

Guía de Estudios para examen Extraordinario

Asignatura QUÍMICA COVALENTE 1510	Ciclo FUNDAMENTAL DE LA PROFESIÓN	Área QUÍMICA	Departamento QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR
--	--	-------------------------------	--

En esta guía para el examen extraordinario de la asignatura de Química Covalente (1510), encontrarás ejercicios y preguntas (algunos parcial o totalmente resueltos) que corresponden a los contenidos temáticos por unidades del programa de estudios vigente. Con esta guía no pretendemos sustituir el curso, al que puedes asistir durante el semestre, ni la literatura recomendada en el programa de la asignatura. El objetivo de la guía es mostrarte los aspectos que se consideran fundamentales de cada tema e ilustrar los mismos con preguntas y ejercicios característicos de los temas estudiados. Así podrás contar con una idea más clara de lo que se espera que los estudiantes que cursan la asignatura deben ser capaces de contestar.

Te recomendamos que acompañes esta guía con el material de apoyo sugerimos en cada sección. Como hay referencias y material que se repite en algunas unidades, solo se colocaremos la referencia general la primera vez que aparezca y en otra unidad solo se llamará a esta referencia y se adicionaran los capítulos y hojas específicas para los temas, Ten en cuenta que los antecedentes de la materia son directamente los cursos de Química Inorgánica I (1310) y los antecedentes de ésta, por lo que se sugiere recurrir a los cursos y el material de apoyo de los mismos si tienes problemas con los antecedentes de este curso. Por otra parte, pueden encontrar los archivos de las diapositivas del curso, aunque ya han cambiado un poco con los años, en amyd, al igual que las series de problemas (tres series en total) para todo el curso con más ejercicios y preguntas sobre los temas vistos.

<https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=575>

PROGRAMAS DE ESTUDIO QUÍMICA COVALENTE (1510)

UNIDAD 1
1. CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DE LOS ELEMENTOS NO METÁLICOS 1.1. Introducción. Elementos no metálicos. 1.2. Parámetros termodinámicos. Energías de enlace. Fuerza de enlace. 1.3. Análisis de las diferencias de electronegatividad en los no metales. 1.4. Encadenamiento. Análisis de la facilidad o no de encadenamiento en los elementos no metálicos. Homoencadenamiento, lineal y cíclico. 1.5. Efecto del par inerte. Sus interpretaciones.

Los aspectos principales de la unidad son entender el funcionamiento de la Tabla periódica, sobre todo en lo que se refiere a propiedades periódicas como energía de ionización, afinidad electrónica y entalpía de atomización, determinantes para la energética de los compuestos iónicos y covalente de los elementos de bloque principal (bloques s y p), así como entender la variación de los radios atómicos de los elementos y su relación con estas propiedades.

El estudiante debe ser capaz de escribir y manipular los ciclos termodinámicos basados en la ley de Hess y los ΔH_f° (entalpía de formación) de los compuestos iónicos (Born-Haber) y los compuestos covalentes, comprendiendo conceptos básicos de energías de enlace, variación de la fuerza de enlace y el efecto del par inerte.

1. La afinidad electrónica (energía liberada en el proceso $A(g) + e^- \rightarrow A^+(g)$) no sigue la tendencia periódica de la energía de ionización, como pudiera esperarse. La mayor irregularidad se presenta en el bloque p a lo largo de los grupos, explique ampliamente.

Respuesta: Las afinidades electrónicas aumentan a lo largo de un período de acuerdo con el aumento de la carga nuclear efectiva. Las variaciones a lo largo de un grupo son menos obvias y hay dos factores que determinan su valor:

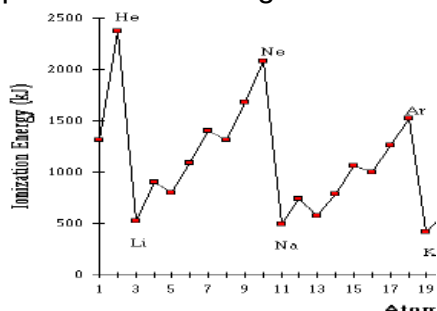
1. El tamaño de la fuerza de atracción entre el núcleo y el electrón entrante.
2. El tamaño de las repulsiones electrón-electrón.

El factor (1) disminuye a lo largo de un grupo a medida que el electrón se lleva a una capa que está más alejada del núcleo; por lo tanto, la afinidad electrónica debería disminuir a lo largo de un grupo.

El factor (2) también disminuye a lo largo de un grupo a medida que los orbitales se hacen más grandes: los electrones están más separados y se repelen menos entre sí. Una menor repulsión entre electrones debería facilitar la introducción de otro electrón en la esfera de influencia del núcleo, por lo que (2) debería hacer que la afinidad electrónica aumente en magnitud a lo largo de un grupo.

Los factores (1) y (2) actúan, por lo tanto, en oposición entre sí. La tendencia general en las afinidades electrónicas es disminuir a medida que avanzamos en el grupo ((1) gana), pero este no es un cambio suave y los valores de afinidad electrónica alcanzan su pico en el 3er periodo, y luego disminuyen después de eso.

