



Universitat de les Illes Balears
Departament de Química

NOMBRE y APELLIDOS.....

1. (1'5 puntos) *¿Cuál es el número atómico y el símbolo químico del elemento situado en el cuarto periodo y grupo 7 de la tabla periódica?*

La casilla de intersección de la cuarta fila y la séptima columna es el Manganese

Símbolo químico: Mn

Número atómico, $Z=25$

Nota: El **grupo 7** no es el grupo **7A**, ni el grupo **VIIA**, coincide con el grupo **7B** que es el mismo que el **VIIB**.

- a. *¿Cuál es su configuración electrónica? Establézcala en notación spdf.*

Configuración completa (spdf): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

- b. *Haga un diagrama de orbitales atómicos por cajas en donde se refleje dicha configuración.*

1s	2p	2p	2p	3s	3p	3p	3p	3p	3d	3d	3d	3d	3d	4s
														↑↓
									↑	↑	↑	↑	↑	
					↑↓	↑↓	↑↓							
				↑↓										
		↑↓	↑↓	↑↓										
	↑↓													
↑↓														

En la tabla, arriba está indicado el nombre de la subcapa. Dentro de las cajas se indica el número de electrones en cada orbital y el estado de espín. La diferente altura de las cajas indica el orden de energía de las capas y las subcapas atómicas.

- c. *¿Cuál es la configuración electrónica del catión X^{2+} de dicho elemento? ¿tendrá propiedades magnéticas este ión? ¿Espera que sean muy diferentes estas propiedades de las del átomo neutro? ¿Por qué?*

Los electrones que se pierden para formar el catión son los de más alta energía. Por tanto:

Configuración completa de Mn^{2+} (spdf): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

Será un ión con fuerte momento magnético, ya que tiene cinco electrones desapareados.

El momento magnético del ión será prácticamente igual al del átomo neutro, ya que tienen el mismo número de electrones desapareados.

2. (0,5 puntos) *El espectro del magnesio tienen una línea a 266,8 nm. Conteste si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas y por qué.*

- a) Su frecuencia es más alta que la correspondiente a la longitud de onda 402 nm.

Cierto. Su frecuencia debe ser efectivamente más alta, ya que su longitud de onda es menor y en una onda, la frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda ($\lambda = c/v$)

- b) Su velocidad en el vacío es mayor que la de la luz roja de longitud de onda 625 nm.

Falso. En el vacío todos los fotones viajan a la misma velocidad, no importa la frecuencia que tengan. Por tanto la radiación de 266,8 nm y la de 402 nm, viajan a la misma velocidad en el vacío, $3 \cdot 10^8$ m/s

- c) Su longitud de onda es más corta que la de los Rayos Infrarrojos.

Verdadero. Si 402 nm es luz roja, la luz **infrarroja** (bajo el rojo), ha de tener menos energía que ella. Si tienes menos energía, tiene menor frecuencia y si tiene menor frecuencia, ha de tener mayor longitud de onda mayor. $\lambda_{\text{Infrarroja}} > 402 \text{ nm} > 266,8 \text{ nm}$

3. (1,5 punto)

- a) Explique el concepto de carga nuclear efectiva.

En el tratamiento mecano-cuántico de un átomo polielectrónico formado por un núcleo de número atómico Z y n electrones, se asume que un electrón se mueve en el campo electrostático generado por la carga del núcleo, $+Ze$ y el resto de los $n-1$ electrones, $-(n-1)e$. En la aproximación más simple se asume que los electrones poliatómicos están descritos por funciones orbitales hidrogenoides (cada electrón es una función orbital).

