhídrido.

- a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$                       b)  $\text{HClO}_4$                       c)  $\text{HNO}_3$  (base)                      d)  $\text{BF}_3$

14.- La autodisociación del cloruro de yodo **ICl** es como sigue:



- KCl
- $\text{SbCl}_5$

15.- La autodisociación del ácido sulfúrico es como sigue:

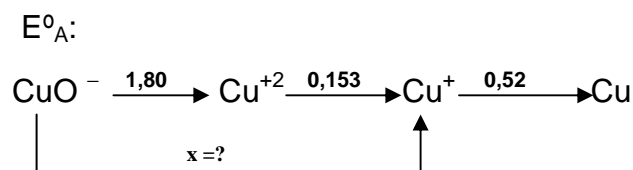


Agua, amoníaco, ácido acético, ácido nítrico y el ión hidroxido son bases en este solvente; ácido perclórico se comporta como ácido.

- Escriba la reacción de neutralización entre el producto de la reacción del amoníaco con el ácido sulfúrico y ácido perclórico con ácido sulfúrico, mostrando las reacciones intermedias.
- Haga lo mismo para la reacción del ion hidróxido con ácido sulfúrico y ácido perclórico con ácido sulfúrico.

### EJERCICIOS 3.3

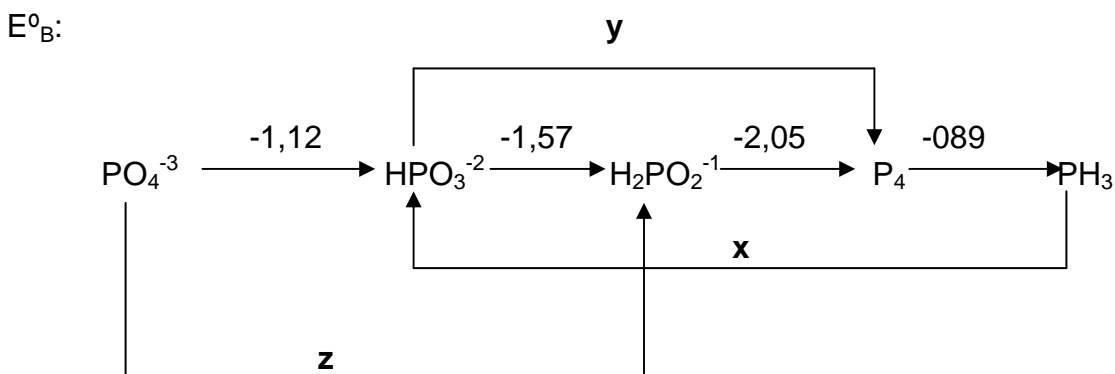
1.- Dado el siguiente diagramas de Latimer.



- Calcule el potencial  $x$
- Indique la especie o especies inestables respecto a la dismutación.
- Escriba la ecuación balanceada que indique la transformación  $\text{CuO}^{-1} \rightarrow \text{Cu}$

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para los ejercicios 1 y 2 se encuentran al final del ejercicio 2)

2.- Dado el siguiente diagrama de Latimer:

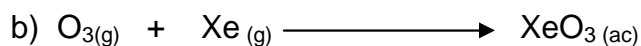
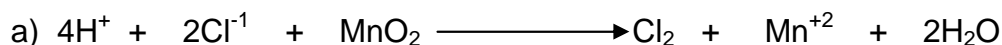


- Calcule los potenciales  $x, y, z$
- Determine la estabilidad de las especies intermediarias.

- c) Escriba las ecuaciones balanceadas donde están involucrados los potenciales **x, y, z**.
- d) Calcule el potencial de reducción de la reacción  $\text{HPO}_3^{-2} \longrightarrow \text{P}_4$ , a pH = 7
- e) Calcule el potencial de reducción de la reacción  $\text{PO}_4^{-3} \longrightarrow \text{PH}_3$  cuando  $[\text{H}^+] = 1$

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 1 y 2 es conveniente tener muy claro como interpretar los diagramas de Latimer . Recuerde que tal como están planteados son reacciones consecutivas y también recordar que los potenciales corresponden a procesos de reducción y que no son aditivos)

