

TEMA 3. ENLLAÇ QUÍMIC

3.1 Tipus d'enllaç

1. Per cada un dels compostos següents, determina el tipus d'enllaç que es produeix (iònic, covalent, metàl·lic, de coordinació): a) Amoníac; b) Clorur Sòdic; c) Ferro; d) Tetracarbonilníquel(0) ; e) Alumini; f) Òxid de Ferro (II); g) Hexafluoroferrat(III) de Sodi; h) Metà.

3.2 Enllaç covalent.

Mètode de Lewis

2. Escriu les estructures de Lewis per als compostos que segueixen: H_2S , SO_4^{2-} , BrF_3 , CO_2 , ICl , CCl_4 , NH_3 , COCl_2 , NO_3^- , PF_6^- i XeF_4
3. La molècula de metanimina té 3 àtoms d'hidrogen, un àtom de carboni i un de nitrogen. Obtingues de forma raonada la seva estructura de Lewis. Nota: Els àtoms de H, C i N tenen 1, 4 i 5 electrons de valència, respectivament.
4. Una molècula té un àtom de fluor, un àtom d'oxigen i un de nitrogen. Obtingues de forma raonada la seva estructura de Lewis. Nota: Els àtoms de N, O i F tenen 5, 6 i 7 electrons de valència, respectivament.

El mètode VSEPR. Geometria i moment dipolar de les molècules

5. Per a l'anió fosfat PO_4^{3-} :
 - (a) Escriu l'estructura de Lewis
 - (b) Hi ha ressonància?
 - (c) Basant-vos en la resposta a la pregunta anterior, quin és l'ordre dels enllaços P-O?
 - (d) Determina la seva geometria pel mètode de VSEPR
6. Per als compostos SnF_2 , OF_2 , KrF_2 i BrF_3 :
 - (a) Dibuixa l'estructura de cadascun d'ells.
 - (b) Ordena'ls en funció dels angles d'enllaç.
 - (c) Indica quins són polars.
7. Quin enllaç de les següents molècules és més polar? BeF_2 , NF_3 , F_2 , CF_4
8. Considera la molècula de NH_2Cl (cloramina) i de CHCl_3 (cloroform). Obtingues de forma raonada la seva geometria segons el mètode VSEPR. Aquestes molècules són polars o apolars? Justifica les teves respostes. Nota: No cal justificar amb detall quina és l'estructura de Lewis de partida.

9. A partir de la teoria VSEPR determina la forma geomètrica, angles d'enllaç i possible moment dipolar de les molècules següents:

$\text{ZnI}_{2(g)}$	MnO_4^-	SeCl_4	IO_3^-
PO_4^{3-}	NO_2	BeF_4^{2-}	SO_2Cl_2
XeF_2	H_3O^+	ClO_4^-	POCl_3
XeOF_4	SOCl_2	CO_3^{2-}	SbF_5
ClF_3	XeF_4	ClO_2	AsF_2^-
ICl_2^-	XeO_3	SbF_4^-	CO_2

Teoria d'orbitals moleculars, Teoria d'enllaç de València i Hibridacions

10. Dintre la Teoria d'Orbitals Moleculars, per a la molècula de Be_2 :

- (a) Calcula'n l'ordre d'enllaç en estat fonamental. Quina conclusió en pots treure?
- (b) Suposem que excitem la molècula amb la mínima energia possible. Quina és la nova configuració electrònica? I el nou ordre d'enllaç?
- (c) Si ara ionitzem la molècula, quina es la nova configuració electrònica i ordre d'enllaç per a la molècula de Be_2^+ ?
- (d) Compara la distància d'enllaç i l'energia de dissociació de les tres espècies: la neutre en estat fonamental, l'excitada i la ionitzada.

11. Considera la molècula B_2 :

- (a) Utilitza la T.O.M. per determinar:
 - a.1. la configuració electrònica
 - a.2. els orbitals HOMO i LUMO
 - a.3. l'ordre d'enllaç
 - a.4. les seves propietats magnètiques.

