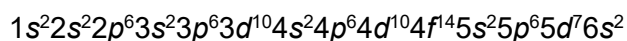


Problemes tema: 6. Introducció a la química dels compostos inorgànics

Tema 6.1. Eines i conceptes per entendre la química dels elements de grups principals

6.1.1. Un element determinat en el seu estat fonamental té la següent configuració electrònica



- a) Indiqueu si és un element d'un grup principal, de transició o de transició interna, i a quin període pertany
- b) Determineu la configuració electrònica fonamental del seu dicatió.

Resposta: a) transició, 6è període; b) $[\text{Xe}]6s^0 4f^{14} 5d^7$

6.1.2. Ordena segons la mida del seu radi iònic, els ions isoelectrònics O^{2-} , F^- i Mg^{2+} . Els nombres atòmics respectius són O: $Z=8$, F: $Z=9$, Mg, $Z=12$.

Resposta: $R(\text{O}^{2-}) > R(\text{F}^-) > R(\text{Mg}^{2+})$

6.1.3. Utilitzant les *regles de Slater* calcula l'increment de la càrrega nuclear efectiva sobre un electró $2p$ al passar del carboni al nitrogen i del nitrogen a l'oxigen.

a) Compara el resultat amb l'obtingut utilitzant les càrregues nuclears efectives calculades mitjançant mètodes mecanoquàntics (*SCF*). Que és el que no té en compte el *mètode aproximat d'Slater*?

b) Segons el resultat de l'apartat anterior, com creus que serà l'increment de la càrrega nuclear efectiva sobre un electró $2p$ al passar del bor al carboni en comparació amb el produït sobre un electró $2s$ al passar del liti al beril·li?

Dades: $Z_{\text{Li}} = 3$, $Z_{\text{Be}} = 4$, $Z_{\text{B}} = 5$, $Z_{\text{C}} = 6$, $Z_{\text{N}} = 7$, $Z_{\text{O}} = 8$; $Z_{2p_{\text{C}}}^*(\text{SCF}) = 3.14$; $Z_{2p_{\text{N}}}^*(\text{SCF}) = 3.83$; $Z_{2p_{\text{O}}}^*(\text{SCF}) = 4.45$.

Resposta: $\Delta Z_{2p(\text{SCF}, \text{C} \rightarrow \text{N})}^* = 0.69$, $\Delta Z_{2p(\text{SCF}, \text{N} \rightarrow \text{O})}^* = 0.62$; a) energia de repulsió interelectrònica; b) major.

6.1.4. Explica la disminució en el potencial de ionització que es presenta entre Mg (737 KJ.mol^{-1}) i Al (577 KJ.mol^{-1}) malgrat l'increment de càrrega nuclear.

Resposta: Al^+ i Mg^0 configuració esfèrica.

6.1.5. a) Comenta raonadament com varia de forma general la primera l'energia de ionització dels elements en moure's d'esquerra a dreta en un període i de d'alt a baix en un grup.

b) Com serà la variació de la primera energia de ionització entre el fòsfor ($Z = 15$) i el sofre ($Z = 16$)? I entre el fluor ($Z = 9$) i el clor ($Z = 17$)?

Les dades necessàries les trobareu als apunts del capítol 2.

Resposta: a) augmenten en avançar en un període cap a la dreta i disminueixen en baixar en un grup; b) Del P al S disminueix (P^0 i S^+ configuració esfèrica). Del F al Cl disminueix massa (principi de singularitat).

6.1.6. Ordena els següents elements en ordre creixent de la seva primera energia de ionització: Na, F, I, Cs, Ne.

Resposta: $EI_{Cs} < EI_{Na} < EI_I < EI_F < EI_{Ne}$

6.1.7. Explica els valors de les següents energies de ionització successives per al bor, on $\Delta_{\text{ionit}}H(N)$ es correspon amb l'n-èssima entalpia de ionització:

N	1	2	3	4	5
$\Delta_{\text{ionit}}H(N)/(MJ.mol^{-1})$	0,807	2,433	3,666	25,033	32,834

Resposta: B^+ i B^{3+} configuració esfèrica (B^{3+} capa tancada). $B^{5+} = H^+$.

6.1.8. a) Comenta raonadament com varia de forma general la primera afinitat electrònica dels elements en moure's d'esquerra a dreta en un període i de d'alt a baix en un grup.

b) Utilitzant les *regles d'Slater*, calcula la carrega nuclear efectiva sobre la primera posició vacant pel liti ($Z = 3$) i pel beril·li ($Z = 4$). Comenta si aquests resultats estan d'acord amb els valors de la primera afinitat electrònica de tots dos elements.

c) El fòsfor ($Z=15$) que té configuració electrònica $[Ne]3s^23p^3$, té una afinitat electrònica més gran o més petita que el silici ($Z=14$)? Per què?