2. Explique el comportamiento de la gráfica de EI. Por ejemplo, no deje de explicar lo siguiente:



- a) las primeras energías de ionización (EI) del B y Al son menores que la del Be y Mg;
- b) las primeras energías de ionización (EI) del O y S son menores que la del N y P
- c) En general hay un incremento de la primera EI hacia el Ne y Ar

3. Calcule el ΔH_f° para el catión complejo $[Co(NH_3)_6]^{2+}(g)$ y el ΔH_f° del $[Co(NH_3)_6]Br_2(s)$ si contamos con la siguiente información:

Energías (kJ/mol)	Cl	Br	$[Co(NH_3)_6]Cl_2(s)$
$\Delta_{at}H^\circ$	121	112	
Eae	354	330	
Δ_fH°			-1005
Radio iónico (nm)	0.181	0.196	0.260

Explicación Con el fin de encontrar el Δ_fH° para formar el catión complejo debe plantearse el ciclo de Born–Haber para el cloruro que nos ayude a identificar las incógnitas. Es importante resaltar que por tratarse de un catión complejo no se cuenta con un Δ_fH° ni con la primera energía de ionización por lo que, de acuerdo con la definición de entalpía de formación (entalpía asociada a la formación de un mol de cualquier sustancia, ion en este caso, a partir de sus elementos en el estado estándar,

$Co + 3 N_2 + 9 H_2 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}(g) + 2 e^-$, esta última es una cantidad que se desconoce y que llamaremos “Y” como primera incógnita (Δ_fH° para formar el catión complejo). Tampoco conocemos la entalpía de red cristalina $\Delta_{red}H^\circ$, pero podemos calcular la energía de red (U_0) utilizando la ecuación de Kapustinsky, esto porque se cuenta con datos limitados sobre los cristales iónicos involucrados.

Ciclo de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$	Energías (kJ/mol)	
$2[1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g})]$	$2(121) = 242$	$\Delta_{\text{at}}\text{H}^\circ$
$2[\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})]$	$2(-354) = -708$	Eae
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$	(U_0)	$\Delta_{\text{red}}\text{H}^\circ$
$\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	Y	$\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g})$
$\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$	-1005	$\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ \text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$

Cálculo de $\Delta_{\text{red}}\text{H}^\circ$ o U_0 para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$ con la ecuación de Kapustinsky.

$$U_0 = \frac{108vz^+z^-}{r^+ + r^-} = \frac{(108)(3)(2)(-1)}{0.260+0.181} = -1469.4 \text{ kJ/mol}$$

Con el valor de U_0 ya se puede despejar del ciclo la primera incógnita Y.

$$Y = -1005 - 242 + 708 + 1469.4 = 930.4$$

Respuesta: $Y = \Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g}) = 930.4 \text{ kJ/mol}$

Para calcular el $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ$ del bromuro, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$, requerimos un ciclo similar al planteado inicialmente para el cloruro, pero ahora tendremos los datos para la formación del anión bromuro en lugar del cloruro, la entalpía de red cristalina $\Delta_{\text{red}}\text{H}^\circ$ debe calcularse para este caso de igual manera que se hizo anteriormente (U_0):

$$U_0 = \frac{108vz^+z^-}{r^+ + r^-} = \frac{(108)(3)(2)(-1)}{0.260+0.196} = -1421 \text{ kJ/mol}$$

Ciclo de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$	Energías (kJ/mol)	
$2[1/2 \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Br}(\text{g})]$	$2(112) = 224$	$\Delta_{\text{at}}\text{H}^\circ$
$2[\text{Br}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-(\text{g})]$	$2(-330) = -660$	Eae
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{g}) + 2\text{Br}^-(\text{g}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$	$(U_0) = -1421$	$\Delta_{\text{red}}\text{H}^\circ$
$\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	930.4	$\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g})$
$\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$	? -926.6	$\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ \text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$

Con el valor de U_0 ya se puede obtener el valor de $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ$ del bromuro sumando todas las energías.

$$\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ = 224 - 660 - 1421 + 930.4 = -926.6$$

Respuesta: $\Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s}) = -926.6 \text{ kJ/mol}$

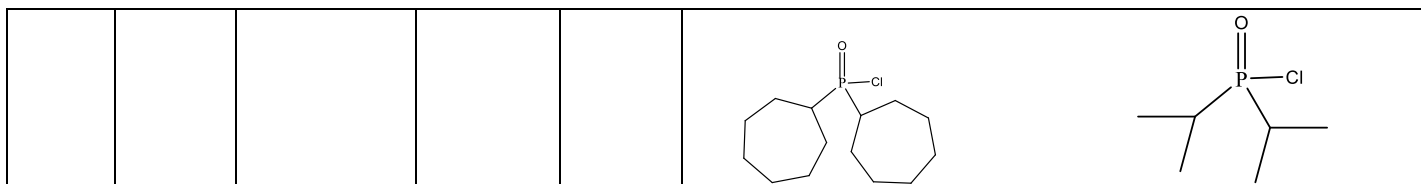
4. Señale cuál(es) de los siguientes ordenamientos en función de la energía de enlace sencillo es (son) correcto(s)? Argumenta sobre razones que expliquen por qué son correctos o incorrecto.

- a) $\text{B-H} > \text{N-H} > \text{O-H} > \text{F-H}$
- b) $\text{O-H} > \text{S-H} > \text{Se-H} > \text{Te-H}$
- c) $\text{F-F} > \text{Cl-Cl} > \text{Br-Br} > \text{I-I}$
- d) $\text{N-N} > \text{P-P} > \text{As-As} > \text{Sb-Sb}$

Respuesta: el b) es el único ordenamiento correcto

5. Calcule el ΔG_{f} de la molécula $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}]$. Los datos requeridos aparecen en la tabla:

ΔH_{atm}	kJ/mol	S°_{298} x elemento (J/Kmol)	E_{enlace}	kJ/mol	$S^\circ_{298} = 163 + 1.4(\text{M}) - 2.6 \times 10^{-3}(\text{M})^2$ Regla de Trouton: $\Delta H_{\text{vap}} = 88(\text{T}_{\text{ebullición}} \text{ en K}) \text{ J/mol K}$ Análogo: Temperatura de ebullición de Cloruro dicianohexilfosfínico es de 108°C
$\text{P}_4(\text{s})$	315	44	C-H	416	
$\text{H}_2(\text{g})$	218	65.3	C-C	345.5	
$\text{Cl}_2(\text{g})$	121	111.5	C-P(V)	498	
$\text{C}(\text{s})$	715	5.7	Cl-P(V)	265	
$\text{O}_2(\text{g})$	249	102.5	P(V)=O	589	