Los electrones en el átomo, deben considerarse como nubes de carga distribuidas en el espacio de acuerdo a la función orbital que tengan. Los orbitales penetran unos en otros; unos tienen densidad electrónica cerca del núcleo distinta de cero (s) y otros nula; unos son más penetrantes (s, p) que otros (d, f), en consecuencia lo que un electrón i apantalla la carga positiva del núcleo sobre otro electrón j , no es exactamente $-e$, sino un número menor, $-\sigma_i e$. $\sigma_i < 1$ apantallamiento del electrón i ,

En términos electrostáticos, la carga que un electrón siente no es realmente $Z-(n-1)$ en unidades atómicas, sino $Z-\sigma$. A esto se llama **Carga Nuclear Efectiva, Z_{ef}**

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sigma.$$

En donde σ , la constante de pantalla de ese orbital, es la suma de todos los apantallamientos parciales del resto de los electrones (orbitales)

- b) Describa cómo variará dicha carga nuclear efectiva a lo largo de un periodo en la tabla periódica y justifique por qué.

Voy a considerar solo la Z_{ef} de los electrones de valencia que son los que tienen interés desde el punto de vista comparativo. A lo largo de un periodo los electrones que se van añadiendo, a medida que el núcleo gana un protón, se sitúan en la misma capa o subcapa.

Los electrones de una misma capa, que tienen el mismo número cuántico n , se apantallan muy mal entre sí (tienen funciones de distribución radial parecidas). Así pues, en términos de la carga

electrostática que siente el electrón de valencia; por cada protón que se agrega al núcleo (+1), se ha de restar un número menor que uno del apantallamiento del electrón entrante ($\sigma_i < 1$). En consecuencia hay un importante aumento progresivo de Z_{ef} a medida que se avanza en el periodo. Las mayores Z_{ef} corresponden a los gases nobles (grupo 18) y las menores a los alcalinos (grupo 1).

- c) *Describa cómo variará dicha carga nuclear efectiva a lo largo de un grupo en la tabla periódica y justifique por qué.*

En la estructura electrónica del átomo en capas y subcapas, puede considerarse que los electrones de las capas más internas apantallan casi totalmente a los de las capas más externas. De hecho en las reglas aproximadas de Slater para el cálculo de las constantes de pantalla de un orbital se considera que todos aquellos electrones situados en $n-2$, con respecto al considerado, contribuyen con -1 a la constante total. Puesto que en un grupo la configuración de los electrones de valencia es la misma, lo que contribuyen estos electrones a la pantalla es prácticamente igual en todos los átomos del grupo. Por otro lado, a partir del tercer periodo, también la contribución a la pantalla de los electrones internos ($n-2$ y anteriores) es muy parecida. En consecuencia, a medida que descendemos en un grupo hay sólo un ligero aumento de la Z_{ef} en la capa de valencia.

- d) *Aplique los conceptos descritos anteriormente para justificar la variación del tamaño y del primer potencial de ionización de los átomos a lo largo de un periodo y de un grupo de la tabla periódica.*

Para el razonamiento podemos considerar que el tamaño de un átomo viene dado por el tamaño de su orbital de valencia más externo.

El tamaño de un orbital es directamente proporcional a n , número cuántico principal, e inversamente proporcional a Z_{ef} .

La primera energía de ionización o sea la energía que hay que suministrar a un átomo para arrancarle su electrón más externo coincidirá con la energía de ese orbital y, al contrario que para el tamaño orbital, es directamente proporcional a Z_{ef} e inversamente proporcional a n . Por tanto:

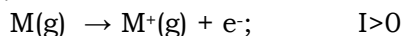
Periodo (sentido de aumento de Z , de izquierda a derecha): **Fuerte disminución** progresiva del **tamaño del átomo**, como consecuencia de que Z_{ef} aumenta y n es constante. **Aumento del primer potencial de ionización**, como consecuencia de que Z_{ef} aumenta y n es constante. El I es sensible al inicio de una subcapa, de manera que el elemento con un ns^2p^1 tiene menor I que el elemento con ns^2 .

Grupo (sentido de aumento de Z , de arriba a abajo):

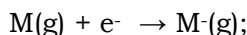
El ligero aumento de Z_{ef} no compensa el fuerte aumento de n , en una unidad, cuando se cambia de periodo; en consecuencia hay un **aumento en el tamaño del orbital** más externo. Por la misma razón, las interacciones electrostáticas entre el electrón de valencia y el núcleo disminuyen a medida que se desciende en el periodo, ya que la Z_{ef} se mantiene prácticamente constante o aumentando ligeramente y el tamaño, n , ha aumentado extraordinariamente. En consecuencia hay una disminución de la interacción colombiana núcleo-electrón de valencia, cuando se desciende en el grupo.