12. Dibuixa el diagrama d'orbitals moleculars per a la molècula de N_2 i contesta les següents preguntes de forma **raonada**:

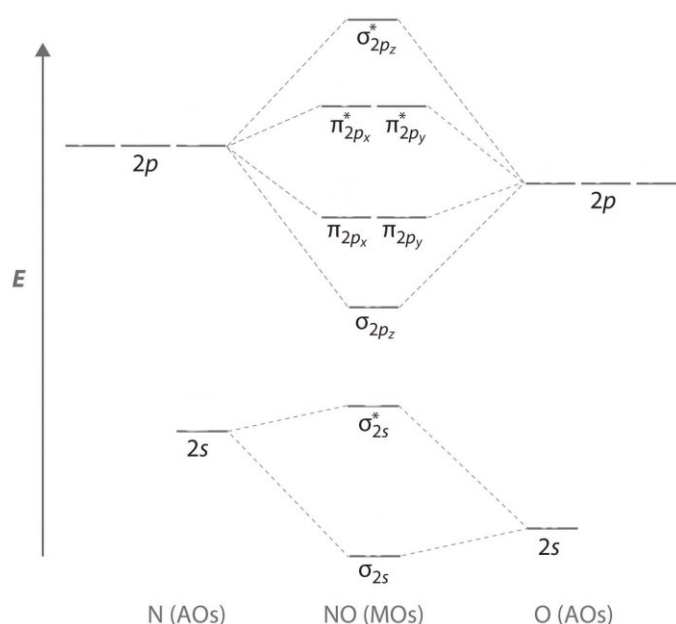
- (a) Calcula l'ordre d'enllaç
- (b) Escribeu la configuració electrònica per a les espècies N_2^- , N_2^{2-} , N_2^+ i N_2^{2+} i calcula'n l'ordre d'enllaç.
- (c) Compara la distància d'enllaç de les espècies anteriors.

13. Per a les molècules, B_2 i O_2 , respon de forma **raonada**:

- (a) Representa'n el diagrama d'OM i escriu-ne la configuració electrònica
- (b) Calcula'n l'ordre d'enllaç
- (c) Representa l'HOMO de cadascuna de les molècules
- (d) Calcula l'ordre d'enllaç per als corresponents anions i cations (B_2^+ , B_2^- , O_2^+ , O_2^-)

14. A continuació es dona el diagrama d'orbitals moleculars per a la molècula de NO. Contesta a les següents preguntes tot **raonant les teves respostes**:

- Col·loca els electrons en els orbitals atòmics i en els orbitals moleculars. (utilitza la figura anterior)
- Escriu la configuració electrònica de la molècula de NO i calcula'n l'ordre d'enllaç
- Dibuixa de forma esquemàtica la combinació d'orbitals atòmics que portaran a l'orbital σ_{2p_z} i l'HOMO.
- Escriu la configuració electrònica de la molècula de NO^+ i calcula'n l'ordre d'enllaç. Es transfereix un electró de l'orbital de més alta energia ocupat al de més baixa energia desocupat, escriu la nova configuració electrònica i calcula'n l'ordre d'enllaç.



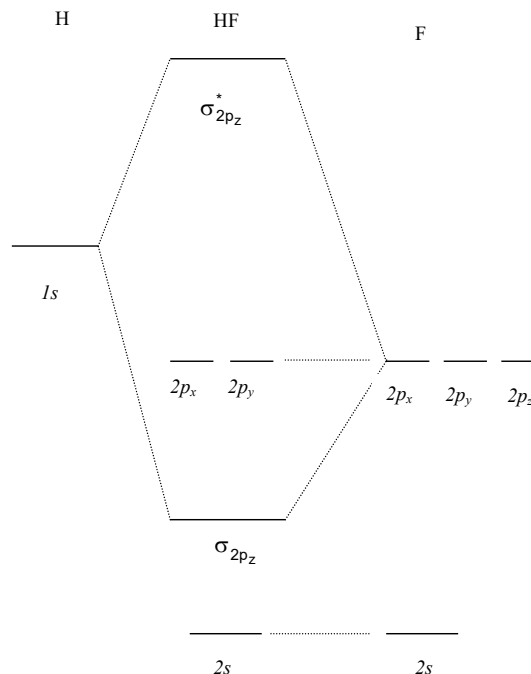
15. Descriu la molècula de CN mitjançant el mètode dels O.M. Compara-ho amb la molècula de CN^- . Calcula per a totes dues molècules l'ordre d'enllaç i prediu l'ordre relatiu de l'energia d'enllaç i longitud d'enllaç.

