



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

FACULTY  
OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY  
UNIVERSITY  
OF THE BASQUE  
COUNTRY



# Problemas resueltos de Química Inorgánica

Juan M. Gutiérrez-Zorrilla

Beñat Artetxe

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. UPV/EHU

2024



	<p>mass of a <math>^{235}\text{U}</math> atom is therefore 236.9601 u, to four significant figures:  <math>[92(1.0072764666) \text{ u}] + [92(0.0005485799) \text{ u}] + [143(1.00866491595) \text{ u}] = 236.9589873 \text{ u}</math>  total mass = 236.9589873 u</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>To calculate the mass defect for this nuclide, we subtract the observed mass from the predicted mass <math>236.9589873 \text{ u} - 235.04393012 \text{ u} = 1.91506 \text{ u}</math>  mass defect = 1.915062 u</li> <li>Using the conversion (931.494) factor that relates the binding energy to the mass defect, we obtain a binding energy for <math>^{235}\text{U}</math> of <b>1783.86 MeV</b> per atom</li> <li>Energía de enlace por nucleón <math>1783.86/235 = \mathbf{7.5909 \text{ MeV}}</math></li> </ol>
7.	<p>The most abundant isotope of uranium is <math>^{238}\text{U}</math>; 99.274% of the atoms in a sample of uranium are <math>^{238}\text{U}</math>. Calculate the activity of the <math>^{238}\text{U}</math> in 1 L of a 1.00 M solution of the uranyl ion, <math>\text{UO}_2^{2+}</math>. Assume that the rate constant for the decay of this isotope is <math>4.87 \times 10^{-18}</math> disintegrations per second.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>The rate at which the <math>^{238}\text{U}</math> isotope decays depends on the rate constant for this reaction (<math>\lambda</math>) and the number of uranium atoms in the sample (N). The rate constant for the decay of this nuclide was given in the statement of the problem and we can calculate the number of uranium atoms in the sample by noting that a liter of 1.00 M <math>\text{UO}_2^{2+}</math> solution contains 1 mole of uranium atoms:</li> <li>Rate = <math>\lambda N = (4.87 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1})(6.02 \times 10^{23} \text{ atoms}) \cdot 0.99274 = 2.9114 \times 10^6 \text{ atom/s}</math></li> <li>To calculate the activity of this sample, we have to convert from disintegrations per second to curies: <math>2.9114 \times 10^6 / 3.7 \times 10^{10} = 7.8687 \times 10^{-5} \text{ Ci}</math></li> <li>The curie is a very large unit of measurement. Activities of samples handled in the laboratory are therefore often reported in millicuries (mCi) or microcuries (<math>\mu\text{Ci}</math>). This sample has an activity of <b>78.69 <math>\mu\text{Ci}</math></b>.</li> </ol>
8.	<p>How long would it take for a sample of <math>^{222}\text{Rn}</math> that weighs 0.750 g to decay to 0.100 g? Assume a half-life for <math>^{222}\text{Rn}</math> of 3.823 days.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>We can start by calculating the rate constant for this decay from the half-life:  <math display="block">\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.6931}{3.823 \text{ d}} = 0.1813 \text{ d}^{-1}</math></li> <li>We then turn to the integrated form of the first-order rate law:  <math display="block">\ln \left[ \frac{(N)}{(N)_0} \right] = -\lambda t</math></li> <li>The ratio of the number of atoms that remain in the sample to the number of atoms present initially is the same as the ratio of grams at the end of the time period to the number of grams present initially:  <math display="block">\ln \left[ \frac{0.100}{0.750} \right] = -0.1813 t</math></li> <li>Solving for t, we find that it takes <b>11.1 days</b> for 0.750 g of <math>^{222}\text{Rn}</math> to decay to 0.100 g of this nuclide. <b>t = 11.1 d</b></li> </ol>
9.	<p>The skin, bones and clothing of an adult female mummy discovered in Chimney Cave, Lake Winnemucca, Nevada, were dated by radiocarbon analysis. How old is this mummy if the sample retains 73.9% of the activity of living tissue?</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Because <math>^{14}\text{C}</math> decays by first-order kinetics, the log of the ratio of the <math>^{14}\text{C}</math> in the sample today (N) to the amount that would be present if it was still alive (<math>N_0</math>) is proportional to the rate constant for this decay and the time since death:</li> </ol>

	$\ln \left[ \frac{(N)}{(N)_0} \right] = -\lambda t$ <p>2. The rate constant for this reaction can be calculated from the half-life of <math>^{14}\text{C}</math>, which is 5730 years:</p> $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.6931}{5730 \text{ y}} = 1.210 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1}$ <p>3. If the sample retains 73.9% of its activity, the ratio of the activity today (N) to the original activity (<math>N_0</math>) is 0.739. Substituting what we know into the integrated form of the first-order rate law gives the following equation:</p> $\ln(0.739) = -(1.210 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1})(t)$ <p>4. Solving the equation for the unknown gives an estimate of the time since death: <b>t = 2500 years</b></p>
<p><b>10.</b></p>	<p>A study of the radioactivity of carbon from trees felled when the most recent glaciation reached its maximum extent showed the activity to be about 8.9% of the activity of carbon from trees cut today. How long ago did the trees fall? The half-life of carbon-14 is 5730 years.</p> <p>In time t, the activity will diminish by the factor <math>\exp(-\lambda t) = \exp[-(\ln 2)t/t_{1/2}]</math>, where <math>\lambda</math> is the decay constant and <math>t_{1/2}</math> is the half-life. Note that we can expect the answer to lie between 3 and 4 half-lives (diminishment by factors of 1/23 and 1/24 or to 12.5% and 6.25% of the original activity). The activity is 8.9% of the original level when</p> $e^{-\frac{(\ln 2)t}{t_{1/2}}} = 0.089 \Rightarrow \frac{(\ln 2)t}{t_{1/2}} = -\ln(0.089)$ $t = \frac{-t_{1/2}[\ln(0.089)]}{\ln 2} = 3.490 t_{1/2} = \mathbf{20000 \text{ y}}$
<p><b>11.</b></p>	<p>Technetium-99 has a metastable excited state, or isomer, (<math>^{99\text{m}}\text{Tc}</math>) that is commonly used as a tracer in nuclear medicine. It decays with a half-life of 6.01 hours by emission of a gamma ray. What is the activity, in becquerel (Bq) and curie (Ci), of 1 mg of this isomer? Note: 1 Ci <math>\equiv</math> 3.70 <math>\times</math> 10<sup>10</sup> Bq; 1 Bq <math>\equiv</math> 1 disintegration/s.</p> <p>1. The decay constant &amp; half-life are related by</p> $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.6931}{6.01 \times 3600 \text{ s}} = 3.203 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ <p>2. As the atomic mass number A = 99 for this isotope, approximately 99 grams of it contains 6.02E+23 atoms (Avogadro's number). So our sample, of mass 1 mg, contains</p> $N = \frac{0.001 \text{ g} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}}{99 \text{ g/mol}} = 6.08 \times 10^{18} \text{ atoms}$ <p>3. Its activity {not to be confused with the atomic mass number A} is:</p> $A(t) = \lambda N(t) = 3.203 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \times 6.08 \times 10^{18} = \mathbf{1.94 \times 10^{14} \text{ Bq}}$ $\text{or } = \frac{1.94 \times 10^{14} \text{ Bq}}{3.70 \times 10^{10} \frac{\text{Bq}}{\text{Ci}}} = \mathbf{5.2 \times 10^3 \text{ Ci}}$



**12.** Consider a decay chain starting at  $^{239}\text{Pu}$  (Plutonium-239) a man-made element which has  $A=239$  and  $Z=94$ . One path of the chain consists of the following decays in sequential order:  
 $\alpha, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \beta, \beta, \alpha$   
 What is the  $A$  and  $Z$  of the final nucleus? How many neutrons are there in the final nucleus?