- e) *Justifique por qué los potenciales de ionización siempre son positivos, mientras que las afinidades electrónicas pueden ser positivas, negativas e incluso cero.*

En d) se ha descrito el primer potencial de ionización. Está claro que siempre será positivo.



La Afinidad electrónica (AE) mide la tendencia a tomar un electrón de un átomo en estado gaseoso para convertirse en un anión, también en estado gaseoso:



Todos los átomos tienen una Z_{ef} en la capa de valencia mayores que la unidad, como consecuencia del deficiente apantallamiento de los electrones en dicha capa y en la capa inmediatamente inferior. Así pues, en principio, todo electrón situado en las inmediaciones atómicas debería sentir un campo electrostático de signo + y por tanto atractivo para él. Si la entrada de dicho electrón implica ir completando una subcapa de valencia (igualdad en n y l) la entrada del nuevo electrón es favorable desde el punto de vista electrostático. El proceso es energéticamente favorable, es una reacción exotérmica y se dice que la Afinidad Electrónica de ese elemento es positiva (AE < 0). Las mayores afinidades electrónicas se tendrán para los elementos del grupo 17 o halógenos.

Si la entrada de dicho electrón implica empezar una nueva capa, como en el caso de los gases nobles, o de una nueva subcapa, como en el caso de los alcalinotérreos, el apantallamiento al electrón entrante no favorece esta entrada. El proceso debe ser forzado mediante la comunicación de energía al sistema. Se dice entonces que la AE < 0.

En algunos casos, como el N, con una configuración 2p³, con orbitales p pequeños y los electrones con los espines totalmente desapareados, la entrada del nuevo electrón implica tener una configuración en 2p⁴ mucho menos favorable. En este caso la AE es prácticamente cero.

4. (0,5 puntos) *En relación al concepto de subcapas y orbitales*

a) ¿Cuántas subcapas se encuentran en el nivel n=4?

n=4; l=0, 1, 2, 3. **Cuatro subcapas**

b) ¿Cuáles son los nombres de las subcapas en el nivel n=3?

n=3; l=0, 1, 2. **Subcapas: 3s, 3p, 3d**

c) ¿Cuántos orbitales tienen los valores n=4, l=3?

n=4; l=3. m= 0, ±1, ±2, ±3; **siete orbitales**

d) ¿Cuántos orbitales tienen los valores n=4, l=3 y m= -2?

Uno. Un orbital está descrito por un conjunto n,m,l.

e) ¿Cual es el número total de orbitales en el nivel n=4?

n² = 16; 16 = 1(4s) + 3 (4p) + 5 (4d) + 7 (4f)

5. (1 puntos) *Explique el concepto de electronegatividad. ¿Qué diferencias hay entre la escala de electronegatividad de Mulliken y la de Pauling? Relacione polaridad de un enlace con la electronegatividad de los átomos que lo forman*

La electronegatividad (X) de un elemento es una medida de la tendencia que tiene ese átomo en una molécula a atraer hacia su núcleo a los electrones de enlace.

Para Mulliken esta magnitud es consecuencia de la tendencia que dicho átomo tiene, por una parte a atraer electrones en el estado gaseoso (AE) y

por otra de su tendencia a darlos (I). Por esto en la escala de Mulliken, X, se calcula como: $X = (AE + I)/2$

Aunque, definido así no es una escala relativa, para coincidir con otras escalas también, se estandariza a 4 la electronegatividad del Flúor.