3.- Calcule la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones:



(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los comentarios de los ejercicios 3 y 4 , ver el final del ejercicio 4)

4.- Dados los siguientes potenciales de reducción:



Calcule la constante del producto de solubilidad del AgCl.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 3 y 4 conviene tener claro cual es la relación que se puede establecer entre los potenciales redox (que tienen una relación termodinámica) y las constantes de equilibrio que se puedan deducir de las reacciones químicas en las ecuaciones planteadas)

5.- Explique detalladamente:

- a) A pesar de que litio muestra la más alta energía de ionización en su grupo, resulta ser el mejor agente reductor del mismo
- b) La plata es un metal noble, mientras que el potasio es altamente reactivo.
- c) El cobre metálico se recupera de una solución de cobre usando trozos de hierro.
- d) A partir de una solución que contiene los iones  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , se pueden descargar en el cátodo y de manera selectiva estos tres metales.
- e) Se puede obtener cinc, por electrólisis de soluciones acuosas de sus sales sin que ocurra la descomposición del agua.

- f) Las soluciones de permanganato de potasio son inestables, por lo que deben ser usadas inmediatamente después de su preparación y resguardadas de la luz.
- g) Las soluciones de peróxido de hidrógeno no son estables desde el punto de vista cinético
- h) En la reacción de oxidación- reducción del permanganato de potasio con el ácido oxálico, para que la misma se efectúe en medio ácido, se debe acidificar con ácido sulfúrico y no con ácido clorhídrico.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Comentarios para los ejercicios 5 y 6 ver el final del ejercicio 6)

6.- Identifique la especie química de acuerdo a lo indicado.

- a)  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}^+$  mejor agente oxidante.
- b)  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Pb}$  mejor agente reductor
- c)  $\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{-2}$  Agente cuyo poder oxidante aumenta con  $[\text{H}^+]$

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 5 y 6. En estos ejercicios se deben aplicar criterios relacionados con las reacciones redox que están ocurriendo. Igualmente es útil el uso de la Tabla Periódica para organizar la capacidad relativa como oxidante y reductor de los elementos. Para cualquier otra especie, las tablas de potenciales de reducción sirven para verificar la capacidad redox de las media reacciones que están involucradas en los procesos)

7.- Prediga la estabilidad del ion  $[\text{CuCl}_2]^{-1}$  en una solución en la que  $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ .

(Ayuda: considere la reacción,  $2[\text{CuCl}_2]^{-1} \longrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{Cu} + 4\text{Cl}^-$ )

(COMENTARIOS Y AYUDA: Comentarios para los ejercicios 7 al 9 ver el final del ejercicio 9)

8.- La celda alcalina Ni-Cd, tiene un electrodo en el cual el cadmio se oxida a  $\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s})$  y otro en el cual el  $\text{Ni}_2\text{O}_3 (\text{s})$  se reduce a  $\text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{s})$ . Escriba la ecuación química balanceada que describe la celda.

9.- Responda con falso o verdadero.

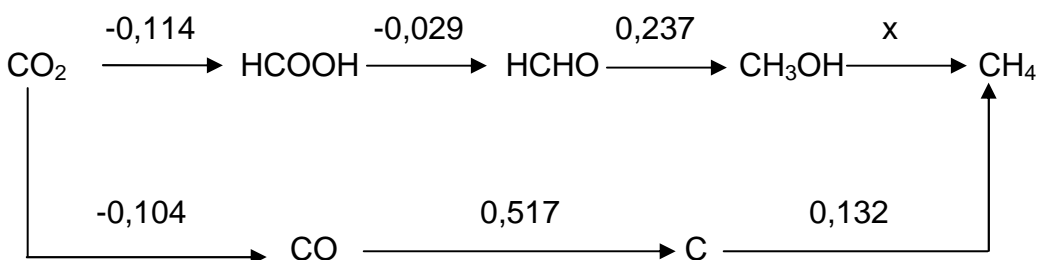
- a) Se puede obtener sodio metálico, reduciendo  $\text{Na}^+$  con peróxido de hidrógeno.
- b) Se puede oxidar  $\text{Co}^{+2}$  a  $\text{Co}^{+3}$  con peróxido de hidrógeno en medio ácido.
- c) Sodio metálico reduce  $\text{Al}^{+3}$  a aluminio metálico.
- d) Desde el punto de vista termodinámico, en agua, litio es menos estable que sodio; pero cinéticamente, litio es más estable.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 7 al 9, utilice las tablas de potenciales de reducción para ubicar las semireacciones que sean necesarias para conseguir las reacciones redox que describan la reacción deseada. Utilice el criterio del valor del potencial de celda y su relación con la espontaneidad de la reacción propuesta.)