Explicación Con el fin de encontrar el $\Delta_f G^\circ$ de $[(C_3H_7)_2P(O)Cl]$ a temperatura estándar (298 K) debe plantearse el ciclo termodinámico para este compuesto covalente que por comparación con el análogo conocido sabemos que es un líquido a temperatura ambiente. Con este ciclo obtendremos el $\Delta_f H^\circ$ primero y posteriormente el $\Delta_f S^\circ$ y el $\Delta_f G^\circ$

Ciclo de $[(C_3H_7)_2P(O)Cl]$ (l)	Energías (kJ/mol)		
$1/4 P_{4(s)} \rightarrow P_{(g)}$	315	ΔH_{atm}	315
$7H_{2(g)} \rightarrow 14H_{(g)}$	$218 \times 14 = 3052$	ΔH_{atm}	3052
$1/2 Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)}$	121	ΔH_{atm}	121
$6C_{(s)} \rightarrow 6C_{(g)}$	$715 \times 6 = 4290$	ΔH_{atm}	4290
$1/2 O_{2(g)} \rightarrow O_{(g)}$	249	ΔH_{atm}	249
$14H_{(g)} + Cl_{(g)} + P_{(g)} + 6C_{(g)} + O_{(g)} \rightarrow iPr_2POCl_{(g)}$	$X = -D_{enlace}$	$-D_{enlace}$	-9056
$iPr_2PClO_{(g)} \rightarrow iPr_2POCl_{(l)}$	$Y = \Delta H_{condensación}$	$-\Delta H_{vap}$	-33.5
$1/4 P_4(g) + 7 H_{2(g)} + 1/2 Cl_2 + 6C_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow C_6H_{14}POCl_{(l)}$	?	ΔH_f	-1062.5

Con el ciclo planteado intentamos calcular los valores que no conocemos X y Y. X es la menos energía de disociación (-D) que podemos calcular a partir de la energía de enlace promedio de todos los enlaces de la molécula problema y Y es el $\Delta H_{condensación}$ que podemos calcular a través del $-\Delta H_{vap}$ con ayuda de la regla de Trouton para la ΔH_{vap} .

$$X = -D = -[14 \times C-H + 4 \times C-C + 2 \times P(V)-C + P(V)-Cl + P=O] = -[14 \times 416 + 345.5 \times 4 + 498 \times 2 + 265 + 589] = -[5824 + 1382 + 996 + 265 + 589] = \mathbf{-9056}$$

La temperatura de ebullición del Cloruro dicitclohexilfosfínico es de 108 °C **381 K** (grados Kelvin). Este valor será nuestra aproximación al valor de la temperatura de ebullición de la molécula problema. Además, dividiremos entre mil para obtener kJ (kilo-joules) y no J (o una regla de tres para cambiar de J a kJ, 1 kJ tiene 1000 joules)

$$Y = \Delta H_{condensación} = -\Delta H_{vap} \text{ (ya en kJ/mol)} = -[88(381)/1000] = \mathbf{-33.5 \text{ kJ/mol}}$$

Por lo tanto, el $\Delta_f H^\circ$ de $[(C_3H_7)_2P(O)Cl]$ puede calcularse con la suma de todas las energías en el ciclo planteado (columna en amarillo): $\Delta_f H^\circ = \mathbf{-1062.5}$

Para calcular el $\Delta_f S^\circ$ y después el $\Delta_f G^\circ$ a partir de $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T(\Delta_f S^\circ)$, necesitamos aproximar el valor de la entropía de la molécula problema usando la fórmula empírica para moléculas poliatómicas gaseosa (la fórmula se proporciona) y requiere del peso molecular (M).

$$S^\circ_{298} = 163 + 1.4(168.6) - 2.6 \times 10^{-3}(168.6)^2 \text{ (molécula poliatómica gaseosa)}$$

$$C_6H_{14}ClPO \quad M = 168.6$$

$$= 163 + 236.04 - 2.6 \times 10^{-3}(28425.96) = 163 + 236.04 - 73.90 = 325.14$$

No debe olvidarse hacer la Corrección x CAMBIO DE ESTADO de gaseoso a líquido. Con Trouton obtenemos el valor para la molécula gaseosa, la misma fórmula asume un valor general para la entropía del cambio de estado de 88, por lo tanto habría que restarlo.

$$S^\circ_{298} = 325 - 88 = \mathbf{237 \text{ J/Kmol}}$$

Y con este valor y los datos de entropía por elemento tenemos que ΔS°_f de la reacción de formación de la molécula problema, $C_6H_{14}ClPO$, es: $\Delta S^\circ_f = \sum S^\circ_{productos} - \sum S^\circ_{reactivos}$

$$\Delta S^\circ_f = S^\circ_{298} C_6H_{14}ClPO(l) - 1/4 S^\circ_{298} P_4 - 7 S^\circ_{298} H_2 - 1/2 S^\circ_{298} Cl_2 - 6 S^\circ_{298} C - 1/2 S^\circ_{298} O_2$$

$$\Delta S^\circ_f = 237 - \frac{1}{4}(44 \times 4) - 7(65.3 \times 2) - \frac{1}{2}(111.5 \times 2) - 6(5.7) - \frac{1}{2}(102.5 \times 2)$$

$$= 237 - 44 - 914.2 - 11.5 - 34.2 - 102.5 = -969.4 \text{ J/Kmol}$$

Y ya con estos resultados calculamos $\Delta G^\circ_f = \Delta H^\circ_f - T\Delta S^\circ_f$ (a temperatura estándar de 298 K)

Respuesta: $\Delta G^\circ_{f \text{ 298}} = -1062.5 - 298(-0.9694) = -1062.5 + 288.88 = -773.6 \text{ kJ/mol}$

6. Explique ampliamente el comportamiento conocido como “efecto del par inerte”. Considere ejemplos de este efecto en todo el bloque p (en cualquier periodo y grupo).