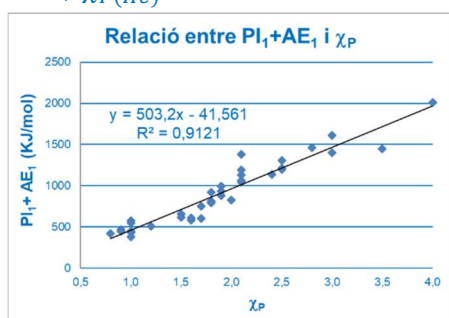
Les dades necessàries les trobareu als apunts del capítol 2.

Resposta: a) en avançar en un període, la primera afinitat electrònica augmenta i en baixar en un grup disminueix; b) $Z_{2s}^{Li} = 0.95$; $Z_{2p}^{Be} = 1.60$; No (Li^- i Be^0 configuració esfèrica; $E_{2p} > E_{2s}$); c) més petita (P^0 i Si^- configuració esfèrica).

6.1.9. Representeu la suma de la primera energia de ionització i la primera afinitat electrònica en front de l'electronegativitat de *Pauling* pels elements dels blocs s i p (del 1r al 6è període, excepte gasos nobles). Quin comportament global s'observa? Proposeu una explicació raonada. Preveieu la electronegativitat de *Pauling* dels gasos nobles.

Les dades necessàries les trobareu als apunts del capítol 2.

Resposta: Lineal; $\chi_{P(He)} = 4.50$; $\chi_{P(Ne)} = 3.96$; $\chi_{P(Ar)} = 2.94$; $\chi_{P(Kr)} = 2.62$; $\chi_{P(Xe)} = 2.29$; $\chi_{P(He)} = 2.05$



6.1.10. L'element 117 ha estat descobert recentment, i ha estat batejat amb el nom de Tennessi (IUPAC i IEC-Societat Catalana de Química). Quines propietats podem predir que tindrà?

Resposta: grup 17; caràcter metàl·lic; no formarà anions; estat d'oxidació més estable +3; El_1 , P. Fus. I eb. Seguiran la tendència dels halògens.

6.1.11. Compara la duresa de l'àtom de Na amb la del Na^+ . Raona la resposta.

Dades en eV: $El_{1(Na)} = 5.14$; $El_{2(Na)} = 47.29$; $AE_{1(Na)} = 0.548$.

Resposta: $\eta_{Na} = 2.30 \text{ eV}$; $\eta_{Na^+} = 26.22 \text{ eV}$; $El_{2(Na)} \gg El_{1(Na)}$; Na^+ capa complerta.

6.1.12. Entre el trifluorur d'alumini i el triiodur d'alumini, quin tindrà un punt de fusió més elevat? Per què?

Resposta: $P_f(AlF_3) = 1290^\circ C$; $P_f(AlI_3) = 190^\circ C$; polaritzabilitat \leftrightarrow covalència

6.1.13. L'òxid de manganès (II) té un punt de fusió de $1785^\circ C$, mentre que l'òxid de manganès (VII) és líquid a temperatura ambient. Explica aquesta diferència.

Resposta: poder polaritzant \leftrightarrow covalència

6.1.14. Per la reacció: $CH_3Hg(H_2O)^+ + B^- \rightleftharpoons CH_3HgB + H_2O$, s'han obtingut els següents valors d'equilibri:

B^-	Cl^-	I^-	OH^-	SCN^-	N_3^-	CN^-
$\log K_{eq}$	12.3	18.1	-6.3	6.7	1.3	5.0

Determina l'ordre de duresa de les bases.

Resposta: $OH^- > N_3^- > OH^- > CN^- > SCN^- > Cl^- > I^-$

6.1.15. Comenta raonadament les següents dades de punt de fusió dels fluorurs de diferents elements.

Producte	NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆	InF ₃	SnF ₄	SbF ₅	TeF ₆
p. f. ($^\circ C$)	988	1266	1291	-90	-94	-50	1170	705	8	-36

Resposta: NaF, MgF₂, AlF₃, InF₃, SnF₄ \rightarrow substàncies iòniques (U_0 , poder polaritzant). SiF₄, SF₆, SbF₅, TeF₆ \rightarrow substàncies covalents (forces intermoleculars).