Pauling: Un enlace totalmente covalente apolar, es aquel en que los núcleos atómicos comparten igualmente el par de electrones que forman el enlace. Así pues, si E_A es la energía del enlace A-A y E_B es la energía del enlace B-B, la energía del enlace A-B totalmente covalente debería ser, $\frac{1}{2}(E_A) + \frac{1}{2}(E_B)$

Si no es así, será porque hay una contribución electrostática adicional a la energía covalente fruto de la polarización del enlace $A^{\delta+}-B^{\delta-}$. Así pues si E_{AB} es la energía experimental del enlace AB;

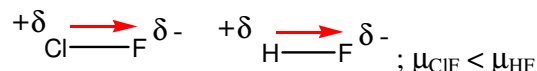
$$E_{AB} - [\frac{1}{2}(E_A) + \frac{1}{2}(E_B)] = \Delta_{AB}$$

Δ_{AB} tiene que ser una medida de la polarización del enlace y la polarización del enlace tiene que ser proporcional a la diferencia de electronegatividades de los átomos. Por tanto

$$|X_A - X_B| \sim \Delta_{AB}$$

Esta escala si es relativa y se toma al F como el elemento más electronegativo con un valor de $X=4$

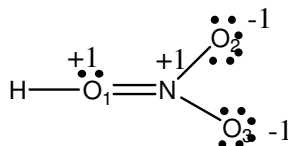
Por tanto, un enlace estará tanto más polarizado cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades de los átomos que lo forman. Por ejemplo, el enlace F-Cl debe ser menos polar que el F-H, ya que el Cl es más electronegativo que el H.



Si las diferencias son muy altas el enlace puede llegar a ser iónico, en ese caso los electrones no están compartidos por los núcleos, sino que la molécula se forma por interacciones electrostáticas entre los aniones y los cationes.

6. (2 puntos) La estructura del ácido nítrico, HONO_2 , es un híbrido de resonancia.

a) ¿Cuál cree que será la importancia de la contribución al híbrido de resonancia de la siguiente estructura de Lewis? Justifique su respuesta

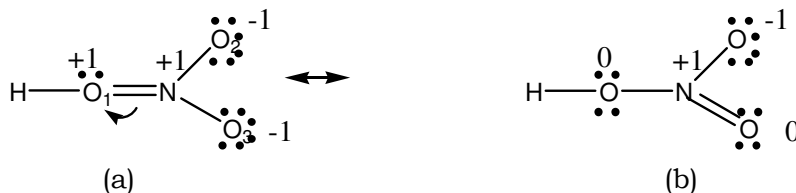


Sobre el esquema se han puesto las cargas formales de cada átomo en esta estructura.

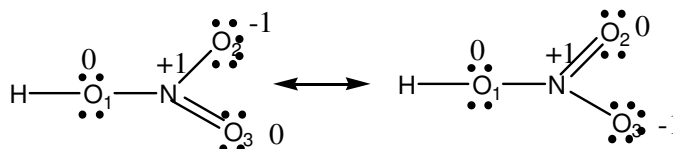
$$n(\text{O}_1) = 6 - 2 - 3 = +1; n(\text{N}) = 5 - 4 = +1; n(\text{O}_2) = 6 - 6 - 1 = -1; n(\text{O}_3) = 6 - 6 - 1 = -1$$

Las reglas de Lewis nos dicen que la estructura más representativa de una molécula es aquella que tenga una mejor distribución de cargas formales, es decir que haga que la mayoría de las cargas formales atómicas sean cero y si no pueden serlo que sean lo menores posible. En este sentido, esta forma implica cuatro cargas formales distintas de cero, lo que parece indicar que no será muy representativa de la molécula.

- b) ¿Cree que hay alguna otra estructura de Lewis que sea más representativa de la estructura molecular? Si es así, diga cual y por qué y represéntela



La forma (b) tiene una mejor distribución de cargas formales. No es posible generar un forma de Lewis con una distribución de cargas formales menor, ya que el nitrógeno sólo admite 4 enlaces covalentes (es del 2º periodo). Por tanto (b) es la mejor. Es un híbrido de resonancia



- c) De acuerdo con las conclusiones que haya sacado en las preguntas (a) y (b) indique: Cual sería el orden de enlace en cada enlace N-O. ¿Cuál sería la forma de la molécula? Aplique la teoría de RPECV para hacer una estimación de los ángulos de enlace ONO y HON. ¿Es la molécula una molécula iónica? ¿Es la molécula una molécula polar? Explique por qué.