## AUTOEVALUACIÓN

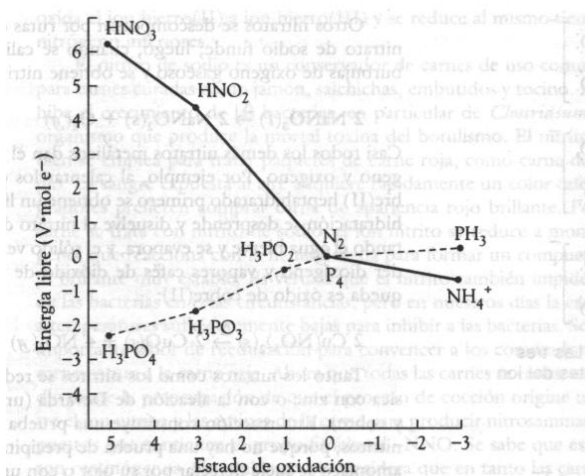
1) Dado el siguiente diagrama de Latimer en solución ácida.

$E^{\circ}_A$ :



- 1.1) Calcule el potencial que corresponde a  $x$
- 1.2) Calcule  $E^{\circ}_A$  para la semireacción,  $C \longrightarrow CH_3OH$
- 1.3) Calcule  $E^{\circ}_B$  para la semireacción,  $C \longrightarrow CH_3OH$
- 1.4) Indique si el carbono es estable respecto al monóxido de carbono y el metano.

2) Dado el siguiente diagrama de Frost para el fósforo y el nitrógeno en solución ácida.



- 2.1) Indique las especies de nitrógeno y fósforo más estables termodinámicamente.
- 2.2) Indique las especies de nitrógeno y fósforo que dismutan.

2.3) De las especies de nitrógeno, ¿Cuál es la mejor oxidante?

2.4) De las especies de fósforo, ¿Cuál es la mejor reductora?

3) Resuelva los siguientes ejercicios.

3.1) Calcule la solubilidad molar del cloruro de magnesio,  $\text{MgCl}_2$  a partir de los siguientes datos termodinámicos para el  $\text{MgCl}_2$

$$U_0 = -2526 \text{ kJ/mol}$$

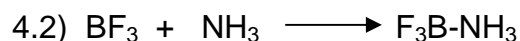
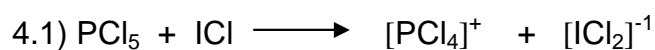
$$\Delta H_{\text{hid}}^0 = -2659 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{reticular}}^0 = -366 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta S_{\text{hid.}}^0 = -480 \text{ J/Kmol}$$

3.2) Para el sulfato de calcio,  $\text{CaSO}_4$ , la entalpía de solución es de  $-17,8 \text{ kJ/mol}$  y la energía reticular es de  $-2653,0 \text{ kJ/mol}$ . La entalpía de hidratación del ión  $\text{Ca}^{+2}$  es de  $-1650,0 \text{ kJ/mol}$ . Calcule la entalpía de hidratación del ión  $[\text{SO}_4]^{-2}$

4) Identifique el ácido y la base en cada una de las siguientes reacciones no acuosas.