- First, recall that for a given element the letter  $Z$  denotes the number of protons in the  $X$  nucleus and  $A$  denotes the total number of nucleons (both protons and neutrons) in the  $X$  nucleus. In each  $\alpha$  decay a Helium-4 nucleus breaks off of the parent nucleus. This reduces  $A$  by 4 and  $Z$  by 2. We write this succinctly as  

$${}^A_ZX \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}X + {}^4_2\text{He}$$
- During  $\beta$  decay one of the neutrons in the nucleus changes into a proton and an electron (and an antineutrino). This means that  $A$  remains the same because both a proton and a neutron are nucleons and that  $Z$  increases by 1. We can write a  $\beta$  decay as  

$${}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z+1}X + e^-$$

We might then keep track of our decay chain sequence in the following table:

		$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$
$Z$	94	92	90	91	89	90	88	86	84	85	86	84
$A$	239	235	231	231	227	227	223	219	215	215	215	211
<i>Elm</i>	<i>Pu</i>	<i>U</i>	<i>Th</i>	<i>Pa</i>	<i>Ac</i>	<i>Th</i>	<i>Ra</i>	<i>Rn</i>	<i>Po</i>	<i>At</i>	<i>Rn</i>	<i>Po</i>

So, we find  $A=239 - 28 = 211$  and  $Z=94 - 10 = 84$ . The number of neutrons is simply  $A-Z=127$ .

**14.** El plutonio-239 se desintegra a través de la siguiente serie de emisiones  $\alpha$  y  $\beta^-$ :  $2\alpha, \beta, \alpha, \beta, 3\alpha, 2\beta$  y  $2\alpha$ . Escriba la secuencia de reacciones nucleares mostrando los nuevos isótopos que se producen en cada etapa.

- First, recall that for a given element the letter  $Z$  denotes the number of protons in the  $X$  nucleus and  $A$  denotes the total number of nucleons (both protons and neutrons) in the  $X$  nucleus. In each  $\alpha$  decay a Helium nucleus breaks off of the parent nucleus. This reduces  $A$  by 4 and  $Z$  by 2
- During  $\beta$  decay one of the neutrons in the nucleus changes into a proton and an electron (and an antineutrino). This means that  $A$  remains the same because both a proton and a neutron are nucleons and that  $Z$  increases by 1.
- We might then keep track of our decay chain sequence in the following table:

		$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha$
$Z$	94	92	90	91	89	90	88	86	84	85	86	84	82
$A$	239	235	231	231	227	227	223	219	215	215	215	211	207
<i>Elm</i>	<i>Pu</i>	<i>U</i>	<i>Th</i>	<i>Pa</i>	<i>Ac</i>	<i>Th</i>	<i>Ra</i>	<i>Rn</i>	<i>Po</i>	<i>At</i>	<i>Rn</i>	<i>Po</i>	<i>Pb</i>

<p><b>15.</b></p>	<p>Predict the products of the following nuclear reactions:</p> <p>(a) electron emission by <math>^{40}\text{K}</math></p> <p>(b) alpha emission by <math>^{239}\text{Pu}</math></p> <p>(c) alpha emission by <math>^{236}\text{U}</math></p> <p>(d) positron emission by <math>^{39}\text{K}</math></p> <p>(e) alpha capture by <math>^{238}\text{U}</math></p> ${}_{19}^{40}\text{K} \rightarrow {}_{20}^{40}\text{Ca} + \beta^{-}$ ${}_{94}^{239}\text{Pu} \rightarrow {}_{92}^{235}\text{U} + {}_2^4\text{He}$ ${}_{92}^{236}\text{U} \rightarrow {}_{90}^{232}\text{Th} + {}_2^4\text{He}$ ${}_{19}^{39}\text{K} \rightarrow {}_{18}^{39}\text{Ar} + \beta^{+}$ ${}_{92}^{238}\text{U} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{94}^{242}\text{Pu}$
<p><b>16.</b></p>	<p>What is the half-life of a 208 g sample of sodium-24 if it decays to 13.0 g of sodium-24 within 60.0 hours?</p> $\ln \left[ \frac{(N)}{(N)_0} \right] = -\lambda t$ $\ln \left[ \frac{13}{208} \right] = -\lambda 60 = -2.7725$ $\lambda = \frac{2.7725}{60} = 0.0462$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{\ln 2}{0.0462} = \mathbf{15\ h}$
<p><b>17.</b></p>	<p>El radio tiene un periodo de semidesintegración de <math>5.95 \times 10^{10}</math> s. Si se dispone de una muestra de radio que contiene <math>2.5 \times 10^{26}</math> núcleos, determina: a) ¿cuál es la actividad de la muestra?; b) ¿qué número de núcleos quedarán 10 años después?</p> <p>a) La constante de desintegración se puede obtener a partir del periodo de semidesintegración, utilizando la expresión: <math>t_{1/2} = \ln 2 / \lambda</math>, es decir, <math>\lambda = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 5.95 \cdot 10^{10} \text{ s} = 1.17 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}</math>  La actividad de la muestra radiactiva se obtiene a partir de la constante de desintegración y el número de núcleos de la muestra:  <math>A = \lambda N = 1.17 \cdot 10^{-11} \times 2.5 \cdot 10^{26} = 2.93 \cdot 10^{15} \text{ Bq}</math></p> <p>b) El número de núcleos que quedan a los 10 años se puede obtener a partir de la ley de desintegración radiactiva:  <math>\ln(N/N_0) = -\lambda t</math>  <math>N = N_0 \exp(-\lambda t) = 2.5 \cdot 10^{26} \exp(-1.17 \cdot 10^{-11} \cdot 315360000) = 2.48 \cdot 10^{26}</math> núcleos</p>