No considero la forma (a) como mayoritaria en la molécula, por tanto no la tengo en cuenta para el cálculo de los órdenes de enlace.

N-O1; orden de enlace 1

N-O2 y N-O3; orden de enlace 1'5

De acuerdo con RPECV. Pares de electrones que rodean al N: 3 => **distribución electrónica trigonal plana.**

Ángulo O2-N-O3, debe ser algo mayor de 120°, dada la existencia de enlaces parcialmente dobles. Ángulo O1-N-O2 = O1-N-O3 < 120°,

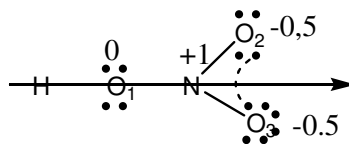
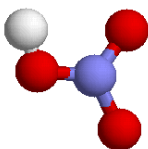
De acuerdo con RPECV. Pares de electrones que rodean al O1: 4 => **distribución electrónica tetraédrica.**

El ángulo de enlace HON debe ser aproximadamente de 109° como corresponde a una distribución de carga tetraédrica para el O1. Será no obstante, algo menor de 109° porque, como en el caso del agua, hay dos pares de electrones solitarios que por repulsiones electrónicas cerrarán el ángulo de enlace, de manera que posiblemente será alrededor de los 104° ó 105°.

Forma de la molécula: Los tres átomos de oxígeno y el de nitrógeno estarán en un mismo plano y formando entre ellos un triángulo

aproximadamente equilátero con el nitrógeno en su centro. El hidrógeno está en el plano molecular en la conformación más estable (rotación libre N-O1)

Molécula **no iónica** y si **polar**.



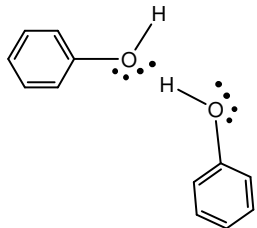
Composición de los momentos bipolares de enlace y dirección del dipolo.

7. (1 puntos) Cuando se sustituye uno de los átomos de benceno, C_6H_6 , por otro átomo o grupo de átomos, cambia el punto de ebullición. Justifique el orden de los siguientes puntos de ebullición: C_6H_6 , $80^\circ C$; C_6H_5Cl , $132^\circ C$; C_6H_5Br , $156^\circ C$; C_6H_5OH , $182^\circ C$.

A una presión dada (la atmosférica) el estado de agregación que muestra la materia es un índice de las fuerzas entre sus moléculas.

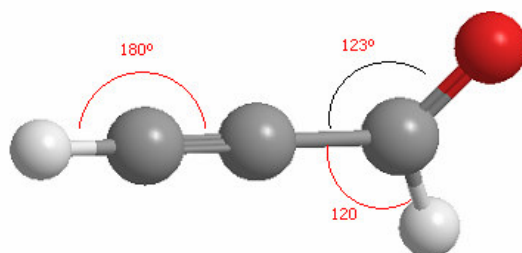
A una Presión dada (la atmosférica) la temperatura a la que hierven (punto de ebullición) es una medida del calor que se ha de suministrar para romper las interacciones intermoleculares. Por tanto:

	El benceno (C_6H_6) $80^\circ C$; Dada su simetría es una molécula totalmente apolar. Por tanto las únicas fuerzas que puede haber entre sus moléculas son las de dispersión o fuerzas de London. Estas fuerzas dependen fuertemente de la polarizabilidad molecular y por tanto dependen de volumen y de su masa
	El Clorobenceno (C_6H_5Cl) $132^\circ C$; Puesto que el Cl es más electronegativo que el C, el enlace C-Cl será un enlace polar, de manera que la molécula de clorobenceno será una molécula algo polar. Aparecerán por tanto interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido entre las moléculas de clorobenceno que no existían entre las de benceno. Además la masa del Cl es mayor que la del H, así que las interacciones de dispersión serán también mayores. Es lógico que su punto de ebullición haya aumentado
	El Bromobenceno (C_6H_5Br) $156^\circ C$. También ésta debe ser una molécula algo polar, aunque no tanto como la de clorobenceno, ya que la electronegatividad del Br es menor que la del Cl, así que las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido deben ser mucho menores. Sin embargo su Teb es mucho mayor como consecuencia del aumento de las