16. Utilitzant la T.O.M classifica las següents espècies segons les seves distàncies d'enllaç:

- BO
- NO^+
- CO^+
- O_2
- N_2

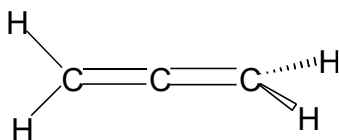
17. La següent figura representa el diagrama d'orbitals moleculars per al fluorur d'hidrogen.

- Per què són no enllaçants els orbitals moleculars provinents dels orbitals $2p_x$ i $2p_y$ del fluor? Dibuixa'ls de forma aproximada
- Per què l'orbital $2s$ del fluor no interacciona amb el $1s$ de l'hidrogen, i en canvi si ho fa amb el $2p_z$?



- (c) Col·loca els electrons adequats en el diagrama i calcula'n l'ordre d'enllaç.
- (d) Dibuixa de forma aproximada l'orbital σ_{2p_z} . Es tracta d'un orbital enllaçant, no enllaçant o antienllaçant?
- (e) Calcula l'ordre d'enllaç per a la molècula ió HF^+ . Com serà la seva distància d'enllaç respecte la molècula HF ?

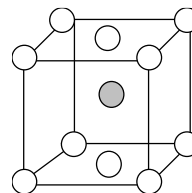
18. Suposant hibridació sp^2 pels carbonis 1 i 3 i sp pel carboni 2 en la molècula d'al·lè ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, veure figura) raonar perquè l'angle format pel pla definit pel C_1 i els dos hidrògens units a ell i l'altre pla definit pel C_3 i els hidrògens units a ell, és de 90 graus.



19. Dibuixa els orbitals moleculars de la molècula d'etí, a partir de l'esquema d'hibridació adequat per aquest cas.
20. Dibuixa els orbitals moleculars de la molècula de formaldehid, a partir de l'esquema d'hibridació adequat per aquest cas.

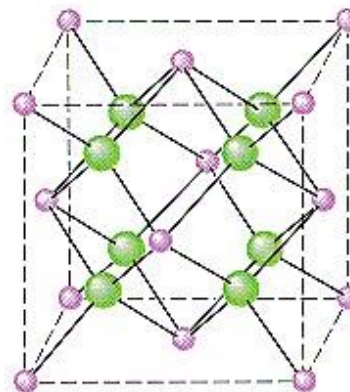
3.3 Enllaç iònic i metàl·lic

21. A temperatura ambient el ferro cristal·litza en el sistema cúbic centrat al cos. Per difracció de raigs X, s'ha trobat que l'aresta del cub mesura 287 pm. Calcula la densitat del ferro sabent que la massa molar del Fe és 55.85g/mol.
22. El tetrahidrurborat (III) de liti cristal·litza en el sistema ortoròmbic ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). La cel·la elemental, les dimensions de la qual són $a=7,96$, $b=8,34$ i $c=11,7$ Å, conté quatre molècules. Calculeu la densitat del cristall.
23. Un compost orgànic que cristal·litza en el sistema ortoròmbic té dues molècules per cel·la unitat, les mides de la qual són $12,05 \times 15,05 \times 2,69$ Å. Calculeu el pes molecular si la densitat del cristall és $1,469 \text{ g/cm}^3$.
24. Determineu l'estequiometria d'un compost format per ions A i B, els quals es distribueixen a la cel·la elemental de la següent manera:

