

**PROBLEMAS DE LA ASIGNATURA:**

**ENLACE QUÍMICO Y ESTRUCTURA DE LA MATERIA**

**ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA**

**1º CURSO. LICENCIATURA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
CURSO 2006/2007**

**PROFESOR RESPONSABLE:**

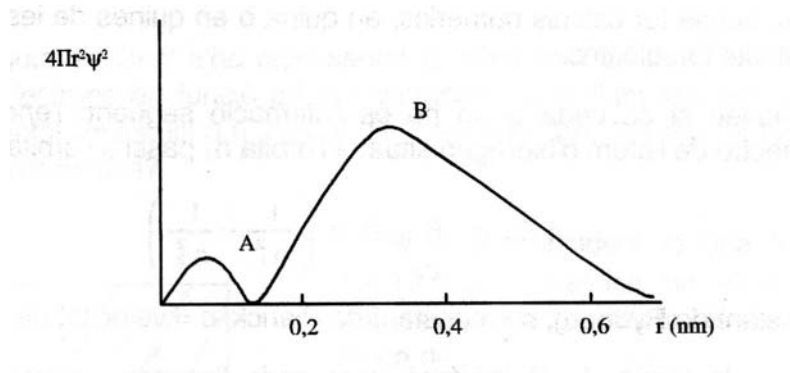
- **Dr. Luis Sánchez Granados**

## Problemas Tema 1: Estructura electrónica de los átomos

- 1.1 Determinar los subniveles existentes en el nivel cuántico principal  $n = 4$ . Determinar, asimismo, todos los estados electrónicos distintos de este nivel.
- 1.2 ¿Cuál es la función de onda definida por los números cuánticos:  $2, 1, -1$  ;  $4, 3, 2$  ? *R:  $2p_{-1}$  y  $4f_2$*
- 1.3 ¿Cuál es la relación de energías del estado fundamental de los iones  $\text{He}^+$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ? *R:  $0.25$*
- 1.4 La energía del estado fundamental del hidrógeno es de aproximadamente  $-13.6 \text{ eV}$  ¿Cuál es la diferencia de energías entre el nivel  $n = 10$  y el fundamental? *R:  $13.46 \text{ eV}$*
- 1.5 ¿Cuántas líneas espectrales se esperaría detectar en un espectroscopio para el átomo de hidrógeno si el nivel electrónico inicial es  $n = 2$  y el final es  $n = 7$ ? *R:  $15$*
- 1.6 ¿Cuáles de los siguientes orbitales están permitidos en el átomo de hidrógeno con fundamento en la mecánica ondulatoria? Orbitales:  $7s$ ,  $6f$ ,  $2d$ ,  $5p$ ,  $5h$ ,  $6d$ . *R:  $2d$  y  $5h$  no están permitidos*
- 1.7 ¿Cuáles son los valores adecuados de los números cuánticos para los orbitales  $4s$ ,  $6p$ ,  $5f$  y  $3d$ ?
- 1.8 ¿Qué orbitales describen las siguientes combinaciones de números cuánticos? ¿Son todas ellas soluciones permitidas de la ecuación de Schrödinger?

$n$	$l$	$m$
5	3	-3
3	2	0
4	4	2
2	1	-1
1	0	$-\frac{1}{2}$

- 1.9 La línea roja brillante en el espectro de emisión del hidrógeno se asigna a la transición electrónica entre el nivel energético  $n = 3$  y  $n = 6$ , y se corresponde con una energía de  $1.14 \text{ eV}$ . Calcular la primera energía de ionización del hidrógeno. *R:  $13.6 \text{ eV}$*
- 1.10 ¿Cuál es la capacidad electrónica máxima del quinto nivel cuántico,  $n = 5$ ?
- 1.11 Observando la siguiente gráfica de distribución de probabilidad de densidad radial, responder: ¿Cuántos nodos existen? ¿Qué tipo de orbital participa? ¿Qué tipo de orbital sería si existiera un nodo más?