	interacciones de London, ya que el Br es mucho más pesado que el Cl y la molécula del bromobenceno más polarizable que la de clorobenceno.
	El Fenol, es el que tiene un punto de ebullición más alto. El grupo OH es menos pesado que el Br, así que su gran Teb no puede ser por fuerzas de Van der Waals. Es verdad que también es una molécula dipolar, sin embargo lo característico de esta molécula es la posibilidad de formar interacciones intermoleculares por enlaces de hidrógeno entre los dos átomos de oxígeno de dos moléculas distintas (O-H....O). Estas interacciones son muy fuertes, del orden de 18 kJ/mol y tienen un cierto carácter de enlace covalente, de manera que predominan sobre las otras.

8. (2 puntos) La figura muestra en ball and sticks la molécula de propinal (CH₃CH₂CHO). Estudie el enlace químico en dicha molécula de acuerdo a la teoría de Enlaces de Valencia. Recuerde que debe situar la molécula en el espacio cartesiano y por tanto para formar los orbitales atómicos híbridos, debe elegir aquellos que mejor se ajusten a la distribución espacial que haya elegido.

Nota: Puede resultarle de una gran utilidad presentar en una tabla la configuración electrónica de los átomos de partida, los orbitales atómicos que se utilizan para formar los orbitales híbridos, el tipo y nombre de los enlaces formados, los orbitales atómicos híbridos y no híbridos que lo forman parte de su función de enlace.



Dada la información estructural, el carbono carbonílico debe tener una distribución electrónica tipo trigonal plana, o sea hibridación sp^2 y los otros átomos de carbono deben tener distribución digonal, o sea hibridación sp . El oxígeno carbonílico también debe ser sp^2 , como corresponde a tener dos pares de electrones solitarios del mismo carácter sp . Por tanto, asumiendo que los enlaces H-C-C-C están en el eje Z y que CCOH están en el plano ZX

Configuración elec. valencia	2s	2pz	2px	2py
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
Hibridación sp	2sp ₁	2sp ₂	2px	2py
C1*	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
C2*	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

Hibridación sp^2	$2sp_1$	$2sp_2$	$2sp^2_3$	$2p_y$
C3*	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
O*	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$

Formación de enlaces y participación de OA híbridos e hidrogenoides en la función de enlace.

Tipo de electrones (enlace y par solitario) y nombre	Orbitales híbridos del/de los átomo/s central/les	Orbitales hidrogenoides que forman parte de la función de enlace
$\sigma(C1-H1)$	$2sp_1(C1)$	$2s(C); 2p_z(C); 2p_x; 1sH1$
$\sigma(C1-C2)$	$2sp_2(C1); 2sp_1(C2)$	$2s(C); 2p_z(C1); 2s(C2); 2p_z(C2)$
$\pi_x(C1-C2)$		$2p_x(C1); 2p_x(C2)$
$\pi_y(C1-C2)$		$2p_y(C1); 2p_y(C2)$
$\sigma(C2-C3)$	$2sp_2(C2); 2sp^2_1(C3)$	$2s(C); 2p_z(C2); 2s(C3); 2p_z(C3)$
$\sigma(C3-O)$	$2sp^2_2(C3); 2sp^3_1(O)$	$2s(C3); 2p_z(C3); 2p_x(C3); 2s(O); 2p_z(O); 2p_x(O)$
$\pi_y(C3-O)$		$2p_y(C3); 2p_y(O)$
$\sigma(C3-H2)$	$2sp^2_3(C3);$	$2s(C3); 2p_z(C3); 2p_x(C3); 1sH2$
L1(O)	$2sp^2_2(O)$	$2s(O); 2p_z(O); 2p_x(O)$
L2(O)	$2sp^2_3(O)$	$2s(O); 2p_z(O); 2p_x(O)$