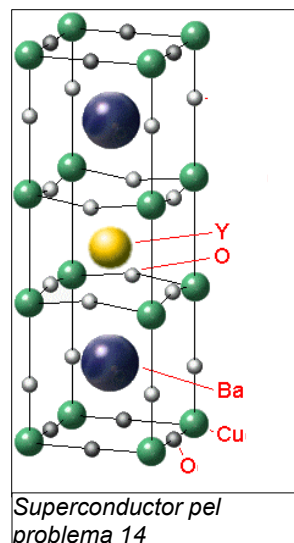


25. L'estructura que es representa a sota es correspon a la cel·la unitat del cristall de fluorita (CaF_2). Contesta breument, però de forma raonada, a les qüestions que segueixen:

- En termes de mitjanes, quants cations Ca^{2+} i anions F^- hi ha a cada cel·la unitat?
- En el dibuix, les esferes més grans què representen, els anions o els cations?
- Aquests ions representats amb esferes més grans, ocupen forats tetraèdrics o octaèdrics?
- Quants anions coordinen a un catió?
- Si l'aresta de la cel·la unitat és a , quina és la distància catió-anió?



26. Un superconductor és un material que presenta resistència nul·la al flux de corrent a través d'ell. La cel·la unitat que és mostra a continuació correspon a la d'un conegut superconductor ceràmic. Determina l'estequiometria del compost.



27. Demuestra que per una coordinació octaèdrica, el límit inferior de r/R és de 0,414. Si pel TII la relació de radis té exactament aquest valor i la distància internuclear és 3,81 Å, calcula r_{Tl^+} i r_{I^-} .

28. El liti té una estructura geomètrica cúbica centrada en el cos. Si l'aresta del cub és $3,5 \times 10^{-10}$ m i la densitat és $5,30 \times 10^2$ $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Quin és el % d'ocupació? Quin és el radi del liti?

29. L'esfalerita és una sal simple del tipus (A_mX_n). En la seva forma cristal·lina, els anions (X) es disposen en una xarxa cúbica centrada en les cares mentre que els cations (A) ocupen els forats tetraèdrics (mateixa estructura cristal·lina que el compost del problema 16)

- Determina el nombre d'anions i cations de la cel·la unitat i l'estequiometria del compost.
- Si l'aresta de la cel·la cúbica és de 5.406 Å, calcula la densitat del mineral.
- Calcula la fracció de volum desocupat del cristall.
-

Dades: $r_{\text{A}^+}=75$ pm, $r_{\text{X}^-}=184$ pm, $m_{\text{A}^+}= 65.39$ g/mol, $m_{\text{X}^-}= 32.0$ g/mol

- 30.** La cel·la unitària de l'òxid de níquel, NiO, és cúbica amb ions Ni^{2+} en els vèrtexs i en els centres de les cares, i ions O^{2-} en els centres de totes les arestes i en el centre del cub.

Calcula :

- (a) la seva densitat (suposeu que els ions es toquen a les arestes)
- (b) la fracció de volum ocupat
- (c) el nombre de coordinació dels ions òxid

Radis iònics: O^{2-} 1'40 Å , Ni^{2+} 0.69 Å

Masses atòmiques: O 16 gr/mol, Ni 58.71 gr/mol

- 31.** El fluorur de cesi (CsF) presenta una estructura cúbica, on els diferents anions es troben situats als vèrtexs de la cel·la mentre que el Cs es troba al mig del cub.

Contesta de forma **raonada**:

- (a) Quin és el nombre de coordinació de cadascun dels ions?
- (b) Si l'aresta mesura 300 pm, quina serà la densitat del fluorur de cesi?
- (c) Calcula l'energia reticular del fluorur de cesi a partir de les dades següents:

$$\Delta H_{\text{subl}}(\text{Cs}) = 78.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{PI}(\text{Cs}) = 382.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}(\text{F}_2) = 158.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{AE}_{\text{F}} = 349.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{f}}(\text{CsF}) = -530.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (d) Sabent que el radi iònic del Cs^+ és de 167 pm i donada l'equació de Kapustinskii, calcula el radi del ió F^- .