- 1.12 Escriba un conjunto de números cuánticos para cada uno de los electrones del átomo N, con  $Z_N = 7$ .
- 1.13 ¿Pueden existir en un mismo átomo electrones con números cuánticos:  $(2, 1, -1, \frac{1}{2})$ ;  $(2, 1, 0, -\frac{1}{2})$ ;  $(2, 1, -1, \frac{1}{2})$ ;  $(2, 1, 0, \frac{1}{2})$ ? Indicar el nivel de energía y el orbital al que pertenecen los dos primeros electrones.
- 1.14 ¿Qué se entiende por la estructura electrónica fundamental de un átomo? La estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4p^1$ , ¿es fundamental? R: No
- 1.15 Justificar el número de electrones que pueden estar presentes, como máximo, en un orbital f.
- 1.16 Un electrón salta desde un orbital más externo a otro más interno entre los que existe una diferencia de energía de  $1.5 \cdot 10^{-15}$  julios. ¿Cuál es la frecuencia de la radiación emitida? Dato:  $h = 6.624 \cdot 10^{-34}$  J·s.  
R:  $2.26 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$
- 1.17 Calcular la longitud de onda (nm) del fotón emitido por un átomo de hidrógeno cuando su electrón cae desde el nivel  $n = 4$  al  $n = 2$  (línea de la serie Balmer). Datos:  $h = 6.624 \cdot 10^{-34}$  J·s;  $R_H = -21.78 \cdot 10^{-19}$  J ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .  
R: 486 nm

## Problemas Tema 2: Átomos polielectrónicos

- 2.1 Para los átomos polielectrónicos, ¿cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas?:
- Los orbitales 3s y 3p tienen la misma energía;
  - Los 2p y 3p tienen igual forma
  - El orbital 3p tiene mayor tamaño que 2p
  - El 2p no tiene planos nodales
  - Hay tres orientaciones para los orbitales 2p que están degeneradas
- 2.2 Explicar el mayor aumento de carga nuclear para un electrón 2p al pasar del B al C en comparación con el correspondiente a un electrón 2s al pasar del Li al Be. Calcular las  $Z_{\text{ef}}$  y  $\Delta Z_{\text{ef}}$  correspondientes.  
Datos:  $\sigma_{2p}(\text{B}) = 2.58$ ;  $\sigma_{2p}(\text{C}) = 2.86$ ;  $\sigma_{2s}(\text{Li}) = 1.72$ ;  $\sigma_{2s}(\text{Be}) = 2.09$ .  
R:  $\Delta Z_{\text{ef}} = 0.72$  y  $0.63$  respectivamente
- 2.3 Escribir la configuración electrónica en el estado fundamental del elemento germanio.
- 2.4 ¿Cuál es la configuración electrónica más probable del Mo?  $[\text{Kr}]5s^2 4d^4$  ó  $[\text{Kr}]5s^1 4d^5$ .
- 2.5 Escribir la configuración electrónica en el estado fundamental de los átomos o iones siguientes: Ne,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ . ¿Qué especies son isoelectrónicas? R: Ne,  $\text{Na}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  son isoelectrónicas
- 2.6 ¿Cuántos electrones desapareados hay en el estado fundamental de cada una de las siguientes especies químicas?:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{Ca}^+$ , P, B,  $\text{Na}^-$  y  $\text{Sn}^{2+}$ .

- 2.7 ¿Cuál es la configuración electrónica general de los elementos halógenos?
- 2.8 Indicar el nombre, los valores y el significado de los números cuánticos.
- 2.9 El cinc tiene el número atómico 30. Indicar: a) Su estructura electrónica, b) Los números cuánticos que corresponden a su electrón diferenciador.
- 2.10 Razonar cuál de los iones que se indican tiene mayor radio iónico:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Números atómicos  $\text{Na} = 11$ ,  $\text{Al} = 13$ .  
*R: el  $\text{Na}^+$*
- 2.11 Los elementos de transición Cu, Ag y Au presentan iones con carga 1+, siendo sus números atómicos 29, 47 y 79 respectivamente, ¿cuál es la razón?
- 2.12 El elemento  $Z = 118$  aún no se ha sintetizado. Indicar, razonando la respuesta, cuál será la fórmula de su óxido.
- 2.13 ¿Por qué en un grupo de la tabla periódica el radio atómico aumenta de forma regular al aumentar el número atómico?
- 2.14 A tres elementos A, B y C le corresponden los números atómicos 12, 17 y 55 respectivamente. Indicar: a) sus estructuras electrónicas, b) grupo y período al que pertenecen, c) cuáles son metales u cuáles no metales, d) cuál tiene mayor afinidad electrónica, e) cuál tiene menor potencial de ionización.
- 2.15 Utilizando las reglas de Slater, calcular la carga nuclear efectiva para un electrón: a) 3s del cloro, b) 3d del hierro, y c) 4s del calcio.  
*R: 6.1, 6.25 y 2.85 respectivamente.*
- 2.16 Explicar para el elemento de número atómico 89 y número másico 227 los siguientes apartados: a) Composición del núcleo, b) su estructura electrónica, c) tipos de iones que puede producir y carácter oxi-reductor de este elemento, d) números cuánticos del electrón diferenciador del elemento, e) números cuánticos del electrón más exterior.