<p><b>18.</b></p>	<p>Un elemento radiactivo tiene una <b>vida media</b> de 128 días. Calcula: a) la constante de desintegración; b) el periodo de semidesintegración; c) el tiempo necesario para que la muestra se reduzca a la cuarta parte.</p> <p><a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Exponential_decay#Mean_lifetime">https://en.wikipedia.org/wiki/Exponential_decay#Mean_lifetime</a></p> <p>La constante de desintegración se puede obtener por medio de la expresión: <math>\tau = 1/\lambda</math>, donde <math>\tau</math> es la vida media y <math>\lambda</math> la constante de desintegración. Teniendo en cuenta que <math>\tau = 128</math> d se tiene:  <math>\lambda = 1/128 \text{ d} = 7.8125 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}</math></p> <p>El periodo de semidesintegración <math>t_{1/2}</math> esta relacionado con la constante de desintegración <math>\lambda</math> mediante la ecuación: <math>t_{1/2} = \ln 2/\lambda</math>, luego:  <math>t_{1/2} = \ln 2/\lambda = \ln 2/ 7.8125 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1} = 88.72 \text{ d}</math></p> <p>Cuando la muestra radiactiva se reduce a la cuarta parte se cumple que  <math>N = N_0/4</math></p> <p>Sustituyendo esta valor de N en la ley de desintegración radiactiva se tiene:  <math>\ln(N/N_0) = -\lambda t</math>; <math>\ln[(N_0/4)/N_0] = -\lambda t</math>; <math>\ln 4 = \lambda t</math>  <math>t = \ln 4/\lambda = \ln 4/7.8125 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1} = \mathbf{177.4 \text{ d}}</math>  que es el tiempo necesario para que la muestra radiactiva se reduzca a la cuarta parte.</p>
<p><b>19.</b></p>	<p>Cuando un núcleo de un átomo de Litio (<math>{}^7_3\text{Li}</math>) es bombardeado por un protón (<math>{}^1_1\text{H}</math>) se producen dos partículas <math>\alpha</math> (<math>{}^4_2\text{He}</math>) según la siguiente reacción nuclear:</p> ${}^1_1\text{H} + {}^7_3\text{Li} \rightarrow 2 {}^4_2\text{He}$ <p>Calcula la energía liberada en esta reacción nuclear por cada núcleo de litio-7 que reacciona.</p> <p>Masas atómicas: <math>{}^1_1\text{H} = 1,0078 \text{ u}</math>; <math>{}^7_3\text{Li} = 7,0160 \text{ u}</math>; <math>{}^4_2\text{He} = 4,0026 \text{ u}</math>.</p> <p>La masa de los productos de la reacción es: <math>2 \times 4,0026 \text{ u} = 8,0052 \text{ u}</math>  La masa de los reactivos de la reacción es: <math>1,0078 \text{ u} + 7,0160 \text{ u} = 8,0238 \text{ u}</math>  Luego el defecto de masa en la reacción es: <math>\Delta m = 8,0238 \text{ u} - 8,0052 \text{ u} = 0,0186 \text{ u}</math>  Teniendo en cuenta que: <math>\Delta m = 0,0186 \text{ u} \times 1,66 \cdot 10^{-27} = 0,03087 \cdot 10^{-27} \text{ kg}</math>  y la energía liberada será: <math>E = \Delta m c^2 = 0,03087 \cdot 10^{-27} \times 3 \cdot 10^8 = 0,278 \cdot 10^{-11} \text{ J}</math>  <math>E = 0,278 \cdot 10^{-11} \text{ J} / (1,602 \cdot 10^{-19} \times 10^6) = \mathbf{17.3 \text{ MeV}}</math></p>
<p><b>20.</b></p>	<p>Una muestra de carbono-14 tiene una actividad de <math>8.217 \times 10^7</math> Bq. Calcula: a) la cantidad de carbono-14 en gramos que contiene la muestra; b) la actividad al cabo de <math>10^{10}</math> s.</p> <p><math>N = A/\lambda = 8.217 \cdot 10^7 \text{ Bq} / 3.835 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} = 2.14 \cdot 10^{19}</math> núcleos</p> <p>El número de moles de muestra será:  <math>n = N/N_A = 2.14 \cdot 10^{19} \text{ núcleos} / 6.022 \cdot 10^{23} = 3.55 \cdot 10^{-5} \text{ mol}</math>  <math>m({}^{14}\text{C}) = n \cdot 14.0032 = 3.55 \cdot 10^{-5} \times 14.0032 = 4.97 \cdot 10^{-4} \text{ g}</math></p> <p>La actividad al cabo de <math>10^{10}</math> s será:  <math>\ln(A/A_0) = -\lambda t</math>;  <math>A = A_0 \exp(-\lambda t) = 8.217 \cdot 10^7 \times \exp(-3.835 \cdot 10^{-12} \text{ s} \times 10^{10} \text{ s}) = 5.6 \cdot 10^7 \text{ Bq}</math></p>

<p><b>21.</b></p>	<p>Un instrumento de madera que pesa 25 g presenta una actividad de <math>^{14}\text{C}</math> de 4.65 Bq. La actividad del <math>^{14}\text{C}</math> en un árbol vivo es de 0.255 Bq/g, el periodo de semidesintegración del <math>^{14}\text{C}</math> es de 5730 años. Determine la edad de dicho instrumento. (<i>En realidad lo que ha de estimar es el año en que el árbol fue talado</i>).</p> <p>árbol vivo (1)  instrumento de madera (2)  <math>A_2 = 4.65 \text{ Bq} / 25 \text{ g} = 0.186 \text{ Bq/g}</math>  <math>\ln 2 = kt_{1/2}</math>  <math>k = \ln 2 / t_{1/2} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}</math>  <math>A_1 = 0.255 \text{ Bq/g}</math>  <math>\ln(A_2/A_1) = -k(t_2 - t_1)</math>  <math>t_1 = 0; t_2 = x</math>  <math>\ln(0.186/0.255) = 1.21 \times 10^{-4} (t_2 - 0)</math>  <math>t_2 = 2608 \text{ a}</math>  <b>el árbol del instrumento fue cortado en el año 600 AC.</b></p>
<p><b>22.</b></p>	<p>En marzo de 2002, científicos del Laboratorio Nacional de Oak Ridge publicaron que habían sometido a una muestra de acetona deuterada, <math>\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3</math>, a una cavitación intensa, habiendo detectado la formación de neutrones y tritio en la muestra. Una posible explicación a este hecho fue que la fusión de los núcleos de deuterio, que pueden tener lugar de dos formas diferentes, estaba teniendo lugar a altas temperaturas y presiones de las burbujas que colapsaban:</p> <p>1) <math>^2\text{H} + ^2\text{H} \rightarrow ^3\text{H} + \text{p}</math>  2) <math>^2\text{H} + ^2\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \text{n}</math>  a) ¿Qué grupo de productos es más estable?</p> <p>H-2: 2.01410177812 u  H-3: 3.01604927790 u  He-3: 3.01602932007 u  p: 1.007276466621 u  n: 1.00866491595 u</p> <p>1) <math>\Delta m = 3.01604927790 + 1.007276466621 - (2 \times 2.01410177812) = -4.878 \times 10^{-3} \text{ u}</math>  2) <math>\Delta m = 3.01602932007 + 1.00866491595 - (2 \times 2.01410177812) = -3.509 \times 10^{-3} \text{ u}</math></p>
<p><b>23</b></p>	<p>Considere la reacción nuclear</p> $^{235}\text{U} + \text{n} \rightarrow ^{133}\text{Sb} + ^{99}\text{Nb} + 4\text{n}$ <p>a) Explique qué tipo de reacción se trata y determine la energía liberada por átomo de uranio.  b) Qué cantidad de uranio-235 se necesita para producir <math>10^6 \text{ kWh}</math>  c) Explique la naturaleza de los productos</p>
<p><b>24</b></p>	<p>At the end of a star's life cycle, it can collapse, resulting in a supernova explosion that leads to the formation of heavy elements by multiple neutron-capture events. Write a balanced nuclear reaction for the formation of each isotope during such an explosion.</p> <p>a. <math>^{106}\text{Pd}</math> from nickel-58  b. selenium-79 from iron-56</p>
<p><b>25</b></p>	<p>When a star reaches middle age, helium-4 is converted to short-lived beryllium-8 (mass = 8.00530510 amu), which reacts with another helium-4 to produce carbon-12. How much energy is released in each reaction (in megaelectronvolts)? How many atoms of helium must be "burned" in this process to produce the same amount of energy obtained from the fusion of 1 mol of hydrogen atoms to give deuterium?</p>