# TEMAS 4y5

## 4.1) IDENTIFIQUE LOS ELEMENTOS O COMPUESTOS A, B, C, etc.

1.- Bajo condiciones moderadas de presión y temperatura, el elemento **A** reacciona con el elemento **B** para producir **C** el cual bajo hidrólisis produce **D** y un gas **E**. 0,35 g. del gas **E**, ocupan un volumen de 535 ml. a 25 °C y una atmósfera de presión. **B** reacciona directamente con nitrógeno molecular para producir **F** y también reacciona directamente con sodio metálico e hidrógeno a 150 °C y alta presión para producir **G**. En éter seco **G** reacciona con **LiCl** para producir un precipitado **H** y el compuesto **I**. Por otro lado, la combustión de **A** produce principalmente **J** y **K**; **J** es muy tóxico y **K** en estado sólido sublima; mediante hidrólisis de **K** se produce **L** el cual tiene la propiedad de neutralizar químicamente a **D**.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los comentarios de los ejercicios del 1 al 7, ver el final del ejercicio 7)

2.- Bajo condiciones moderadas de presión y temperatura, los elementos **A** y **B** reaccionan entre sí para producir **C**; **A** reacciona violentamente con agua para producir **D** y un gas **E**. **A** reacciona con cloruro de n-butilo para producir **F**. **D** reacciona con **B** a alta presión y con catalizadores para producir **G**; **B** también reacciona con magnesio metálico y produce **H** el cual bajo subsiguiente hidrólisis regenera **G**. La combustión de **G** produce un gas amarillo ladrillo, **I** que al reaccionar con agua produce **J** que es un ácido fuerte en solución acuosa.

3.-El compuesto **A** tratado con el elemento **B** a altas temperaturas, produce el metal de transición **C** y un gas **E**; **C** reacciona directamente con cloro para producir una sal soluble **F** que bajo hidrólisis produce una solución ácida. **E** reacciona con el agua para producir **G**.

4.- En medio fuertemente alcalino **OF<sub>2</sub>** desprende un gas **A** el cual reacciona con el elemento **B** para producir un sólido cristalino **C** que sublima a 360°C y una atmósfera de presión; en ebullición y medio alcalino **B** produce un gas **E** y en atmósfera de cloro **B** produce **F**. Hidrólisis de **F** produce **G**. **F** reacciona con **A** para producir **H**; **H** reacciona con el ioduro de etilmagnesio y produce un compuesto organofosforado, **I**, de fórmula **C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>OP**. El compuesto **F** también reacciona con el ioduro de etilmagnesio y produce **J**, cuya fórmula es **C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>P**.

5.- La combustión del elemento **A** en exceso de oxígeno produce un sólido blanco cristalino **B**. **A** reacciona con cloro produciendo una mezcla de dos haluros **C** y

**D.** Hidrólisis de **C** produce un ácido poliprótico **E**; **C** reacciona con amoníaco y produce **F** y también reacciona con oxígeno para producir **G**. Tratamiento de **G** con bromuro de etilmagnesio produce **H**. Haciendo reaccionar **D** con  $\text{CaF}_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  produce **I**. Acido malónico reacciona con **B** para producir un gas **J** de peso molecular 68. **J** tratado con HCl acuoso produce el dihaluro de acilo **K**.

6.- Una de las formas de obtener el gas **A** es a partir de la oxidación de **B**. **A** reacciona con cloro para producir **C** y con  $\text{CH}_3\text{I}$  para producir **D** y **E**. **E** es un sólido insoluble en agua, reacciona con fluor para producir **F**, también reacciona con ácido piro sulfúrico para desprender un gas **G**. **G** reacciona con trimetilamina y produce un aducto **H**. La oxidación catalítica de **G** produce **I**; hidrólisis de **I** produce **J**. disolviendo **I** en ácido sulfúrico al 98% en peso produce **K**.