MATERIAL DE APOYO Y CONSULTA:

1. Dasent, W. E. *Inorganic Energetics: an introduction*, 2nd Edition. Cambridge, University Press, **1982**.

Los Capítulos 1 a 4 son excelentes para la energética de los compuestos (iónico y covalente). 1 y 2 contemplan un repaso de la termodinámica básica requerida y de las propiedades periódicas. 3 revisa el modelo iónico y 4 el modelo covalente

2. Huheey, James E., Keiter, E. A. y Keiter, R. L., *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, HarperCollinsCollegel Pub., 4ta Ed. **1993**.

La parte sobre el modelo iónico (teórico y experimental (ciclo de Born-Haber) está muy completo en este libro. Capítulo 4, a partir de p 92

3. Owen, S. M. y Brooker, A. T. *A guide to Modern Inorganic Chemistry*, Logman G. UK Lt., Singapur, **1991**.

Este texto ofrece un resumen muy completo sobre la mayoría de los temas revisados en el curso. Es un resumen, pero es muy puntual e incluye preguntas y ejercicios resueltos para los aspectos más relevante. Los capítulos 1 (estructura atómica y estabilidad) y 2 (enlace covalente e iónico) son excelentes para los temas base (termodinámica, estructura y periodicidad) y para energética de las reacciones inorgánicas (cap.2).

4. W. E. Dasent, Nonexistent compounds, *Journal of Chemical Education*, 1963, 40, 3, 130 – 134. Artículo disponible desde computadoras UNAM

El tema del efecto del par inerte desafortunadamente no se encuentra claramente descrito en la mayoría de los libros, o la mayoría de las ocasiones se alude al mismo únicamente como una tendencia para los elementos pesados 13 a 15 para su explicación (ni si quiera considera a los átomos con quienes pueden estar interactuando), por lo que este artículo (también existe un libro con el mismo nombre y de W. E. Dasent, QD471 D33, disponible en facultad e Instituto de Química, UNAM), es un material invaluable para comprender el tema. Los casos 1, 3, 5 (el caso de los elementos pesados) y 6 explican ejemplos en toda la tabla periódica en el artículo. Sobre este mismo tema en la referencia 3 (Owen), p 59, 65, 73, 81 y 86, también puedes encontrar explicaciones de diferentes ejemplos.

Adicionalmente, debes recordar que los temas base de esta unidad ya fueron introducidos en los cursos de Química Inorgánica I (1310) y de Estructura de la Materia (Clave) por lo que recomiendo revisar los temarios de estos cursos. No olvides que también cuentas con material semejante a esta para esos cursos.

UNIDAD 2

2. PARTICIPACIÓN DE LOS ORBITALES EN LOS ENLACES DE LOS NO-METALES.

2.1. Introducción. El carácter iónico y covalente.

2.2. Generación de orbitales sigma y pi en los compuestos de los no metales (enlace sencillo y múltiple).

2.4. Participación de los orbitales "d" en el enlace de los compuestos de silicio, fósforo, azufre y xenón.

Partiendo del conocimiento de modelos para explicar el enlace químico como TEV (teoría de enlace valencia), y la teoría de orbitales moleculares (TOM) aplicada a moléculas diatómicas, así como que ya deberías de ser capaz de predecir geometrías moleculares a través de la hibridación y el sencillo modelo

RPECV (repulsión de los pares electrónicos en la capa de valencia), todos temas revisados en Química Inorgánica 1 (1310), podemos avanzar en el entendimiento del enlace químico en los compuestos que forman los elementos del bloque principal (bloques s y p) y su reactividad. Esto a través de la profundización en los modelos de enlace comunes y su confrontación (TEV, TOM, ácidos-bases duros y blandos). Los estudiantes deberían responder con más de un modelo a cuestionamientos relativos a los enlaces, y la reactividad de los compuestos y deberían discernir, en algunos casos, cual es el modelo más adecuado para diferentes cuestiones de acuerdo con las limitaciones de cada modelo.

7. ¿Podrían existir las siguientes moléculas (aplica la teoría que consideres más adecuada)? ¿cuál tiene el enlace más largo entre c y d? a) He_2^{+2} b) Ne_2 c) CN^+ y d) CN . Explica.

Respuesta: Utilizando Orbitales moleculares, la única molécula que no existiría sería b). La distancia más larga entre c) y d) corresponde a c)

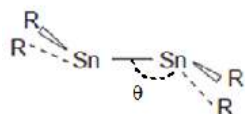
Nota: Sí no te queda claro el porque de la solución es necesario que revises las bases que se vieron en Q. Inorgánica I.

8. ¿De acuerdo con los diagramas de correlación de Orbitales moleculares (OM) de Walsh propuestos, ¿cuál es la geometría de los iones H_3^+ y H_3^- ? Argumente por qué en cada caso.

Ref. 5, cap.5 p 81 fig 5.3	Explicación: Utilizando el diagrama comparativo entre los OM para moléculas lineales o con geometría de triángulo equilátero, sólo tenemos que contar los electrones de cada ion (H_3^+ 2 electrones y H_3^- 4 electrones) y colocarlos en las 2 opciones, de manera que podamos decidir con base a la energía del último orbital ocupado (HOMO), el delta de energías de este y el primero desocupado (LUMO) $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ y considerando que una geometría no es apta si el HOMO que parcialmente lleno o semi-lleno. Respuesta: Podemos concluir que H_3^+ es triangular, mientras que H_3^- tiene que ser lineal.
-----------------------------------	---

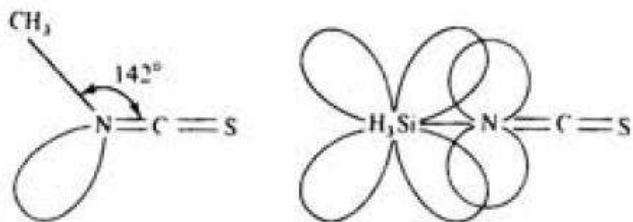
9. Explique los factores determinantes para la formación de los enlaces $\pi\pi$ - $\pi\pi$ en los elementos pesados del bloque p. Considere similitudes y diferencias con el caso del carbono y los elementos cabeza de grupo del 2do periodo.

