

NOM i COGNOMS DNI

Poseu el nom (en MAJÚSCULES) i el vostre DNI.

- Només es corregirà el que estigui escrit **en bolígraf**.
- **Cal raonar** breument totes les respostes.
- La part no recuperable (**NR**) està marcada al llarg de l'examen i té un pes del **30%** (27 punts sobre 90)

Nota important: La còpia, trànsit d'informació, la tinença d'un mòbil o aparell similar (smartphone, tauleta, audífon,...), etc. durant la prova comportarà suspendre l'examen, sense perjudici d'estendre la penalització més enllà, d'acord amb els articles de la *Normativa sobre Organització, Desenvolupament i Avaluació dels Estudis de Grau de la Facultat de Ciències* i de la *Normativa Reguladora dels Processos d'Avaluació i Qualificació dels Estudiants* de la Universitat de Girona.

$$m_e = 9.10939 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1} \quad h = 6.626\,07 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad e = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C},$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ part mol}^{-1}, \quad \epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

1 – (7 NR) La freqüència llindar pel cesi és de $5.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Indiqueu de forma **raonada** si les següents radiacions **donarien lloc o no** a efecte fotoelèctric:

- 600 nm
- 3000 cm^{-1}
- 2.2 eV

- $5.0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$
- $9.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$
- $5.3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

Les dues primeres radiacions no donarien pas lloc a l'efecte fotoelèctric però el primer sí

2 – (5 punts) En l'espectre de l'àtom d'hidrogen es poden identificar quatre línies molt clares, una de violeta, una de blava, una de verda i una de vermella. Sabent que es tracta de la sèrie de Balmer, és a dir, a on $n_f = 2$, justifiqueu si la sèrie de Paschen ($n_f = 3$) **es trobarà a la regió de l'espectre** de l'ultraviolat o de l'infraroig.

Raigs gamma	Raigs X	UV	Infraroigs	Microones	Ones de ràdio
<1 nm	100 nm		<1 mm	1 m	Milers de metres
Llum visible					

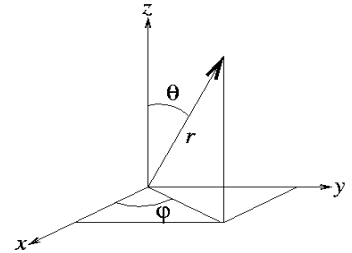
Les senyals donaran a freqüències més baixes (longituds d'on més altes), i per tant cap al IR.

3 – (10 NR + 10 punts) Les parts radials i angulars de la funció d'ona que descriu un estat determinat de l'àtom d'hidrogen de nombre quàntic principal igual a 2 són les següents:

$$R(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\frac{1}{2}\rho} \text{ on } \rho = \frac{Z}{n a_0} r \text{ i } Y(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$$

Respon raonadament a les qüestions següents:

- Construïu** la funció d'ona total i **plantegeu** el càlcul necessari per comprovar que està normalitzada.
- Determineu** la posició, si s'escau, dels seus nodes radials.
- Construïu** la funció de distribució radial
- Analitzeu** la part angular de la funció per determinar-ne els **nodes angulars**, i feu una **representació gràfica** de la forma d'aquest orbital.
- En base als resultats que heu obtingut, raoneu si aquest orbital és una de les **solucions** vàlides per l'àtom d'hidrogen o no.



Sistema de coordenades polars esfèriques

$$(a) \psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{4a_0}} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi(r, \theta, \varphi) \psi(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1$$

(b) $R(r)=0$ d'on $r=4a_0$, per tant 1 node radial.

$$(c) D(r) = R(r)^2 r^2 = \frac{1}{8} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \left(2 - \frac{r}{2a_0} \right)^2 e^{-\frac{r}{2a_0}} r^2$$

(d) 1 Node, pla yz, es tracta d'un orbital tipus p_x

(e) 1 node angular i 1 node radial implica $n \geq 3$, però l'enunciat diu $n=2$. per tant, no és una solució vàlida

4 – (10 punts) Considera les següents possibles configuracions electròniques per l'àtom de Titani ($Z=22$):

- i) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$
- ii) $[\text{Ar}] 4s^1 3d^3$
- iii) $[\text{Ar}] 4s^0 3d^4$

- a) Feu servir les regles de Slater per **justificar** quina de les tres alternatives és la més favorable energèticament.
- b) En base als vostres càlculs (i sense necessitat de fer-ne cap més), quina seria la **configuració electrònica** esperable pel catió Ti^+ ?