<b>26</b>	Jerri prepared a sample of $^{93}\text{Tc}$ and measured its activity to be 46.1 Bq. After 35 minutes, she measures the activity of the sample again, and it has decreased to 39.8 Bq. Assuming that the amount radiation produced by $^{93}\text{Mo}$ (the product of this decay) is negligible, calculate the half-life of $^{93}\text{Tc}$ .
<b>E1. EX2014</b>	Cobalt-60 ( $^{60}\text{Co}$ ), which is often used as a radiation source in medicine, has a half-life of 5.27 yr. How long after a new sample has been delivered will its activity have reduced to (a) 1/3 and (b) 1/10 of its value on delivery?
<b>Ex2. EX2013</b>	Una muestra de un material radiactivo presenta el lunes por la mañana un nivel de radiactividad de 2000 Bq. El miércoles por la mañana la medida de la radiactividad es de 125 Bq. Determine el periodo de semidesintegración (en horas). ¿Cuántas desintegraciones por hora tendrán lugar el sábado por la mañana? 1 Bq $\equiv$ 1 desintegración/s.
<b>Ex3. EX2021</b>	El americio-241 es un isótopo radioactivo que se emplea en los detectores de humo. Posee un periodo de semidesintegración de 432.6 años y emite una partícula $\alpha$ para transformarse en un isótopo de neptunio. A) Determine la actividad en el día de hoy de una muestra de 0.0241 mg de $^{241}\text{Am}$ preparada por Glenn T. Seaborg el 19 de enero de 1951. B) Calcule la energía liberada en el proceso. C) Calcule la energía de enlace por nucleón para el $^{241}\text{Am}$ . D) Indique la serie de desintegración a la que pertenece el isótopo de neptunio.

*Me he convertido en la muerte, el destructor de mundos....* - J. Robert Oppenheimer

---



Tema 3. Ácidos y bases en disolución acuosa

Problemas

RAZONAD TODAS LAS RESPUESTAS

1. Dibuje la estructura de Lewis de las siguientes especies químicas, identifique los átomos potencialmente dadores de cada una de ellas y clasifique cada uno de ellos como base dura, blanda o frontera:

a.  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ; b. piridina; c.  $\text{SO}_4^{2-}$ ; d.  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ; e. CO; (f)  $\text{CN}^-$

a.	glicina $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$		N ( $\text{NH}_2$ ), base frontera O carboxilato, base dura
b.	piridina		N, base frontera
c.	$\text{SO}_4^{2-}$		O sulfato, base dura
d.	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$		P, base blanda
e.	CO		C, base blanda
f.	$\text{CN}^-$		C, base blanda N, base frontera

2. Para cada uno de los siguientes elementos, indique su número de oxidación esperado y la fórmula de la forma en la que se encuentre en agua a pH comprendido entre 5.5 y 7:

a. Li    b. Al    c. Cn    d. Bh    e. Rn    f. Uuo    g. No    h. Os    i. Pb.

	EO	r	$z^2/r$	Carácter	En $\text{H}_2\text{O}$
a. Li	(I)	90	0.011	Muy débilmente ácido	$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$
b. Al	(III)	67	0.134	Moderadamente ácido	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al}(\text{OH})_3$
c. Cn	(II)	120	0.033	Débilmente	$\text{Cn}(\text{H}_2\text{O})_n$
d. Bh	(IV)	80	0.200	Muy fuertemente ácido	$\text{BhO}_n^y$
e. Rn	(0)	120	0	No ácido	Rn
f. Og	(0)	130	0	No ácido	Og
g. No	(II)	124	0.032	Muy débilmente ácido	$\text{No}(\text{H}_2\text{O})_n$
h. Os	(VIII)	53	1.207		
	(IV)	77	0.207	Muy fuertemente ácido	$\text{OsO}_4^{4-}$
i. Pb	(II)	133	0.030	Débilmente ácido	$\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2$

3. Lista los siguientes hipotéticos oxoaniones en orden creciente de basicidad:

- a.  $\text{MO}_5^{2-}$       b.  $\text{MO}_5^{5-}$       c.  $\text{MO}_7^{5-}$ .

$$pK_{b1} = 10.0 + 5.7x - 10.2y$$

Tipos	$pK_{b1}$ (cal)	red.	Ejemplos
$\text{MO}_5^{2-}$	18.1	MO	No básico
$\text{MO}_5^{5-}$	-12.5	$M^{2.5-}$	Muy fuertemente básico
$\text{MO}_7^{5-}$	-1.1	$M^{1.5-}$	Muy fuertemente básico

4. Which member of the following pairs is the stronger acid? Give reasons for your choice.

(a)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  or  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Fe(III) tiene mayor  $z^2/r$  que Fe(II): 0.115 vs 0.043

(b)  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  or  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Ga tiene mayor electronegatividad que Al: 1.81 vs 1.61, efecto de alternancia

(c)  $\text{Si}(\text{OH})_4$  or  $\text{Ge}(\text{OH})_4$

Ge tiene mayor electronegatividad que Si: 2.01 vs 1.90

(d)  $\text{HClO}_3$  or  $\text{HClO}_4$

$\text{HClO}_4$  tiene mayor número de grupos oxo que  $\text{HClO}_3$

(e)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  or  $\text{HMnO}_4$

$\text{HMnO}_4$  tiene mayor número de grupos oxo que  $\text{H}_2\text{CrO}_4$

(f)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  tiene mayor número de grupos oxo que  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

En nuestro nivel de aproximación, podemos decir que la fuerza de un oxoácido depende sólo del número de grupos oxo presentes:  $pK_a = 8.5 - 5.7(x - y)$

5. A) Nombre cada uno de los siguientes oxoaniones, calcule su  $pK_{b1}$  aproximado e indique si su disolución acuosa será neutra, moderada o tan fuertemente básica que reaccionará con el agua para formar un hidroxooanión:

a. $\text{NO}_3^-$	b. $\text{ClO}_4^-$	c. $\text{IO}_6^{5-}$	d. $\text{XeO}_6^{4-}$	e. $\text{PO}_3^{3-}$	f. $\text{IO}^-$ .
Oxoanión	nombre		aprox.	carácter	
a. $\text{NO}_3^-$	nitrato (V)		NO	No básico	
b. $\text{ClO}_4^-$	perclorato; clorato(VII)		$\text{ClO}_2$	No básico	
c. $\text{IO}_6^{5-}$	peryodato; hexaioxoyodato(VII)		$\text{I}^{2-}$	Muy fuertemente básico	
d. $\text{XeO}_6^{4-}$	perxenato; hexaioxoxenato(VIII)		$\text{Xe}^-$	Moderadamente básico	
e. $\text{PO}_3^{3-}$	trioxofosfato(III)		$\text{P}^{1.5-}$	Muy fuertemente básico	
f. $\text{IO}^-$	hipoyodoso; oxoyodato(I)		$\text{I}^-$	Moderadamente básico	

B) Dispóngalos en orden creciente de basicidad.



Podemos desarrollar una ecuación que teniendo en cuenta los efectos del número de grupos oxo y el de la carga negativa de un oxoanión, nos permita un cálculo razonable de la primera constante de hidrólisis de un oxoanión:  $pK_{b1} = 10.0 + 5.7x - 10.2y$

1. los valores más altos de  $pK_{b1}$  corresponden a la basicidad más débil.
2. los grupos oxo adicionales debilitan la basicidad.
3. la carga negativa adicional aumenta la basicidad.

6. When dissolved in water, which of the following salts will give neutral, acidic, or basic solutions: (a) potassium fluoride; (b) ammonium chloride? Explain your reasoning.