7.- El compuesto **A** es un sólido blanco, soluble en agua y que arde sin dejar residuo. Calentamiento suave de este compuesto con hidróxido sódico diluido origina un gas **B** y una solución **C**; **B** vuelve azul al tornasol; **C** no da precipitado al ser tratado con agua de barita en medio ácido. Al hervir **C** vigorosamente con NaOH concentrado y posterior tratamiento con agua de barita acidificada, se produce un precipitado blanco. Si se acidifica **D** y se trata con  $\text{AgNO}_3$  se produce un precipitado negro **E**. Tratamiento de **D** con  $\text{KIO}_3$  produce una solución **F** y un gas inerte, no comburente y diamagnético **G**. Al tratar **F** con  $\text{AgNO}_3$  en medio ácido se forma un precipitado amarillo **H**.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 1 al 7, lo mas conveniente es dibujar un diagrama o esquema que represente la serie de reacciones químicas o los cambios observados de manera que Ud. logre visualizar el proceso global y pueda detectar algunas claves que le permitan descifrar algunas de las reacciones o cambios propuestos. En este tipo de ejercicio, no siempre es obvio tratar de descifrar el sistema siguiendo el orden como están planteadas las reacciones. Una estrategia es irse planteando posibles alternativas de solución cuando se le presenten algunas claves mas obvias y siempre devolverse para corregir alternativas planteadas anteriormente que resultan incoherentes con evidencia que aparece mas adelante. Así podrá ir construyendo la posible solución. Suerte!)

#### **4.2 SINTETICE CADA ELEMENTO O COMPUESTO A PARTIR DE LO INDICADO, USE CUALQUIER REACTIVO ORGANICO O INORGANICO NECESARIO.**

- 1.- Aluminio a partir de la bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- 2.- Cloruro de tionilo,  $\text{SOCl}_2$ , a partir del azufre.
- 3.- Acetileno,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , a partir del calcio y del carbono
- 4.- Urea,  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ , a partir del carbono, aire y agua
- 5.- Acido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a partir del azufre
- 6.- Tetrafluoruro de azufre,  $\text{SF}_4$ , a partir del azufre.
- 7.-  $\text{F}_4\text{S}=\text{CH}_2$  a partir del  $\text{SCl}_2$
- 8.- Borazole,  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  a partir del boro.
- 9.-  $\text{XeOF}_4$  a partir del xenón
- 10.-  $\text{F}_3\text{ClO}$  a partir del cloro.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los procesos de síntesis hay que tratar de predecir, quizás por analogía, lo que puede ocurrir en la reacción propuesta, lo que quiere decir que en muchos casos va a ser necesario consultar libros mas avanzados donde se discutan los procedimientos de síntesis de moléculas inorgánicas.)

### 4.3 COMPLETE LAS SIGUIENTES REACCIONES.

- 1.-  $\text{CF}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- 2.-  $\text{SF}_5\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow$
- 3.-  $\text{Li} + \text{N}_2 \longrightarrow$
- 4.-  $\text{OF}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$
- 5.-  $\text{PCl}_3 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} \longrightarrow$
- 6.-  $\text{P}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow$
- 7.-  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- 8.-  $\text{ClF} + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
- 9.-  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + (\text{CN})_2 \longrightarrow$
- 10.-  $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2 + \text{P}_2\text{O}_5 \longrightarrow$

(COMENTARIOS Y AYUDA: En este ejercicio se conocen los reaccionantes de la reacción química propuesta. La predicción de los productos se puede hacer por analogía y en caso de no reconocer alguna reacción similar, será necesario consultar libros avanzados de química inorgánica donde se discutan estas reacciones)

### 4.4 IDENTIFIQUE EL ELEMENTO DE ACUERDO A LAS CARACTERISTICAS DADAS.

- 1.- Forma un cloruro iónico, de fórmula,  $\text{ECl}_2$  ( E = elemento)

Sodio, Magnesio, Azufre.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para los ejercicios del 1 al 10, ver el final del ejercicio 10)

- 2.- Forma un óxido básico.

Carbono, Calcio, Fósforo.

- 3.- Forma un cloruro de alto punto de ebullición.

Magnesio, Silicio, Fósforo.

- 4.- Forma un óxido anfóterico

Vanadio, Cloro, Sodio.

- 5.- Forma un óxido ácido.

Litio, Calcio, Fósforo.

- 6.- Elemento que reacciona con agua fría para producir hidrógeno.

Potasio, Silicio, Cloro.

7.- Forma un cloruro de naturaleza covalente.

Magnesio, Silicio, Bario

8.- Es un gas no reactivo.

Fósforo, Cloro, Argón

9.- Forma un compuesto líquido con hidrógeno de fórmula  $H_2E$ .