Dades: $E_i = -13.6 \left(\frac{Z_i^*}{n_i^*} \right)^2 eV$ a on

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4	4.2

(a) Com que les diferents alternatives difereixen tant en el nombre d'electrons 3d com 4s, cal avaluar-ne l'energia de tots dos tipus en cada cas.

- i) $E_{3d} = -20.13 \text{ eV}$; $E_{4s} = -9.55 \text{ eV}$
- ii) $E_{3d} = -16.45 \text{ eV}$; $E_{4s} = -13.15 \text{ eV}$
- iii) $E_{3d} = -13.15 \text{ eV}$

Per decidir quina de les 3 opcions és més favorable cal tenir en compte l'energia de l'àtom tenint en compte tots els electrons

- i) $2xE_{3d} + 2xE_{4s} = -59.96 \text{ eV}$
- ii) $3xE_{3d} + 1xE_{4s} = -56.33 \text{ eV}$
- iii) $4xE_{3d} + 0xE_{4s} = -52.6 \text{ eV}$

Veiem que la primera configuració és la més estable per què presenta una energia més negativa

(b) Veiem que a la configuració i) l'electró de menys energia és el 4s, per tant serà més fàcil d'arrencar. Així, la configuració del catió seria $[\text{Ar}] 4s^1 3d^2$

5 – (18 punts) Quan es combinen sofre i oxigen pot formar diferents òxids i oxoàcids. L'òxid de sofre (**SO**), és un compost inestable que reacciona amb aigua per formar l'anió hiposulfit (**SO₂²⁻**). Un altre dels compostos de sofre és el **SO₂**, que en medi aquós i amb les condicions adequades pot donar lloc a ions sulfit (**SO₃²⁻**). Aquest **SO₂** en contacte amb **O₂** es pot convertir en **SO₃** (tot i que la reacció és molt lenta). Finalment, el **SO₃** es pot continuar oxidant per donar lloc a l'ió sulfat (**SO₄²⁻**).

- Escriuiu** les estructures de Lewis de tots els compostos de sofre, tot indicant, si s'escau, les seves **formes ressonants**.
- Indiqueu quina seria la **geometria** dels compostos de sofre segons les regles VSEPR, tot indicant-ne si tindran o no **moment dipolar**.
- Determineu l'**ordre de l'enllaç S-O** per cada compost.

Oxigen (Z=8); Sofre (Z=16)

Lewis	Ressonants	Geometria	Moment dipolar	Ordre d'enllaç
	NO	Lineal	Sí	2
	NO	Angular	Sí	2
	NO	Angular	Sí	1
	NO	Plana trigonal	No	2
	Sí	Piràmide trigonal	Sí	4/3
	Sí	Tetraèdrica	No	6/4

6 – (5 NR + 10 punts)