10. ¿A qué se debe que las especies $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$ (E= elemento) análogas de los alquenos ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$) presenten un ángulo de piramidalización θ ? Por ejemplo con E = Sn:



11. El arreglo geométrico lineal del isotiocianato de sililo, $\text{H}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, no concuerda con la predicción de la Teoría de Repulsiones de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (TRPECV), de hecho el análogo con metilo (isocianato de metilo $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$) no presenta la misma geometría, ¿cuál es la geometría esperada según RPECV?. Especule sobre una posible justificación para la linearidad observada.

Respuesta: De acuerdo con el modelo RPECV debería esperarse la angularidad del enlace N–EH₃ (E (elemento) = Si o C) con respecto al fragmento isocianato en un sistema AX₂P donde el N (A) está unido a los fragmentos –EH₃ (comparte 1 electrón de valencia) y =C=S (comparte 2 electrón de valencia). Por lo tanto, el N tiene un par libre (P) para completar los 5 electrones de valencia. Entonces, la geometría esperada alrededor de N (A) debería ser angular como se muestra en la figura de la izquierda para el isotiocianato de metilo (tomada de la referencia 2 (Huheey, J.E., Capítulo 18, p 872.) y no lineal (derecha).



Explicación: El primer argumento para tratar de dar una explicación sería la mayor repulsión electrónica del par libre (P) del N con un fragmento mucho más grande e impedido como el sililo (SiH₃) en comparación con el metilo (CH₃), que no permitiría la expresión geométrica del par libre (P) en H₃Si–N=C=S. Entonces el par libre se ubicaría en un orbital p puro del N. Otro argumento posible sería proponer la participación de los orbitales 3d vacíos del Si que por simetría podrían traslaparse con ese orbital p puro del N y formar una interacción π ($2p\pi$ - $3d\pi$ como la que se ilustra). Sin embargo, la mayor objeción a la participación de los orbitales d en los enlaces en los no metales surge de que la energía de estos orbitales vacíos es muy alta y por lo tanto no sería adecuados para interactuar con el resto de orbitales de valencia de más baja energía (TOM), o que, según TEV, la energía de promoción requerida para la hibridación de estos orbitales sería muy alta.

MATERIAL DE APOYO Y CONSULTA:

- Albright, T.A.; Burdett, J. K., Whangbo M-H, Orbital Interactions in Chemistry, 2nd Edition, 2013, 848pp ISBN: 978-0-471-08039-8

Para TOM: El libro revisa la teoría de los orbitales moleculares, permite conectar la teoría con los campos tradicionales de la química para estudiar la estructura química y los problemas de reactividad. Es un libro para todos los niveles, lo pueden revisar desde principiantes hasta avanzados.

- Burdett, J. K., Chemical Bonds: A Dialog, Wiley, Sussex, England; 1997. ISBN:9780471971306, 0471971308.

El libro proporciona explicaciones específicas para comprender diferentes cuestiones sobre enlace. Para esta unidad el capítulo 6 sobre la participación de Orbitales d es relevante.

- Referencia 3 (Owen, S. M.) Capítulos 2 a 4. Nuevamente, esta guía es útil para los temas relativos a modelos de enlace covalente aplicado a compuestos del grupo principal (Cap. 2 y 3). Además, el cap. 4 revisa el tema de los enlaces múltiples en el bloque principal y sobre hipercoordinación es conveniente revisar tanto el cap. 3 como el 2.
- Referencia 2 (Huheey, J. E.). El libro ofrece un buen repaso de lo visto en Q. Inorgánica I y avanza en los modelos, p 148 a 182. El capítulo 18 (periodicidad) trata sobre el tema de participación de orbitales d (desde p 866). El capítulo 16 sobre cadenas, anillos, cajas--- p 738) presenta una buena explicación de los enlaces sencillos, múltiples y los deficientes en electrones ($3c-2e$).

Adicionalmente, el tema del enlace químico, la TEV, las bases de TOM y simetría ya fueron introducidos en los cursos de Química Inorgánica I (1310) por lo que recomiendo revisar estos cursos.

UNIDAD 3

3. LOS COMPUESTOS DE LOS ELEMENTOS DEL BORO AL FLUOR

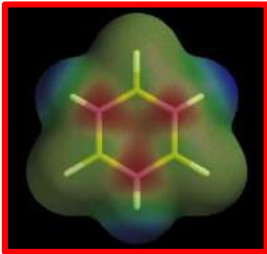
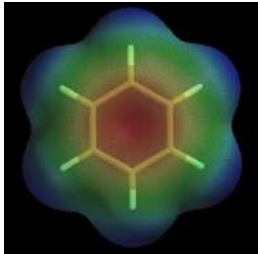
- El diborano como ejemplo de compuestos deficientes de electrones.
- Teorías de enlace para explicar el enlace deficiente en electrones.

- 3.3. Reglas topológicas para la representación de los boranos y carboranos. (closos, aracos, nidos).
 3.4. Borazinas como primer ejemplo de anillos inorgánicos.
 3.5. Fluoruros de oxígeno, OF_2 , O_2F_2 , O_3F_2 y O_4F_2 .