6.1.16. Digueu quines de les següents parelles d'elements presenten efecte diagonal.

Raoneu la resposta. Li-Mg, Ca-Al, F-S, Ga-Si, Be-Al, N-S, As-Sn, Na-Ca.

Resposta: Li-Mg, Be-Al; posició a la taula periòdica.

6.1.17. Quan es crema estany a l'aire es forma òxid d'estany (IV). Si fem el mateix amb el plom, es forma òxid de plom (II). Tot i que es pot obtenir òxid d'estany (II), aquest s'oxida ràpidament a òxid d'estany (IV). Dóna una explicació raonada a aquesta observació experimental.

Resposta: Exemple d'efecte del parell inert. Raons veure apunts.

6.1.18. Dels següents elements, identifiqueu quins presenten l'efecte del parell inert i escriviu el símbol dels ions que formen: Sb, As, Tl, Ba.

Resposta: Sb i Tl; Sb^{3+} i Sb^{5+} , Tl^+ i Tl^{3+} .

6.1.19. Dels següents criteris, quin és el millor per definir un metall? Raona la resposta.

- que tingui llüïssor metàl·lica
- que sigui un bon conductor tèrmic
- que sigui un bon conductor elèctric en una o dues dimensions
- que sigui un bon conductor elèctric en tres dimensions

Resposta: bon conductor elèctric en tres dimensions; llüïssor metàl·lica veure silici, iode, pirita o galena; conductivitat tèrmica veure diamant; conductivitat elèctrica en una o dues dimensions veure grafit.

6.1.20. Dels següents elements, quins òxids es formaran? Quin caràcter àcid-base tindran? Na, S, C, Al, Ca, P, Pb.

Resposta: Na_2O bàsic; SO_2 àcid; CO_2 àcid; Al_2O_3 amfòter; CaO bàsic; P_4O_{10} àcid; PbO amfòter.

6.1.21 Ordena segons el seu caràcter àcid, els següents compostos ternaris formats per un element del tercer període, oxigen i hidrogen: NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 i HClO_4 .

Resposta: acidesa: $\text{NaOH} < \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Al}(\text{OH})_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$

6.1.22. Ordena els següents elements segons el seu caràcter red-ox: K, F, Mg, I, Zn, Sn. Raona la resposta.

Per fer aquest exercici et pots ajudar d'una taula de potencials de reducció standard.

Resposta: Reductor: K-Mg-Zn-Sn- F_2 : Oxidant

Tema 6.2. Introducció als compostos de coordinació.

6.2.1. Dels següents compostos de coordinació, identifiqueu els seus lligands, l'àtom central, l'estat d'oxidació de l'àtom central i el nombre de coordinació:

a) $[\text{CrBr}_2(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^+$; b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]^{3-}$; c) $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_4]$; d) $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_4]$; e) $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{OH})]^{3-}$.

Resposta: àtom central: Cr(III) NC=6; Co(III) NC=6; Au(I) NC=4; Mo(II) NC=6; Co(III) NC=6; Lligands: Br, NH_3 , H_2O ; Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalat); CN^- ; Br, CO; CN^- , OH^- .

6.2.2. Pels lligands poliatòmics dels complexos de l'exercici anterior, identifiqueu per quin àtom s'uneixen al centre metàl·lic. Raoneu-lo.

Resposta: NH_3 (N), H_2O (O), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (O, O), CN^- (C), CO (C), OH^- (O)

6.2.3. Identifiqueu el període i el tipus de metall (transició, transició interna, principal) al que pertanyen les següents configuracions electròniques.

a) $[\text{Xe}]6s^24f^75d^1$ b) $[\text{Kr}]5s^23d^{10}5p^2$ c) $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ d) $[\text{Rn}]7s^25f^7$ e) $[\text{Rn}]7s^1$

Resposta: a) 6, f. b) 5, p. c) 4, d. d) 7, f. e) 7, s.

6.2.4. Identifiqueu quines de les següents afirmacions són correctes. Raoneu-les

- a) Els metalls dels grups fronterers són els dels grups 9 i 10
- b) En el 6è període, a partir del La els orbitals 4f resulten més estables que els 5d
- c) Els metalls de la segona sèrie de transició acostumen a actuar amb l'estat d'oxidació +3
- d) Els complexos dels metalls de transició mostren una major característica covalent que els dels metalls de transició interna
- e) Els elements de la primera i segona sèrie de transició mostren propietats similars i molt diferents dels metalls de la tercera sèrie de transició.

Resposta: a) F. b) C,. c) F. d) C. e) F.