Sodio, Oxígeno, Cloro

10.- Las sales de este elemento no pueden ser almacenadas en recipientes de vidrio.

Bario, Fluor, Cloro.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios del 1 al 10 hay que analizar la característica propuesta y de los tres elementos presentados escoger el que mejor se adapta a la propuesta. En todos los casos el uso de la Tabla Periódica es muy recomendable para verificar la coherencia de la respuesta ofrecida.)

#### 4.5 EXPLIQUE LAS SIGUIENTES OBSERVACIONES.

1.- En condiciones normales los óxidos de los metales son sólidos y los de los no metales suelen ser gases

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para los ejercicios 1 al 10 se encuentran al final del ejercicio 10)

2.- El flúor se guarda en recipientes metálicos a pesar que oxida a todos los metales.

3.- Boro y carbono producen hidruros poliméricos, pero oxígeno y nitrógeno no los producen.

4.- Los hidruros de los grupos IA y IIA son fuertes agentes reductores.

5.- Los productos de combustión del litio, sodio y potasio son  $Li_2O$ ,  $Na_2O_2$  y  $KO_2$

6.- El oro sólo se disuelve en agua regia, (mezcla de  $HNO_3$  y  $HCl$ ).

7.- Tantalio y platino son metales resistentes a la corrosión

8.- El carbono produce sólo monocarbonatos, pero el silicio produce una cantidad gigantesca de silicatos poliméricos.

9.- Los nitruros de azufre tienden a ser termodinámicamente inestables, pero los de silicio y fósforo son particularmente estables.

10.- Los compuestos que contienen iones  $(\text{SO}_4)^{-2}$  y  $(\text{PO}_4)^{-3}$  son muy comunes, pero los que contienen el ion  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  son bastantes raros.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios del 1 al 10 se plantean varias reacciones o comportamientos químicos de diferentes sustancias. El uso de la Tabla Periódica puede ser útil para algunos casos. Si la reacción no es muy obvia, será necesario consultar libros avanzados de química inorgánica donde aparezcan estas reacciones o análogas.)

#### 4.6 ESCRIBIR Y AJUSTAR LAS SIGUIENTES REACCIONES

1.- Oxidación de metano con vapor de agua con producción de monóxido de carbono.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para los ejercicios 1 al 10 se encuentran al final del ejercicio 10)

2.- Descomposición térmica del nitrato sódico para formar el correspondiente nitrito y oxígeno.

3.- Disolución de bromuro de plata en tiosulfato sódico acuoso.

4.- Combustión de sulfuro de hidrógeno en aire con obtención de dióxido de azufre.

5.- Precipitación de carbonato de bario por burbujeo de anhídrido carbónico en disolución saturada de hidróxido de bario.

6.- Reducción de óxido férrico con monóxido de carbono para obtener hierro.

7.- Disolución de hidróxido de aluminio en medio ácido y en medio básico.

8.- Disolución de estaño en disolución acuosa de ácido clorhídrico diluido.

9.- Descomposición térmica de dicromato amónico para formar nitrógeno y óxido de cromo (III).

10.- Deshidratación térmica del hidróxido férrico.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios del 1 al 10 se plantean varias reacciones o comportamientos químicos de diferentes sustancias. Es necesario primero descifrar el escrito y tratar de ponerlo en forma de una reacción química. Analice la posibilidad que la reacción planteada sea de óxido- reducción. El uso de la Tabla

Periódica puede ser útil para algunos casos. Si la reacción no es muy obvia, será necesario consultar libros avanzados de química inorgánica donde aparezcan estas reacciones o análogas.)

#### 4.7 PREDIGA LOS PRODUCTOS DE LAS SIGUIENTES REACCIONES.

1- Se le agrega ácido nítrico a una solución diluida de borax.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Los comentarios para los ejercicios 1 al 20 se encuentran al final del ejercicio 20)

2- Se mezclan sulfuro de hidrógeno y trifluoruro de boro en fase gaseosa.

3- Se le agrega **BF<sub>3</sub>** a una solución de carbonato de sodio.

4- **Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>** se calienta en agua.

5- Se le agrega borohidruro de sodio a ácido sulfúrico diluido.

6- **B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** se quema en exceso de oxígeno.