El tema principal de la unidad es entender las peculiaridades de los elementos cabeza de grupo y porque resultan tan diferentes de los elementos más pesados (del tercer periodo en adelante). Aquí resulta indispensable comprender los enlaces deficientes en electrones, explicados a través de las teorías de TEV y TOM, sus implicaciones en geometrías y reactividad.

12. Explique el enlace tricéntrico deficiente en electrones ($3c-2e$). ¿Por qué no BH_3 sino B_2H_6 ? ¿por qué no dimeriza como el fragmento CH_3 que forma el etano? ¿Qué otro hidruro covalente podría presentar esta interacción?
13. Teniendo en mente la interacción π ($2p\pi-2p\pi/3p\pi$) que se establece en el Trifluoruro de boro y el tricloruro diga, cuál de ellos sería más ácido. Considerando que el ataque de una base implica un cambio en la coordinación y geometría: $\text{BX}_3 + \text{base} \rightarrow [\text{base}:\text{BX}_3]$. Explique.
14. Explique que interacción π B–E (E= Elemento) presenta la mayor fuerza de los enlaces, por ejemplo, entre el enlace π B–N (de la Borazina, $[\text{BN}]_3$, o de $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$) y el enlace π B–F (del BF_3) (π B–N vs π B–F).
- Respuesta:** π B–N > π B–F. Debido a que una disminución de la diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$) entre los elementos que forman el enlace π B–E origina una menor diferencia entre la energía de los orbitales p que participan del enlace π en el caso del B y del N y por lo tanto enlaces π B–N más fuertes.
15. Explique la diferencia entre la aromaticidad de compuestos como el benceno y la borazina.
- Respuesta:** La borazina $[\text{BN}]_3$ es un ciclo inorgánico aromático similar al benceno, que a diferencia de éste, contiene enlaces π B=N que por tener átomos con diferente electronegatividad presenta polaridad en el enlace π (B δ^+ y N δ^-) lo que incrementa la susceptibilidad hacia el ataque nucleofílico, haciendo al ciclo más reactivo que el benceno (C=C). Adicionalmente, el traslape π entre orbitales p de diferente energía es menos efectivo que el del benceno (C=C).

Properties	Borazine	Benzene
Mol wt	80.5	78.1
b.p	55°C	80°C
density	0.81	0.81
Trouton const	89.5	88.2
Critc. temp	252°C	288°C
planarity	planar	planar
B-N/C-C Distance Å	1.46	1.42


vs


MATERIAL DE APOYO Y CONSULTA:

- Referencia 6 (Burdett, J K.). En este caso tiene un capítulo sobre lo que hace tan diferente a los elementos del 2do periodo (Capítulo 4, p 33).
- Referencia 2 (Huheey, J.E.). El tema de enlaces deficientes en electrones se revisa en el caso particular del boro en el capítulo 16 a partir de p789, para borazina p 765-69.
- Referencia 3 (Owen, S. M.). Presenta un resumen completo de los compuestos covalentes deficientes en electrones como compuestos de Li, Mg, Be y el clásico B y sus congéneres pesados (Gpo. 13) p 53-64 (y sobre el resto de cabezas de grupo) en el capítulo 3, así como de sus compuestos organometálicos en el capítulo 5.

UNIDAD 4

4. LOS COMPUESTOS DE SILICIO, FÓSFORO Y AZUFRE

- 4.1. Silanos. Comparación de los efectos de reactividad, longitud de enlace y geometría con los compuestos análogos del carbono.
- 4.2. Sitios ácidos y básicos en los silanos como una forma de reactividad.
- 4.3. Fosfazanos y fosfazenos. Compuestos cíclicos y lineales. El carácter ácido-base de estos compuestos.
- 4.4. Los compuestos de azufre y nitrógeno. Polímeros y propiedades conductoras.

Establecer el comportamiento químico de las familias del bloque principal iniciando en los elementos del tercer periodo, a partir de los cuales la variación del radio será paulatina al igual que el cambio en su reactividad. Es importante contrastar el comportamiento observado en el 2do periodo con el resto de las familias. Así, se presenta un nuevo tipo de enlace, el de 3 centros- 4 electrones a partir del fenómeno de la hipercoordinación (hipervalencia), la formación de concatenatos o cajas homonuclear disminuye, pero surgen concatenatos y ciclos heteronucleares de suma importancia como los siloxanos y los fosfazenos.

16. Describa y explique cuál es la tendencia observada en el bloque p (por grupos) hacia la concatenación (grupos 14 a 17) y/o formación de cajas (Grupo 13).

17. Explique la interacción π en los ciclofosfazeno y/o los ciclosiloxanos.

18. ¿El ciclo $[S_4N_4]^{+2}$ es un análogo aromático del benceno? Explique

Respuesta: Si es un análogo aromático del benceno con 10 e ($4n+2$)

Explicación: Haciendo el conteo de electrones:

Número total de electrones de valencia = 4 X 6 + 4 X 5 -2 = 42e	
S	N carga
Ocho enlaces S-N	-16e
Ocho pares solitarios (uno en cada átomo)	-16e
Total	10e

Tenemos 10 electrones, es decir ($4n+2$), con $n = 2$, para el enlace π . Por lo tanto, el sistema es aromático y plano (para maximizar el enlace π), con longitudes de enlace S-N iguales y más cortas que la suma de los radios covalentes. En marcado contraste con los hidrocarburos aromáticos, los compuestos de anillo aromático S-N son todos coloridos; esto es una consecuencia del enlace π más débil en esos compuestos SN. Existe una cantidad considerable de compuestos de SN, algunos de los cuales tienen propiedades inusuales, son importantes en muchos los procesos sintéticos industriales, son relevantes para el metabolismo microbiano, el tratamiento de aguas residuales, la química acuática, del suelo y atmosférica, y los procesos de combustión.