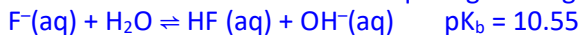
a) Potassium fluoride



	r (pm)	$z^2/r$	Carácter	En H <sub>2</sub> O
K (I)	152	0.007	No ácido	K (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup>

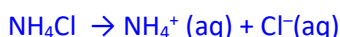
El ión potasio en agua estará hidratado, pero al ser un catión no ácido no afectará al pH.

El ión fluoruro es una base débil que sigue la siguiente reacción:

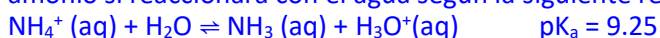


Por tanto, la disolución resultante será ligeramente **básica**.

b) Ammonium chloride

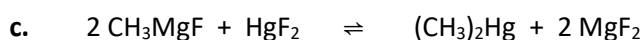


El anión cloruro tampoco afecta en este caso por tratarse de una base muy débil, pero el ión amonio sí reaccionará con el agua según la siguiente reacción:



Vemos que actúa como ácido liberando iones hidronio, por tanto, la disolución resultante será **ácida**.

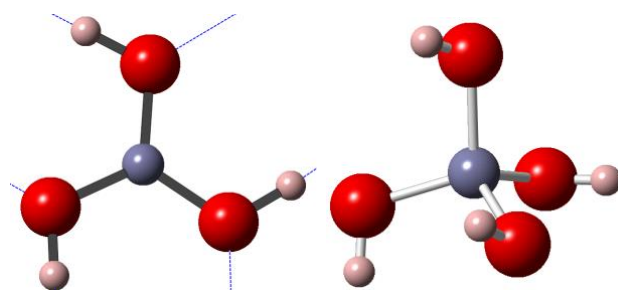
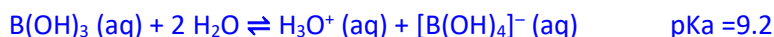
7. Predecir si son los reactivos o los productos los que están favorecidos en los siguientes equilibrios:



8. Boric acid,  $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq})$ , acts as an acid in water. However, it does not do so as a hydrogen ion donor; instead, it acts as a Lewis acid toward the hydroxide ion. Depict this process in an equation for the reaction of boric acid with sodium hydroxide solution.

El ácido bórico al actuar como un ácido de Lewis, es una molécula aceptora de pares de electrones.

Una reacción ácido-base de Lewis es una reacción de formación de un complejo resultado de la cesión de un par electrónico de la base  $\text{OH}^-$  al ácido  $\text{B}(\text{OH})_3$ , por tanto, la reacción que aquí tendrá lugar será:



9. Use acid–base concepts to comment on the fact that the only important ore of mercury is cinnabar,  $\text{HgS}$ , whereas zinc occurs in nature as sulfides, silicates, carbonates, and oxides

**Hg** es un ácido de Lewis blando y tiene preferencia por las bases blandas para formar compuestos estables. **Zn** es un ácido de Lewis frontera y por lo tanto se combinara tanto con bases duras como blandas y por eso aparece en la naturaleza formando tanto sulfuros (base blanda) como silicatos, carbonatos u óxidos (bases duras).

**10.** Dar dos ejemplos de cationes para cada una de las siguientes categorías: **a.** Da disoluciones neutras en agua; **b.** da una disolución muy débilmente ácida, pero la acidez se ve enmascarada debido al dióxido de carbono disuelto; **c.** da una disolución débilmente ácida (comparable en acidez al vinagre); **d.** se hidroliza reversiblemente para dar una disolución fuertemente ácida; **e.** se hidroliza irreversiblemente en agua.

	$z^2/r$	pKa	Ej	Categoría
a	< 0.01	>14	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	No ácidos
b	0.01 – 0.04	11.5 – 14	Li <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Muy débilmente ácidos
c	0.04 – 0.10	6 – 11.5	Co <sup>2+</sup> , Lu <sup>3+</sup>	Débilmente ácidos
d	0.16 – 0.22	-4 – 1	Ti <sup>4+</sup> , Mo <sup>4+</sup>	Fuertemente ácidos
e	> 0.22	< -4	V <sup>5+</sup> , W <sup>6+</sup>	Muy fuertemente ácidos

**11.** Considerar los siguientes cationes:  
**a.** U<sup>3+</sup> **b.** Ag<sup>+</sup> **c.** Pa<sup>5+</sup> **d.** C<sup>4+</sup> **e.** As<sup>3+</sup> **f.** Tl<sup>+</sup> **g.** Th<sup>4+</sup>.

a. Clasificarlos en función de su acidez y describir la reacción de sus cloruros en agua.  
b. ¿Cuáles de ellos darán precipitados cuando se disuelven en agua? ¿Qué se podría hacer para rectificar esto si ocurriera la precipitación?, **acidificar**  
c. Si las disoluciones de estos se ajustaran a un pH final comprendido entre 5.5 y 7, en qué forma química se hallarán presentes los elementos?  
d. Calcular los valores de pK<sub>a</sub> para cada uno de los cationes y determinar si alguno de ellos necesita ser reclasificado.

	z	r	$\chi_p$	$z^2/r$	Carácter	Precipitado en H <sub>2</sub> O	Forma a pH [5.5-7]	pK <sub>a</sub>	Reclasificación.
U <sup>3+</sup>	3	116	1.38	0.08	DA	No	U(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>3+</sup>	8.30	DA
Ag <sup>+</sup>	1	129	1.93	0.008	MDA	No	Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup>	10.82	DA
Pa <sup>5+</sup>	5	92	1.5	0.27	MFA	No	H <sub>2</sub> PaO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-8.81	MFA
C <sup>4+</sup>	4	30	2.55	0.53	MFA	No	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-40.78	MFA
As <sup>3+</sup>	3	72	2.18	0.125	FA	Sí	As(OH) <sub>3</sub>	-1.64	FA
Tl <sup>+</sup>	1	164	1.62	0.006	NA	No	Tl <sup>+</sup>	13.59	MDA
Th <sup>4+</sup>	4	108	1.3	0.15	MODA	Sí	Th(OH) <sub>4</sub>	2.08	MODA

MDA: muy débilmente ácido; DA: débilmente ácido; MODA: moderadamente ácido; FA: fuertemente ácido; MFA: muy fuertemente ácido

**12.** Nombra cada uno de los siguientes oxoaniones, calcula su pK<sub>b1</sub> aproximado e indicar si su disolución acuosa será neutra, moderada o tan fuertemente básica que reaccionará con el agua para formar un hidroxianión:

**a.** CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>      **b.** BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>      **c.** IO<sub>6</sub><sup>5-</sup>      **d.** XeO<sub>6</sub><sup>4-</sup>      **e.** AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>      **f.** IO<sup>-</sup>.

[MO <sub>(x)</sub> ] <sup>y-</sup>	Nombre	pK <sub>b1</sub>	basicidad	formación [MO <sub>(x-1)</sub> OH] <sup>(y-1)-</sup>
<b>a.</b> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	anión carbonato	6.7	moderado	si
<b>b.</b> BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	anión perbromato	22.6	no básico	no
<b>c.</b> IO <sub>6</sub> <sup>5-</sup>	anión peryodato	-35.24	muy fuerte	si
<b>d.</b> XeO <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	anión perxenato	3.4	moderado	si
<b>e.</b> AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	anión arsenito	-3.5	muy fuerte	si
<b>f.</b> IO <sup>-</sup>	anión hipoyodito	5.2	moderado	si

**pK<sub>b1</sub> = 10.0 + 5.7 x - 10.2 y**

13.