6.2.5. Dels següents complexos, indica si els lligands són monodentats, bidentats o polidentats: $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Co}(\text{dien})_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{CuCl}_2(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2]$.

Resposta: bidentat; polidentat (tridentat); bidentat; monodentat, bidentat, monodentat.

6.2.6. Identifiqueu quines de les següents afirmacions són correctes. Raoneu-les

- a) Els complexos amb nombre de coordinació 2 acostumen a presentar una geometria angular
- b) Els complexos octaèdrics presenten el mateix nombre de coordinació que els plano-quadrats
- c) Les geometries de bipiràmide trigonal i de piràmide de base quadrada comparteixen el nombre de coordinació 4
- d) La geometria de prisma trigonal correspon al nombre de coordinació 6
- e) La geometria tetraèdrica és una distorsió de la trigonal plana

Resposta: a) C. b) F,. c) F. d) C. e) F

6.2.7. Formuleu els següents compostos de coordinació:

Bisamminadicloruroplatí(II)

pentaaquarsenatoiridi(III)

heptafluorurotantalat(V) de cesi.

tetrahidroxidozincat de rubidi

amminabromurocloruronitroplatinat(-1) de plata

Clorur de pentaamminatiocianatomolibdè(III)

nitrat de diamminatriaquahidroxidocrom(II)

tris(carbonato)cromat(III) d'hexaamminacobalt(III)

Resposta: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$; $[\text{Ir}(\text{AsO}_4)(\text{OH}_2)_5]$; $\text{Cs}_2[\text{TaF}_7]$; $\text{Rb}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;
 $\text{Ag}[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)(\text{ONO})]$; $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]\text{Cl}_2$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})(\text{OH}_2)_3]\text{NO}_3$;
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CO}_3)_3]$.

6.2.8. Anomeneu els següents compostos de coordinació:

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

$[\text{PdBrClFI}]$

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Br}_2$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})](\text{ClO}_3)_2$

$\text{Ca}_2[\text{MoCl}_8]$

$\text{Sn}_3[\text{NbF}_6\text{O}]_2$

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$

Resposta: pentacarbonilferro(0); bromuroclorurofluoruroioduropal·ladi(IV); bromur de pentaamminanitrogenruteni(2+); dinitrat d'hexaamminaniquel; clorat de pentaamminanitratorodi(III); octacloruromolibdat(4-) de calci; bis(hexafluorurooxidoniobiat) de triestany; pentacianuronitrosilferrat(II) de potassi; tris(carbonato)cobaltat(3-) d'hexaamminacrom(3+).

6.2.9. Proposa les estructures dels següents complexos: *cis*-

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2-\kappa\text{O})]$, *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2-\kappa\text{N})]$ i

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2-\kappa^2\text{N},\text{O})]$.

6.2.10. De les parelles de compostos de coordinació següents, identifica la seva geometria i digues quin tipus d'isomeria presenten:

a) Sulfat de pentaamminabromurocobalt (III) i bromur de pentaamminasulfatocobalt (III)

b) Hexacianurocromat (III) d'hexaamminacobalt (III) i hexacianurocobaltat (III) d'hexaammincrom (III)

c) *cis*-tetraamminadiclorurocobalt (III) i *trans*-tetraamminadiclorurocobalt (III)

d) A *cis*-diamminadicloruroetilendiaminacrom (III) i C *cis*-diamminadicloruroetilendiaminacrom (III)

e) pentaamminaisotociatocobalt (III) i pentaamminatiociatocobalt (III)

f) *cis*-diamminadicloruroplatí (II) i *trans*-diamminadiclorurpplatí (II)

Resposta: a) octaèdrics isòmers de ionització; b) octaèdrics catió i anió isòmers de coordinació; c) Pla-quadrats isòmers geomètrics (cis/trans); d) octaèdrics enantiòmers; e) octaèdrics isòmers d'enllaç; f) pla-quadrats isòmers geomètrics.

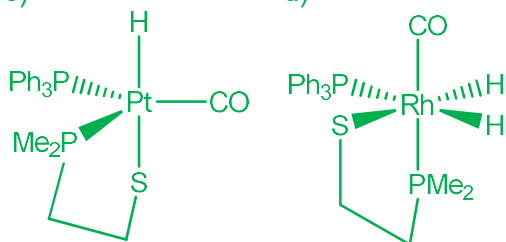
6.2.11. Dibuixa els següents complexos. Dibuixa i formula amb la corresponent notació estereoquímica un isòmer configuracional de cadascun d'ells amb la mateixa geometria.