MATERIAL DE APOYO Y CONSULTA:

- 12. Mingos, D. M. P., *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1998**. Este libro ofrece un resumen de la estructura, enlace y tendencias por grupo de los elementos del bloque principal. Esto en el capítulo 2 desde el 2.4 hasta 2.8.
- 13. Referencia 2 (Huheey, J.E.) El capítulo 16 sobre cadenas, anillos, cajas, y clústeres revisa la concatenación por grupos (14 a 17), mientras que la formación de anillos a partir de Fosfazenos, siloxanos y otras combinaciones relevantes se revisan a partir de la p 769 a 780.
- 14. Referencia 3 (Owen, S. M.) El libro ofrece un excelente resumen de las diferencias de las interacciones π entre el 2do y el tercer periodo y la formación y el enlace de anillos a partir de fosfazenos, siloxanos y otras combinaciones relevantes (Capítulo 4)

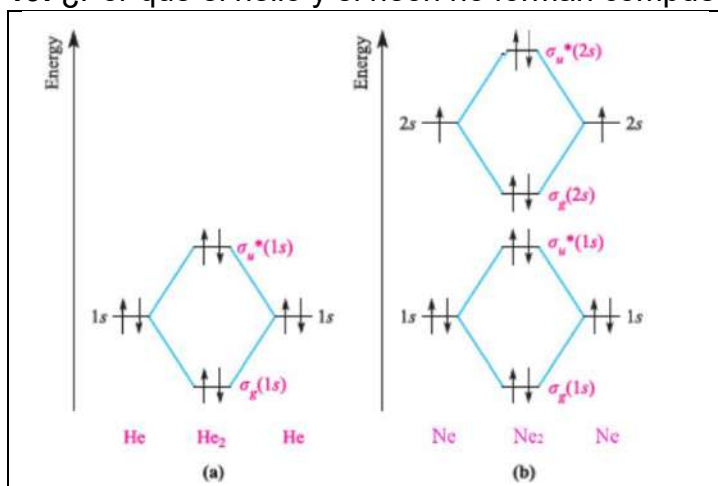
UNIDAD 5

5. LA QUÍMICA DE LOS GASES NOBLES

- 5.1. Introducción histórica del por qué fue tardío el descubrimiento de compuestos de gases nobles.
- 5.2. ¿Por qué el helio y el neón no forman compuestos?
- 5.3. Óxidos y fluoruros de xenón.

Dado el avance de las investigaciones químicas en esta área, en la actualidad, es imprescindible conocer la química de este grupo con mayor profundidad. El primer compuesto que contiene un GN (gas noble) fue el hexafluoroplatinato de xenón (XePtF_6 , 1962) e inició las investigaciones que dieron lugar a la obtención de compuestos con Xe y Kr. En el año 2000 se obtuvo el primer compuesto estable de argón, HArF , y se ha tratado de sintetizar un análogo de He. Los compuestos de GN son importantes para entender el fenómeno de hipervalencia o hipercoordinación (enlaces 3centros-4electrones, 3c-4e), la geometría esperada por el modelo RPECV y, aunque exótica, la química de los más ligeros es fundamental para la química especial y planetaria.

19. ¿Por qué el helio y el neón no forman compuestos?



Respuesta: De acuerdo con TOM el orden de enlace sería cero para compuestos tan simples como He_2 o Ne_2 . Los elementos más pequeños tienen menos posibilidades de reactividad que sus congéneres más pesados. El He es el elemento con el más alto potencial de ionización y la menor polarizabilidad, por lo que difícilmente podría formar un enlace químico. Se han detectado especies metaestables tanto de He como de Ne. En 1985 fue posible observar el He_2^+ , que tiene el orden de enlace de 1, una longitud de enlace de 0,70 Å y energía de disociación de -200 kcal/mol. Es una especie metaestable con una vida media de 10^{-6} s.

También se han observado y estudiado teóricamente especies clústeres de helio, He_n^+ ($n = 2-7$) y se conocen numerosos aductos de helio con iones monoatómicos del tipo: He_nE^+ y He_nE^- ($n \geq 1$), los cuales han sido investigados experimental y teóricamente por su interés en la química de las atmósferas planetarias. El Ne es, después del helio, el elemento más inerte de la tabla periódica. No se han logrado aislar compuestos de Ne, aunque se han logrado detectar los iones NeH^+ , HeNe^+ , NeAr^+ por espectrometría de masas.

20. Discuta sobre la naturaleza de los enlaces GN-E (Gas Noble – Elemento), por ejemplo, en los fluoruros de Xe. Explique el enlace y argumente sobre por qué la TEV (hibridación) no puede explicar estos enlaces de manera satisfactoria, como tampoco podría en el caso de los compuestos interhalógenos.

21. Esboce de manera cualitativa cual sería el diagrama de orbitales moleculares de una molécula como KrH_2 , como ejemplo de un enlace de 3centros-4 electrones (3c-4e) ¿Qué geometría debería presentar, que orbitales del Kr participan?

MATERIAL DE APOYO Y CONSULTA:

15. Massey, A. G., Main group Chemistry, Wiley; 2nd Ed., Capítulo 11, p 376.

El capítulo expone la química descriptiva del grupo, así como el enlace y la geometría de los compuestos conocidos.

16. M Ceroni-Galoso y K Durand, Compuestos de helio, neón y argón. *Rev. Soc. Quím. Perú* [online]. 2006, vol.72, n.4 [citado 2014-12-11], p. 205-225 . Disponible en: http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2006000400005&lng=es&nrm=iso. ISSN 1810-634X.

Artículo de educación en español que ilustra muy bien la importancia actual de la química del grupo 18, en particular la de los elementos ligeros del grupo, que normalmente es poco revisada, pero también revisa la historia y a los elementos más reactivos.

17. Referencia 2 (Huheey, J.E.). El capítulo 17, p 824 está dedicado a este grupo y al de los gases nobles. Es una buena opción para estudiar.