Ordenar en grado creciente de blandura cada una de las siguientes listas de ácidos y bases de Lewis:

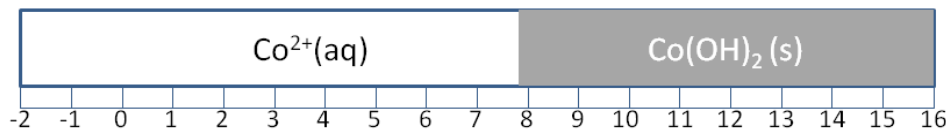
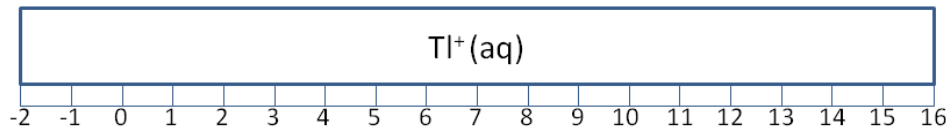
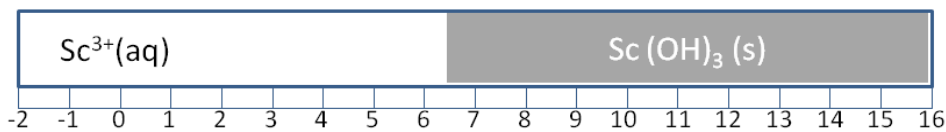
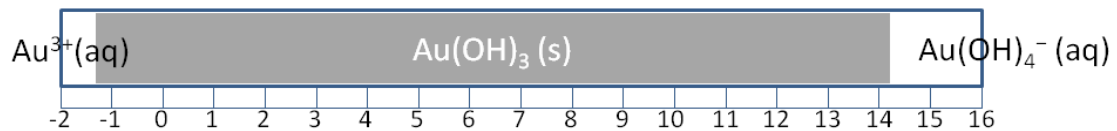
- $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ .
- $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .
- $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ .
- $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 
  - $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ . Cercanía al oro
  - $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ . Peso atómico dentro de un mismo grupo
  - $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ . Estado de oxidación del elemento
  - $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ . Influencia de los sustituyentes

14.

Use the pKa data for the ions  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ , and  $\text{Co}^{2+}$  to (a) Draw predominance diagrams including these cations; (b) classify the acidity of these cations; (c) estimate the pH above which their hydroxides would precipitate.

Catión	z	r	$z^2/r$	$\chi_p$	categoría	pKa	pH
$\text{Au}^{3+}$	3	99	0.091	2.54	Fuertemente ácido	-1.7	
$\text{Sc}^{3+}$	3	88	0.102	1.36	Moderadamente ácido	6.4	
$\text{Tl}^+$	1	164	0.006	1.62	No ácido	14.6	
$\text{Co}^{2+}$	2	88	0.045	1.88	Débilmente ácido	8.0	

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \left(\frac{1}{z}\right) \log[\text{M}^{z+}] - \frac{5.6}{z}$$



15.

Un lago cercano al Oak Ridge National Laboratory se ha contaminado con plutonio procedente del reprocesado del combustible nuclear. Predecir si la mayor parte del plutonio se hallará disuelta en el agua o sedimentada en el fondo del lago. Indicar si esta situación se verá alterada cuando el lago sufra los efectos de la lluvia ácida.

<b>EO</b>	<b>r</b>	<b><math>z^2/r</math></b>	<b>Carácter</b>	<b>En <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>
<b>Pu</b>	(IV)	100	Fuertemente ácido	$\text{PuO}_2$ , $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s})$

En  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{pH}=3$

Los hidróxidos se solubilizan  $\text{Pu}(\text{OH})_4 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_3]^+$



17.

Describe lo que ocurrirá cuando se disuelven los siguientes compuestos en agua :

a. KCl    b. NbCl<sub>5</sub>    c. FeCl<sub>3</sub>    d. CCl<sub>4</sub>    e. AsCl<sub>5</sub>    f. IF<sub>5</sub>    g. CaCl<sub>2</sub>.

Indica la fórmula y el nombre de los oxoaniones que se formen.

	r	Z <sup>2</sup> /r	carácter	en H <sub>2</sub> O	
a. KCl	K(I)	152	0.007	no ácido	K(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>
b. NbCl <sub>5</sub>	Nb(V)	78	0.320	muy fuerte	se desprende HCl; NbO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (niobato)
c. FeCl <sub>3</sub>	Fe(III)	78	0.115	moderado	precipita Fe(OH) <sub>3</sub>
d. CCl <sub>4</sub>	C(IV)	30	0.533	muy fuerte	inmiscible con H <sub>2</sub> O
e. AsCl <sub>5</sub>	As(V)	60	0.417	muy fuerte	se desprende HCl, AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (arseniato)
f. IF <sub>5</sub>	I(V)	109	0.229	muy fuerte	se desprende HI, IO <sub>6</sub> <sup>5-</sup> (periyodato)
g. CaCl <sub>2</sub>	Ca(II)	114	0.035	muy débil	Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>

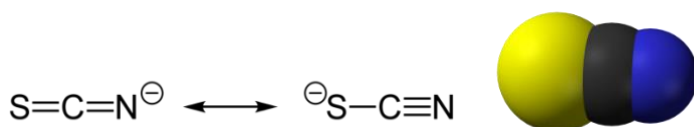
18.

En cada uno de los siguientes complejos, clasifique tanto los iones metálicos como los ligandos en duros, blandos e intermedios:

a. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pd(-SCN)<sub>4</sub>];

Pd(II): ácido blando

-SCN: ligando S dador → base blanda

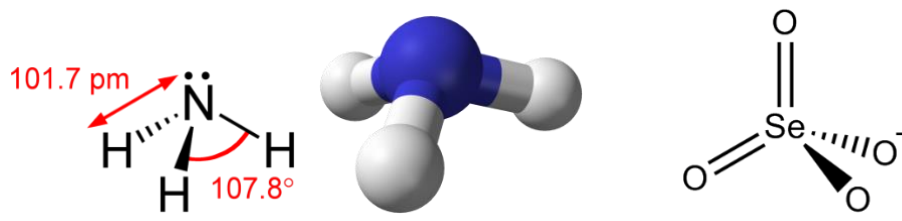


b. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SeO<sub>4</sub>)]ClO<sub>4</sub>

Co(III): ácido duro

:NH<sub>3</sub>: ligando N dador → base intermedia-dura

SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: ligando O dador → base dura



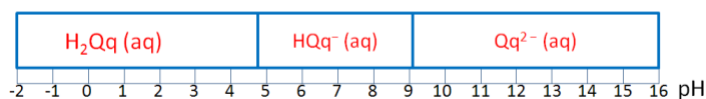
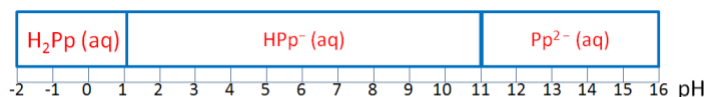
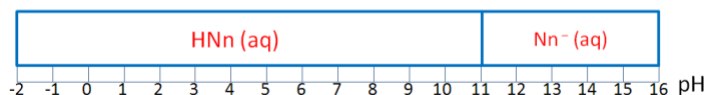
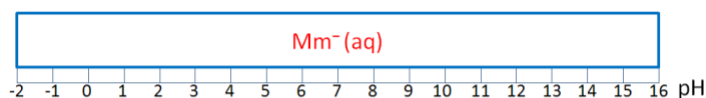
19.