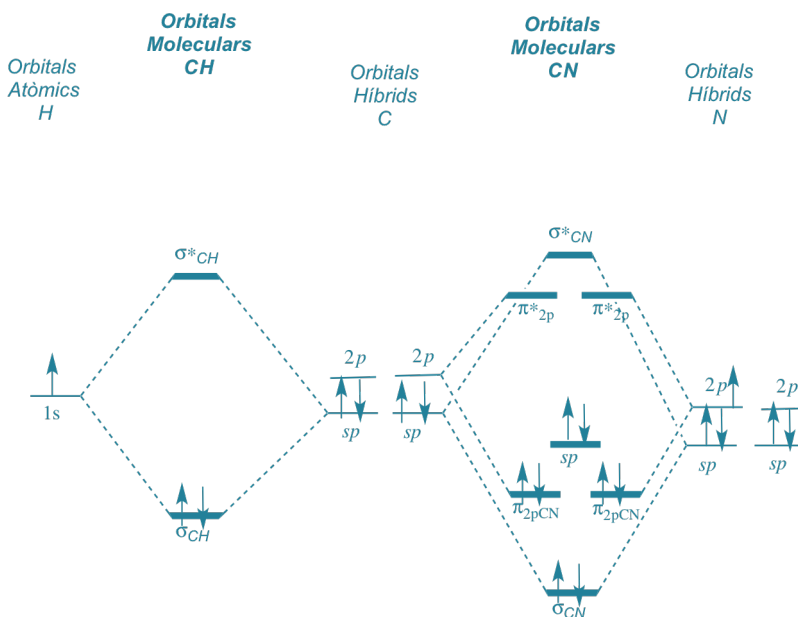
- (a) Per la molècula de HCN, dibuixeu-ne l'**estructura de Lewis**, prediguen-ne la **geometria** a partir de VSEPR i diguen quina és la **hibridació** per cadascun dels àtoms
- (b) A continuació teniu el diagrama d'orbitals moleculars (OM) a partir dels orbitals híbrids (OH) dels carboni, el nitrogen i els orbitals atòmics (OA) del H. Contesteu les següents preguntes:
- (b.1) Feu un **dibuix esquemàtic dels orbitals moleculars ocupats** a partir dels OH/ OA per la molècula de HCN. Dibuixeu els OH/OA per cadascun dels àtoms i després la formació dels OM. *El diagrama us pot ajudar, o el dibuix us pot ajudar a entendre el diagrama.*
- (b.2) Indiqueu **el nom de TOTS els orbitals** en el diagrama (OM, OA i OH).
- (b.3) Col·loqueu **els electrons** per cadascun dels àtoms (en els OH i OA de l'hidrogen) i en els enllaços (OM). *Recordeu que només estem representant els electrons de valència.*
- (b.4) Calculeu l'**ordre d'enllaç** dels enllaços CN i HC.

Hidrogen (Z=1); Carboni (Z=6); Nitrogen (Z=7)

(a) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ Lineal C i N hibridació *sp*.

(b.1)

(b.2) (b.3)



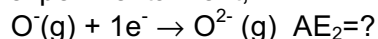
(b.2) $OE_{CH}=1$ $OE_{CN}=3$

7 – (5 NR + 10 punts) El sòlid iònic Na_2O presenta una estructura cúbica tipus antifluorita, a on els anions es troben en els vèrtexs i a totes les cares del cub.

(a) Quants **ions O^{2-}** hi ha per cel·la unitària? Quants **ions Na^+** ?

(b) A partir de l'equació de Born-Landé, calculeu-ne l'**energia reticular** del sòlid.

L'ió O^{2-} existeix en estat sòlid ja que l'energia necessària per a la seva formació s'aconsegueix mitjançant les altes energies reticulars dels òxids iònics. Tot i que la segona afinitat electrònica de l'oxigen és difícil de mesurar experimentalment,



una de les formes de obtenir-la és mitjançant un cicle de Born-Haber.

(c) **Dibuixeu** de forma esquemàtica un cicle de Born-Haber per a aquest sòlid iònic i **trobeu** el valor de **AE_2** .

Dades:

$$r(\text{Na}^+) = 0.95 \text{ \AA}$$

$$r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$$

$$M = 2.519$$

$$n = 7$$

$$\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O}) = -455.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{sublim}}(\text{Na}) = 108.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{PI}(\text{Na}) = 495.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}(\text{O}_2) = 498.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{AE}_1(\text{O}) = 141.9 \text{ kJ/mol}$$

$$U = -\frac{M|Z^+||Z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) N_A \quad \text{J/mol}$$

(a) 4 O^{2-} i per tant 8 Na^+

(b) Aplicació directa de l'equació $-2549,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

(c) Extret del apunts $\text{AE}_2 = -779,1 \text{ kJ mol}^{-1}$