- a) $(TS-3-2)-[CoCl(en-\kappa^2N)]$
- b) $(TP-3)-[Co(CO)(H_2N(CH_2)_2COO-\kappa^2N,O)]$
- c) $(T-4)-[CoCl_2(PMe_3)(PPh_3)]$
- d) $(SP-4-3)-[PdCl_2(NH_3)((PPh_3)]$
- e) $(TBPY-5-12)-[Fe(CO)_2Cl_2(PPh_3)]$
- f) $(SPY-5-12)-[Pd(CO)_2Cl_2(PPh_3)]$
- g) $(OC-6-32)-[Ru(CO)Cl_2(PPh_3)_3]$

Resposta: a, b, c) No hi ha. d) $(SP-4-1)-[PdCl_2(NH_3)((PPh_3)]$: e) $(TBPY-5-23)-[Fe(CO)_2Cl_2(PPh_3)]$ f) $(SPY-5-13)-[Pd(CO)_2Cl_2(PPh_3)]$ g) $(OC-6-13)-[Ru(CO)Cl_2(PPh_3)_3]$

6.2.12. Dibuixeu els dos primers complexos i anomeneu amb la corresponent notació estereoquímica el tercer i el quart.

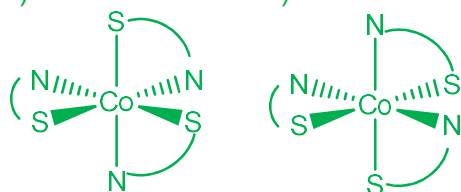
- a) $(T-4-R)-[CoClBr(OH_2)(ONO)]$
- b) $(SPY-5-14-A)-Ti[Mo(CO)_2Cl(N-N'-\kappa^2N,N')]$ on $N-N' = 2-(2\text{-Aminoetil})\text{piridina}$
- c) d)



Resposta: c) $(TBPY-5-15-C)$ -carbonil(2-dimetilfosfinoetantiolat- κ^2P,S)hidruro(trifenilfosfina)platí(II) d) $(OC-6-55-A)$ -carbonil(2-dimetilfosfinoetantiolat- κ^2P,S)dihidruro(trifenilfosfina)rodi(III).

6.2.13. Dibuixeu els dos primers complexos i anomeneu, amb la corresponent notació estereoquímica el tercer i el quart (el lligand S--N és el 2-aminoetantiolat: $H_2NCH_2CH_2S^-$).

- a) $(OC-6-32-\Lambda)-Cs[CoCl_2(S--N-\kappa^2N,S)_2]$
- b) $(OC-6-22-\Delta)-Cs[CoCl_2(S--N-\kappa^2N,S)_2]$
- c) d)

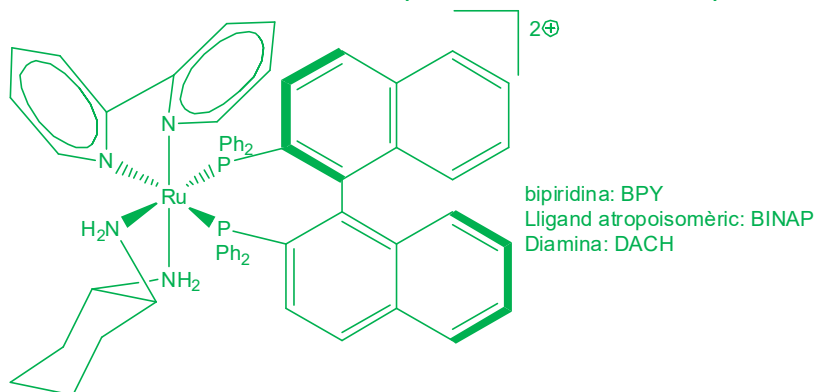


Resposta: c) $(OC-6-22-\Delta)$ -tris(2-aminoetantiolato- κ^2N,S)cobalt(III) d) $(OC-6-21-\Delta)$ -tris(2-aminoetantiolaot- κ^2N,S)cobalt(III)

6.2.14. Pel complex de l'exercici 6.2.11 a) dibuixa i anomena el conformer λ .

Resposta: (TS-3-2)-cloruro((λ)-1,2-etilendiamina- κ^2N)cobalt(I)

6.2.15. Formula, amb la corresponent notació estereoquímica el següent complex



Resposta: (OC-6-32-A)-[Ru((S_a)-BINAP- κ^2P)(BPY- κ^2N)((δ,S,S) -DACH- κ^2N)]