When two sodium salts, NaX and NaY, are dissolved in water to give solutions of equal concentration, the pH values obtained are 7.3 and 10.9, respectively. Which is the stronger acid, HX or HY? Explain your reasoning.

El ácido más fuerte es el conjugado de la base más débil, en este caso X<sup>-</sup> es una base conjugada más débil que el anión Y<sup>-</sup>, por lo tanto el ácido más fuerte es HX.

20.

Algunos aniones de nuevos elementos no metálicos han sido descubiertos. Haga un diagrama de predominancia sobre todo el rango de pH para **a.**  $Mm^-$ , que es no básico; **b.**  $Nn^-$  que es moderadamente básico; **c.**  $Pp^{2-}$  que es moderadamente básico y **d.**  $QqH^-$  que es débilmente básico y débilmente ácido.



**Aniones no básicos:**  
 $pK_b > 14$

**Aniones muy débilmente básicos:**  
 $11.5 < pK_b < 14$

**Aniones débilmente básicos:**  
 $6 < pK_b < 11.5$ .

**Aniones moderadamente básicos:**  
 $1 < pK_b < 6$ .

**Aniones fuertemente básicos:**  
 $-4 < pK_b < 1$ .

**Aniones muy fuertemente básicos:**  
 $pK_b < -4$ .

- Una especie no básica como el  $Mm^-$  predominará sobre todo el intervalo de pH y no se protonará.
- Puesto que el  $Nn^-$  es moderadamente básico su  $pK_b$  estará entre 1-6 (pongamos 3  $\Rightarrow$   $pOH = 3$ ), así que por debajo de pH 11 estará protonado.
- $Pp^{2-}$  es moderadamente básico como el anterior, pero al tener 2 cargas negativas puede volverse a protonar a pH muy ácidos.
- $HQq^-$  es un anión parcialmente protonado, debe haber regiones de predominancias para las especies que surgen de ganar y perder un protón. Como es una base débil su  $pK_b$  se situará entre 6 y 11.5, digamos 9 por lo que el  $pOH = 9$  ( $pH = 5$ ). También es un ácido débil con un  $pK_a = 6 - 11.5$ , un  $pH = 9$  estaría bien.

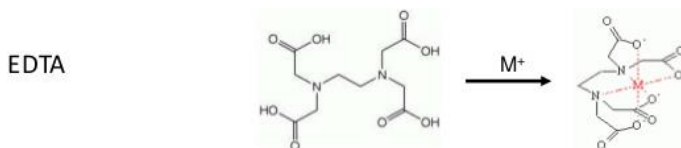
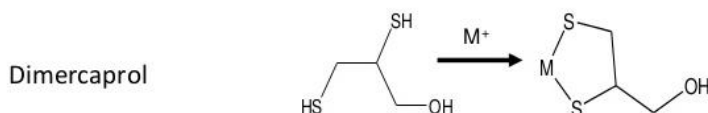
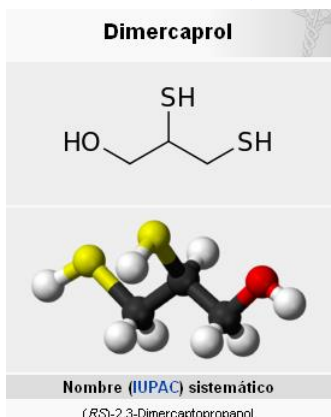
21.

You are a physician dealing with victims of a spill of some radioactive ions: francium ion ( $\text{Fr}^+$ ); actinium ion ( $\text{Ac}^{3+}$ ); polonium ion ( $\text{Po}^{2-}$ ); perastatate ion ( $\text{AtO}_6^{5-}$ ); and meitnerium ion  $\text{Mt}^{2+}$ . (a) Which ion is the one most likely to be removed from the body upon administration of the drug EDTA<sup>4-</sup>? (b) Which ion is most likely to be removed from the body upon administration of the drug British anti-Lewisite?

francium ion ( $\text{Fr}^+$ )                      AL duro  
 actinium ion ( $\text{Ac}^{3+}$ )                    AL duro  
 polonium ion ( $\text{Po}^{2-}$ )                    BL blanda  
 perastatate ion ( $\text{AtO}_6^{5-}$ )              BL dura  
 meitnerium ion ( $\text{Mt}^{2+}$ )                AL blando

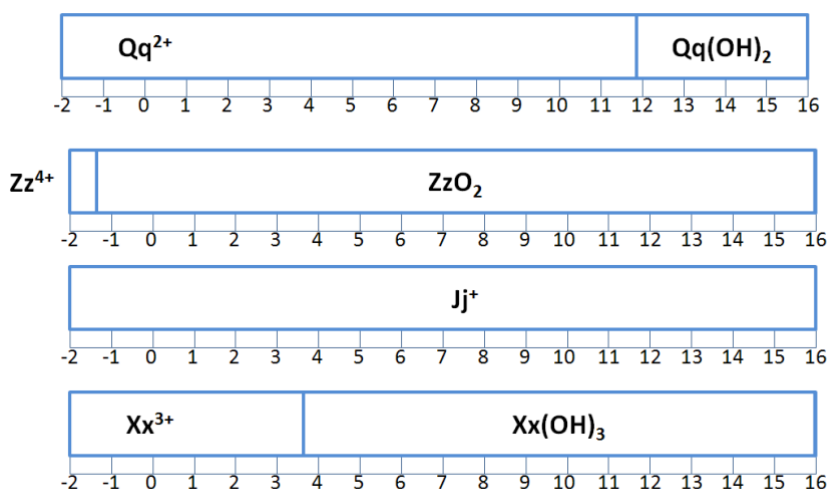
EDTA: cationes duros o frontera,  $\text{Ac}^{3+}$

British anti-Lewisite (dimercaprol): cationes blandos,  $\text{Mt}^{2+}$



22

Below are shown the predominance diagrams for some unknown cations, which you have established by titration experiments (to determine pKa values). And conductance experiments (to determine ionic charges). (a) Which of the cations shown is most acidic? (b) Roughly speaking, what is the pKa of each cation? (c) Give the acidity classification of each cation (d) On each predominance diagram, shade in the pH region in which you expect to see a precipitate.



Ex. 1

Considere los siguientes cationes:

a.  $U^{3+}$  b.  $Au^+$  c.  $Sm^{3+}$  d.  $C^{4+}$  e.  $Bi^{3+}$  f.  $Mo^{6+}$  g.  $Fe^{4+}$ .