- 32.** Per un hipotètic compost MgCl:

- (a) Calcula l'energia reticular sabent que $r_{\text{Mg}^+} = 0.82 \text{ Å}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ Å}$; la constant de Madelung és igual a 1.748 i que $n=8$ a l'equació de Born-Landé

- (b) El valor de $\Delta H_{\text{f}}(\text{MgCl})$ coneixent les dades que segueixen:

$$\text{Entalpia de sublimació : } \text{Mg}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Mg}_{(\text{g})} : 33.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Potencial de ionització : } \text{Mg}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Mg}_{(\text{g})}^+ + 1\text{e}^- : 174.9 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Entalpia de dissociació : } \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Cl}_{(\text{g})} : 28.9 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Entalpia de l'afinitat electrònica : } \text{Cl}_{(\text{g})} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_{(\text{g})}^- : -83.3 \text{ kcal/mol}$$

- (c) L'entalpia per a la següent reacció, sabent que $\Delta H(\text{MgCl}_2) = -153.4 \text{ kcal/mol}$



- (d) És favorable la formació del compost MgCl? Respon aquesta qüestió tenint en compte les respostes dels apartats anteriors.

33. La segona afinitat electrònica d'alguns anions és difícil d'obtenir a partir de mesures experimentals i sovint s'obté indirectament fent servir un cicle de Born-Haber. Tenint en compte això, calcula la segona afinitat electrònica del sofre ($S^-_{(g)} + e^- \rightarrow S^{2-}_{(g)}$) a partir de les dades següents:

Entalpia de formació del Na_2S = -364.8 kJ/mol

Energia de sublimació del Na = 108.2 kJ/mol

Energia de vaporització del S = 278.8 kJ/mol

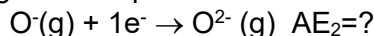
Energia de ionització del Na = 495.8 kJ/mol

Primera afinitat electrònica del S = 200.4 kJ/mol

Dades: (determina el valor de n amb el mètode de Pauling).

$r(Na^+) = 0.98 \text{ \AA}$, $r(S^{2-}) = 1.77 \text{ \AA}$, $M(Na_2S) = 2.4107$. $Z(Na) = 11$, $Z(S) = 16$.

34. La segona afinitat de l'oxigen no es pot mesurar directament:



Tot i això, l'ió O^{2-} pot existir en estat sòlid, on l'energia necessària per a la seva formació s'aconsegueix mitjançant les altes energies reticulars dels òxids iònics.

(a) Com serà la reacció anterior, endotèrmica o exotèrmica? justifica la teva resposta.

(b) Calcula la segona afinitat electrònica de l'oxigen a partir de les següents dades:

$\Delta H_{Sub}(Mg) = 146 \text{ kJ/mol}$

$M = 1.7476$

$PI_1(Mg) = 738 \text{ kJ/mol}$

$n = 7$

$PI_2(Mg) = 1451 \text{ kJ/mol}$

$d_0 = 2.1 \text{ \AA}$

$\Delta H_D(O_2) = 496 \text{ kJ/mol}$

$AE_1(O) = 142 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f(MgO) = -601.7 \text{ kJ/mol}$

35. El sòlid iònic Na_2O presenta una estructura tipus antifluorita. Contesta de forma raonada:

(a) Si en la xarxa de Na_2O els anions es troben en els vèrtexs i a totes les cares, quants ions O^{2-} tindrem per cel·la unitària? quants Na^+ ?

(b) Quin és el nombre de coordinació de l'ió Na^+ ?

(c) Quin és el nombre de coordinació de l'ió O^{2-} ?

(d) Troba l'energia reticular a partir de l'equació de Born-Landé.

(e) Mitjançant el cicle de Born-Haber calcula el potencial d'ionització del Na.