UNIDAD 6
6. INTERHALÓGENOS Y PSEUDOHALÓGENOS
6.1. Compuestos interhalogénicos XY _n
6.2. Iones polihalogénicos, XY _n (n= par). Cationes polihalogénicos.
6.3. Iones poliyodados, I _x .
6.4. Pseudohalógenos: características, electronegatividad. Clasificación: a) Moléculas libres. b) Iones.
6.5. Capacidad de desplazamiento de halógenos.

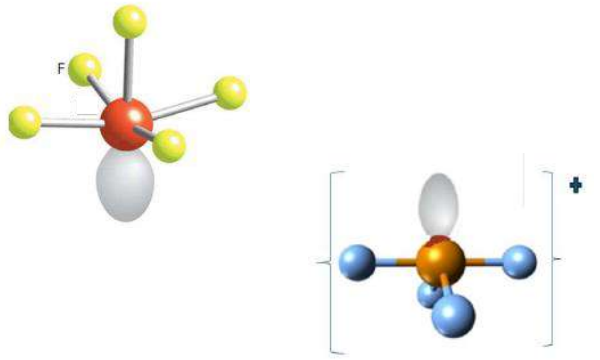
Otro ejemplo de los compuestos hipercoordinados y el enlace de 3c-4e es el de los interhalógenos y los pseudohalógenos. El enlace es anómalo con una fuerte contribución iónica. Típicamente, los enlaces interhalógenos son más reactivos que los enlaces en los halógenos diatómicos, porque los enlaces interhalógenos son más débiles, excepto el de F₂. El poder de oxidación de un interhalógeno aumenta con el número de halógenos adheridos al átomo central, así como con la disminución del tamaño del átomo central del compuesto. Tiene aplicaciones como buenos agentes halógenos. Además, el monoclóruo de yodo tiene aplicaciones como para ayudar a medir la saturación de las grasas y los aceites, y como catalizador de algunas reacciones. Son ejemplos perfectos de los comportamientos ácido-bases de Lewis-

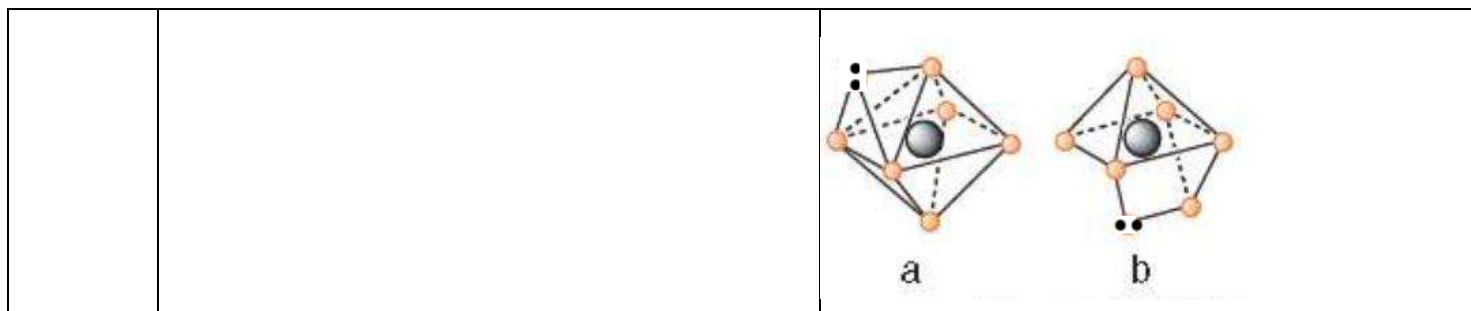
22. Ordene de acuerdo con la fuerza del enlace sencillo los interhalógenos XF (X = F, Cl, Br, I). Explique. ¿El orden de la fuerza de enlace es igual para cualquier interhalógeno XF_n (n = 3 o 5)?

23. El pentafluoruro de yodo se autoioniza. Deduzca las fórmulas del catión y anión que se forman en el equilibrio y escriba una ecuación balanceada. ¿Qué geometría tienen las tres especies (dibújelos)? ¿Cuál ion es el ácido de Lewis y cuál es la base de Lewis? Explique

Respuesta y explicación: La autoionización podría darnos: $2 \text{IF}_5 \rightarrow \text{IF}_4^+ + \text{IF}_6^-$

La geometría de acuerdo con el modelo RPECV

	Geometría/ ácido/base de Lewis	
IF₅	Pirámide de base cuadrada, [AX ₅ P]	
IF₄⁺	Balancín, [AX ₄ P] Acido (puede aceptar más F) y Base de Lewis (posee un par libre que puede donar).	
IF₆⁻	Puede ser un octaedro distorsionado, [AX ₆ P], con el par saliendo por una cara o por la arista. Recuerda que para más de 6 pares electrónico existen más de una geometría posible. Ácido y base de Lewis	



24. En la fría atmósfera de la Antártida, la primera etapa de la destrucción catalizada del ozono es la formación del dióxido de dicloro a partir del radical monóxido de cloro. Dibuje una estructura probable de la molécula de dióxido de dicloro. ¿Es totalmente lineal o es angular?

MATERIAL DE APOYO Y CONSULTA:

18. Referencia 15 (Massey, A. G.) El capítulo 10 (p 339) expone la química descriptiva del grupo 17, así como el enlace y la geometría de los compuestos interhalógenos y pseudohalógenos
19. Referencia 2 (Huheey, J.E.). El capítulo 17, p 824 está dedicado al grupo de los gases nobles y al 17. Es una buena opción para estudiar
20. Una buena opción para repasar la geometría y el modelo RPECV puedes encontrarla en la siguiente dirección web, donde podrás realizar muchos ejercicios, desde muy fáciles hasta donde desees incrementar la dificultad (indirectamente también puedes practicar sobre hibridación): <https://chemquiz.net/geol/>