7- Se agrega **AlN** a una solución caliente de **KOH**

8- **SiC** se hierve con **HCl** diluido.

9- **NaNH<sub>2</sub>** se agrega a una solución de **CS<sub>2</sub>** en éter.

10- Se mezclan soluciones de carbonato de sodio y sulfato férrico.

11- Hierro finamente dividido se calienta con **CO** en un autoclave.

12- Se disuelve perclorato mercurioso en **HCN** líquido.

13- Azufre elemental se calienta con una solución de **KCN**

14- Se disuelve estaño en solución de **KOH**.

15- **SnS<sub>2</sub>** se trata con una solución altamente básica de **NaHS**.

16- **PbO<sub>2</sub>** y **Pb** se agregan a una solución de ácido sulfúrico.

17- **SiC** se trata con cloro gaseoso.

18- **GeS** se hierve en **HCl** diluido

19- **GaN** se trata con agua.

20- Se burbujea cloro gaseoso a una solución de **SnBr<sub>4</sub>**.

(COMENTARIOS Y AYUDA: En los ejercicios del 1 al 20 se plantean varias reacciones o comportamientos químicos de diferentes sustancias. Es necesario primero descifrar el escrito y tratar de ponerlo en forma de una reacción química. Analice la posibilidad que la reacción planteada sea de óxido- reducción. El uso de la Tabla Periódica puede ser útil para algunos casos. Si la reacción no es muy obvia, será necesario consultar libros avanzados de química inorgánica donde aparezcan estas reacciones o análogas.)

#### 4.8 SELECCIONE EL ELEMENTO O ELEMENTOS DE LA TABLA PERIODICA MOSTRADA A CONTINUACION QUE CORRESPONDA A LA PREGUNTA

						H	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

- 1- Aparecen en su forma elemental como moléculas gaseosas diméricas.
- 2- Los óxidos tienen un punto de fusión muy alto y un mol de oxígeno se combina con un mol del elemento.
- 3- Forman óxidos gaseosos y ácidos.
- 4- No metales con altos puntos de fusión y ebullición.
- 5- Forman hidruros iónicos.
- 6- Forman hidruros ácidos en agua.
- 7- Forman cristales moleculares a temperatura ambiente.
- 8- Forman óxidos refractorios.
- 9- Forman hidruros covalentes
- 10-Sólido presente en tres formas alotrópicas
- 11- Gas presente en dos formas alotrópicas.
- 12-Químicamente inertes
- 13-Reaccionan violentamente con el agua.
- 14-Forman redes covalentes tridimensionales
- 15-Es el más electronegativo
- 16-Tiene la mayor energía de ionización
- 17-Es el de mayor tamaño
- 18-Es el más liviano
- 19-Reaccionan directamente con el nitrógeno molecular para producir nitruros.
- 20-Forman con el cloro, moléculas electrodeficientes.
- 21-Forman con el hidrógeno enlaces tricentrados.
- 22-Forman los llamados gases de invernadero.
- 23-Están presentes en los fertilizantes.
- 24-Son gases monoatómicos
- 25-Una de las formas alotrópicas está constituida de cuatro átomos y de forma tetraédrica.

(COMENTARIOS Y AYUDA: Para los ejercicios 1 al 25, se utiliza la porción de la Tabla Periódica ofrecida arriba. Analice con cuidado la frase presentada y decida cual o cuales elementos se adhieren correctamente a la propuesta. Utilice como guía las propiedades periódicas de la tabla y en que dirección están cambiando cuando estas sean relevantes. También la secuencia de reactividad química en la tabla le va ser útil en aquellas preguntas que relacionan el comportamiento químico de los elementos).

## AUTOEVALUACIÓN

1) Identifique las especies M, N, P, etc.

El elemento metálico **M** (grupo 13) reacciona con **N** y produce el compuesto **P**. Hidrólisis de **P** produce **Q** y un gas **R** de peso molecular 16 g/mol. 7,8 g de **Q** reaccionan completamente con 10,6 g de ácido clorhídrico y producen la sal **S**. La combustión de **M** produce **G** de fórmula  $M_2O_3$ .