Dades:

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

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

$M = 2.519$

$\Delta H_f(Na_2O) = -455.0 \text{ kJ/mol}$

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

$\Delta H_{diss}(O_2) = 496.0 \text{ kJ/mol}$

$AE_1(O) = 141.9 \text{ kJ/mol}$

$AE_2(O) = -781.5 \text{ kJ/mol}$

36. En l'estructura de Li_2S els sofres es troben formant un empaquetament compacte, ocupant els vèrtexs i totes les cares de la cel·la unitària. Contesta els següents apartats tot raonant la teva resposta:

- Quins forats ocupen els cations liti?
- Quins són els nombres de coordinació dels cations i anions?
- Quantes molècules de Li_2S hi ha per cel·la unitària?
- Si la longitud de la cel·la unitat es de 588 pm, determina la densitat del Li_2S .
- A partir de les següents dades calcula l'energia reticular del compost anterior:

Dades:

$$\Delta H_f(\text{Li}_2\text{S}) = -499 \text{ kJ/mol}$$

$$m_{\text{Li}} = 6.9 \text{ g/mol} \quad m_{\text{S}} = 32 \text{ g/mol}$$



37. A partir de les dades que es faciliten, calcula l'energia reticular del Al_2O_3 :

Entalpia de sublimació de l'alumini: $\Delta H_{\text{sub,Al}} = 305 \text{ kJ/mol}$

Primer potencial d'ionització de l'alumini: $PI_{1(\text{Al})} = 578 \text{ kJ/mol}$

Segon potencial d'ionització de l'alumini: $PI_{2(\text{Al})} = 1820 \text{ kJ/mol}$

Tercer potencial d'ionització de l'alumini: $PI_{3(\text{Al})} = 2750 \text{ kJ/mol}$

Entalpia de formació del Al_2O_3 : $\Delta H_f = -1676 \text{ kJ/mol}$

Entalpia de dissociació de l'oxigen: $\Delta H_{D(\text{O}_2)} = 498 \text{ kJ/mol}$

Primera afinitat electrònica de l'oxigen: $AE_{1(\text{O})} = 141 \text{ kJ/mol}$

Segona afinitat electrònica de l'oxigen: $AE_{2(\text{O})} = -844 \text{ kJ/mol}$

38. Cert òxid de tungstè, W_xO_y , té un estructura en que cada ió de W^{z+} ocupa els vèrtexs d'un cub i els ions O^{2-} els centre de totes les seves arestes. **Contesta raonadament:**

- Quina és la seva fórmula empírica?
- Calcula la fracció d'espai buit (suposeu que els cations i anions es troben en contacte en les arestes)
- Calcula l'energia necessària per efectuar el següent procés:



(els valors x, y i z són els que heu trobat a l'apartat anterior)

(d) Dibuixa un cicle de Born Haber per a aquest òxid i utilitza'l per trobar l'entalpia de la següent reacció:



Dades:

$$r(\text{W}^{z+}) = 0.62 \text{ Å}; r(\text{O}^{2-}) = 1.32 \text{ Å}$$

$$\Delta H_{f,298.15}(\text{W}_x\text{O}_y) = -843 \text{ kJ/mol}$$

$$AE_1(\text{O}) = 142 \text{ kJ/mol}$$

$$AE_2(\text{O}) = -844 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{W}) = 851 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{D(\text{O}_2)} = 496 \text{ kJ/mol}$$

- 39.** L'or cristal·litza en una xarxa cúbica centrada en les cares. La longitud de la cel·la unitat és 4.070 Å. Contesta a les qüestions que segueixen:
- (a) Quina és la distància més petita entre els nuclis d'or?
 - (b) Quants veïns té cada àtom en aquest cel·la?
 - (c) Quina és la densitat de l'or?
- 40.** El volframi té la xarxa cristal·lina cúbica centrada en el cos. Calculeu el radi metàl·lic de l'àtom de W si la densitat del metall és 19.30 g cm^{-3} i el pes atòmic 183.9 g mol^{-1} .