### Problemas Tema 3: Estructura molecular

- 3.1 Si la distancia C-C en el etileno es de 134 pm y la correspondiente al acetileno es de 120 pm. Discutir la estabilidad relativa de los orbitales  $\pi(\text{C-C})$  y  $\pi^*(\text{C-C})$  de estas moléculas. Dibujar los diagramas de energía de orbitales moleculares del enlace C-C.
- 3.2 ¿Cuál es el efecto sobre la distancia del enlace C-C, O-O, F-F cuando se ioniza un electrón del nivel HOMO de las moléculas  $\text{C}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ?  
*R: aumenta C-C, disminuye O-O, F-F*
- 3.3 ¿Por qué la primera energía de ionización de la molécula de  $\text{O}_2$  es más pequeña que la del átomo de oxígeno?
- 3.4 Describir el diagrama de energía de orbitales moleculares del CO.
- 3.5 a) Escribir la configuración electrónica en el estado fundamental de las siguientes especies:  $\text{BeH}$ ,  $\text{BeH}^+$ . b) ¿Por qué la ionización del  $\text{BeH}$  a  $\text{BeH}^+$  hace variar muy poco la distancia Be-H?. c) ¿Por

qué la excitación de un electrón del nivel  $1\sigma$  al  $2\sigma$  en la molécula BeH provoca un aumento considerable de la distancia de enlace Be-H?

3.6 El catión  $(C_2H_4)^+$  se supone generado por eliminación de un electrón de los orbitales tipo  $\pi(CC)$ .

¿Cómo será la distancia CC en este catión respecto de la molécula neutra? *R: más larga*

3.7 En la siguiente tabla se da la distancia de enlace S-S calculadas en varias especies derivadas de la molécula  $S_2$ . Razonar la ordenación de estas especies según su distancia SS de menor a mayor.

	$S_2^{2+}$	$S_2^+$	$S_2$	$S_2^-$	$S_2^{2-}$
d (pm)	172	179	188	200	220

3.8 Los halógenos forman compuestos entre sí. Uno de estos compuestos "interhalógenos" es el monocloruro de yodo, ICl. ¿Cuál es la configuración electrónica del estado fundamental?

3.9 ¿Cuáles son las diferencias más importantes entre un enlace sigma y un enlace pi?

3.10 Indicar la estructura electrónica de las moléculas  $N_2$  y NO según la teoría de orbitales moleculares. ¿Cuál es el orden de enlace en cada caso? ¿Se refuerza o debilita el enlace si la molécula de NO se ioniza perdiendo un electrón?

3.11 ¿Es estable la molécula del  $Ne_2$ ? *R: No*

3.12 ¿Por qué el nitrógeno es diamagnético y el oxígeno paramagnético?

### Problemas Tema 4: Sólidos Iónicos

4.1 ¿Cuántos pares de iones existen en las celdas unidad de las estructuras cristalinas siguientes: cloruro de cesio, cloruro de sodio y esfalerita? ¿Cuáles son los números de coordinación de cada ión en las anteriores estructuras?

4.2 Calcular la energía reticular del  $CaCl_2$  a partir de los datos siguientes:  $\Delta H_f^\circ = -796$  kJ/mol;  $\Delta H_s^\circ = 178$  kJ/mol;  $\Delta H_D^\circ = 244$  kJ/mol;  $\Delta H_f^\circ(1^a) = 590$  kJ/mol;  $\Delta H_f^\circ(2^a) = 1146$  kJ/mol;  $\Delta H_A^\circ = -349$  kJ/mol.

*R: 2256 KJ/mol*

4.3 Calcular la entalpia reticular del  $KNO_3$ . Datos:  $r(K^+) = 1.38$  Å;  $r(NO_3^-) = 1.89$  Å;  $d^* = 0.345$  Å;  $K = 1.21$  MJ·Å/mol.

*R: 662 kJ/mol*

4.4 Ordenar la energía reticular de los siguientes sólidos, todos ellos con una estructura sal gema: MgO, NaCl, LiF. Razonar la respuesta.

*R: MgO > LiF > NaCl*

4.5 Calcular la componente coulombiana de la energía reticular del CsCl. Datos:  $d_{CA} = 365$  pm;  $A = 1.763$ ;  $N = 6.022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>;  $e = 0.1602 \cdot 10^{-18}$  C;  $4\pi\epsilon_0 = 1.112 \cdot 10^{-10}$  C<sup>2</sup>N<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>.

*R = 671 kJ/mol*

4.6 Calcular la energía reticular del KCl(s) a partir de los datos siguientes:  $\Delta H_f^\circ = -438$  kJ/mol;  $\Delta H_s^\circ = 89$  kJ/mol;  $\Delta H_D^\circ = 244$  kJ/mol;  $\Delta H_f^\circ = 425$  kJ/mol;  $\Delta H_A^\circ = -355$  kJ/mol.

*R: 719 KJ/mol*

4.7 Explicar razonadamente la disminución de la dureza en los siguientes compuestos:

Compuesto	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Dureza	9.0	6.5	4.5	3.5	3.3

4.8 Explicar razonadamente la disminución de los puntos de fusión de los siguientes compuestos:

Compuesto	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Distancias interiónicas (Å)	2.31	2.64	2.90	3.11
Puntos de fusión (°C)	988	801	740	660

4.9 Determinar el tipo de red en que cristalizan los bromuros y yoduros de potasio, rubidio y cesio.

Datos:  $r(\text{Br}^-) = 1.95 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{I}^-) = 2.16 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{K}^+) = 1.33 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Rb}^+) = 1.48 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Cs}^+) = 1.69 \text{ \AA}$ ;

4.10 ¿Cuál de los siguientes compuestos es más soluble en agua?: CsI, CaO.

4.11 Los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  se pueden combinar con los cationes  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Rb}^+$  para formar compuestos iónicos de fórmula AB. ¿Cuál de ellos tendrá mayor punto de fusión y cuál el menor?

¿Cuál tendrá mayor grado de enlace covalente?

4.12 Para los elementos O ( $Z = 8$ ) y Ca ( $Z = 20$ )

a) ¿Qué compuesto se formará entre ellos?

b) Escribir el ciclo de Born-Haber

## CARGA NUCLEAR EFECTIVA. EFECTO DE PANTALLA (Reglas de Slater)

Los electrones de los átomos experimentan una atracción electrostática por parte del núcleo inferior a la que cabría esperar según su carga nuclear. Todo ocurre como si el efecto que sufre un electrón fuera originado por una carga nuclear efectiva menor que la carga nuclear real.

La carga nuclear efectiva se puede calcular restando a la carga nuclear real el efecto de apantallamiento de los electrones internos:

$$Z_{ef} = Z - S$$

Para calcular el efecto de pantalla, *S*, **Slater** propuso un conjunto de reglas empíricas, las cuales se exponen a continuación:

1. La configuración electrónica de un elemento se escribe clasificando los electrones en grupos. Cada orbital forma un grupo, excepto los orbitales *s* y *p*, de cada nivel, que constituyen un grupo único. El orden de los grupos es: **1s, (2s,2p), (3s,3p), 3d, (4s, 4p), 4d, 4f, (5s,5p), etc.**
2. Los electrones situados en grupos más externos que el **electrón considerado** no ejercen ningún efecto de pantalla.
3. Si el electrón considerado se encuentra en un grupo (*ns, np*):
  - i) Cada uno de los electrones restantes del grupo contribuyen con 0,35 unidades al apantallamiento del electrón.
  - ii) Todos los electrones en una capa *n-1*, contribuyen con 0,85 unidades al apantallamiento del electrón.
  - iii) Todos los electrones en una capa *n-2* o inferior, contribuyen con 1.0 unidades al apantallamiento del electrón.
4. Si el electrón considerado es *d* o *f*:
  - i) Cada uno de los electrones restantes del grupo contribuyen con 0,35 unidades al apantallamiento del electrón.
  - j) Se considera 1.0 unidades de apantallamiento por cada electrón de los grupos inferiores.