1. Clasifíquelos en función de su acidez y describir la reacción de sus cloruros en agua.

DATOS:

Catión	$U^{3+}$	$Au^+$	$Sm^{3+}$	$C^{4+}$	$Bi^{3+}$	$Mo^{6+}$	$Fe^{4+}$
r (pm)	116	151	110	40	117	73	72
$\chi_p$	1.38	2.54	1.17	2.55	2.02	2.16	1.83
z	3	1	3	4	3	6	4
$z^2/r$	0.078	0.0066	0.082	0.40	0.077	0.493	0.222
Clasificación	DA	MDA	DA	MFA	MA	MFA	MFA
En $H_2O$	$U^{3+}(aq)$	$Au^+(aq)$	$Sm^{3+}(aq)$	$CO_3^{2-}$	$Bi(OH)_3$	$MoO_4^{2-}$	$FeO_4^{4-}$

**MDA (catión muy débilmente ácido):** la hidrólisis de estos iones puede ser detectada. Sus hidróxidos no precipitan pero son menos solubles que los de los cationes no ácidos. **Au(I)**

**DA (catión débilmente ácido):** estos iones muestran suficiente acidez como para reaccionar con concentraciones moderadas de ion hidróxido y precipitar el correspondiente hidróxido metálico insoluble en disoluciones neutras o ligeramente básicas. **U(III), Sm(III)**

**MA (catión moderadamente ácido):** estos iones son indiscutiblemente ácidos y pueden precipitar como hidróxidos metálicos a  $pH < 7$ . **Bi(III)**

**MFA (catión muy fuertemente ácido):** reaccionan irreversiblemente con el agua y generan un óxido o un hidróxido, que actuará como un ácido, ionizándose para dar un oxoanión. **C(IV), Mo(VI), Fe(IV)**.

Todos los cloruros de cationes con acidez moderada o superior desprenderán HCl al ser disueltos en agua. El  $CCl_4$  es un disolvente orgánico inmiscible con el agua, no hay reacción.

2. ¿Cuáles de ellos darán precipitados cuando se disuelven en agua? ¿Qué se podría hacer para rectificar esto si ocurriera la precipitación?

- Los cationes que darán precipitados al disolver en agua son los MA, FA:  $Bi(III)$ . Los MFA darán oxoaniones que son especies solubles:  $C(IV) \rightarrow HCO_3^-$ ;  $Mo(VI) \rightarrow MoO_4^{2-}$ ;  $Fe(IV) \rightarrow FeO_4^{4-}$
- Acidificar la disolución.

3. Si las disoluciones de estos se ajustaran a un pH final comprendido entre 5.5 y 7, en qué forma química se hallarán presentes los elementos?

$U^{3+}(aq)$   $Au^+(aq)$   $Sm^{3+}(aq)$   $HCO_3^-$   $Bi(OH)_3$   $MoO_4^{2-}$   $FeO_4^{4-}$

**Ex. 2**

Considere los siguientes cationes: a)  $\text{Ga}^{3+}$ ; b)  $\text{K}^+$ ; c)  $\text{Lu}^{3+}$ ; d)  $\text{Si}^{4+}$ ; e)  $\text{Sb}^{3+}$ ; f)  $\text{Mn}^{7+}$ ; g)  $\text{V}^{5+}$ .

1. Clasifíquelos en función de su acidez y describir la reacción de sus cloruros en agua.
2. ¿Cuáles de ellos darán precipitados cuando se disuelven en agua? ¿Qué se podría hacer para rectificar esto si ocurriera la precipitación?
3. Si las disoluciones de estos se ajustaran a un pH final comprendido entre 5.5 y 7, ¿en qué forma química se hallarán presentes los elementos?

Escriba la fórmula de los oxoaniones que se formen.



Ex. 4

20150119

Considere los siguientes cationes: a) Au<sup>3+</sup>; b) Ca<sup>2+</sup>; c) Co<sup>2+</sup>; d) K<sup>+</sup>; e) Pb<sup>2+</sup>; f) Sc<sup>3+</sup>; g) Ti<sup>4+</sup>; h) Tl<sup>+</sup>.

- 3.1. Clasifíquelos en función de su acidez.
- 3.2. Estime el pH por encima del cual precipitarían sus hidróxidos (óxidos) a partir de disoluciones 10<sup>-3</sup> M del catión.
- 3.3. Dibuje los diagramas de *predominancia ácido-base* de cada uno de los cationes.
- 3.4. Indique el tipo de mineral más probable para cada uno de los cationes.

3.1; 3.2, 3.4

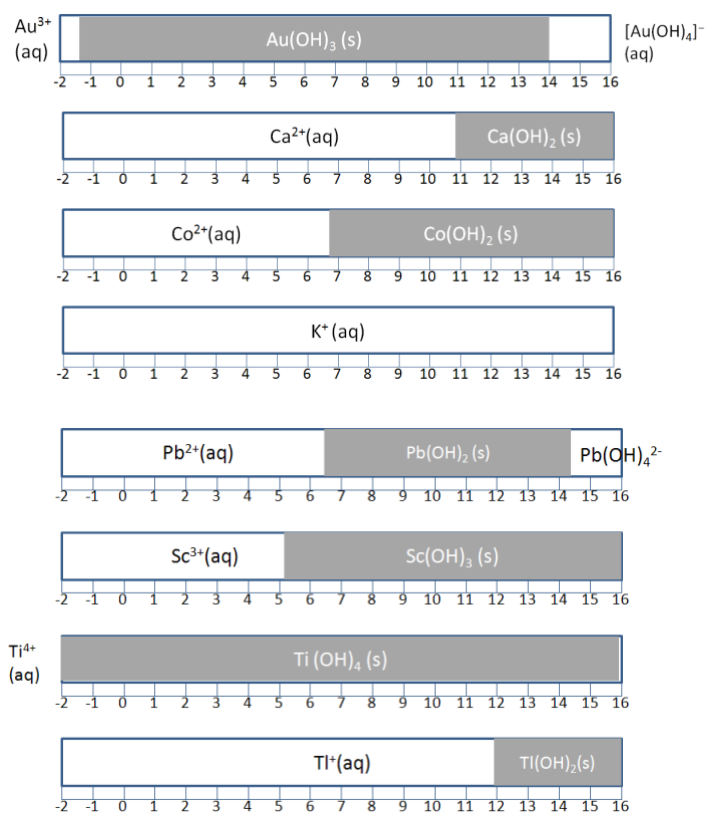
Catión	z	r	z <sup>2</sup> /r	χ <sub>p</sub>	categoría	pK <sub>a</sub>	pH	mineral
Au <sup>3+</sup>	3	99	0.091	2.54	Fuertemente ácido	-1.7	-2.6	estado nativo
Ca <sup>2+</sup>	2	114	0.035	1.00	Muy débilmente ácido	12.1	10.8	carbonato
Co <sup>2+</sup>	2	88	0.045	1.88	Débilmente ácido	8.0	6.7	sulfuros, óxidos
K <sup>+</sup>	1	152	0.007	0.82	No ácido	14.6	sol	haluros
Pb <sup>2+</sup>	2	133	0.030	2.33	Moderadamente ácido	5.5	3.7	sulfuro
Sc <sup>3+</sup>	3	88	0.102	1.36	Mod-Débilmente ácido	6.1	5.2	fosfato
Ti <sup>4+</sup>	4	74	0.216	1.54	Fuertemente ácido	-3.9	-4.6	óxido
Tl <sup>+</sup>	1	164	0.006	1.62	No ácido	14.6	12	sulfuro

$$pK_a = 15.14 - 88.18 \cdot \left[ \frac{z^2}{r} + 0.096 \cdot (\chi_p - 1.50) \right]$$

Cationes no ácidos:	$z^2/r < 0.01,$	$pK_a > 14$
Cationes muy débilmente ácidos:	$0.01 < z^2/r < 0.04,$	$11.5 < pK_a < 14$
Cationes débilmente ácidos:	$0.04 < z^2/r < 0.10,$	$6 < pK_a < 11.5$
Cationes moderadamente ácidos:	$0.10 < z^2/r < 0.16,$	$1 < pK_a < 6$
Cationes fuertemente ácidos:	$0.16 < z^2/r < 0.22,$	$-4 < pK_a < 1$
Cationes muy fuertemente ácidos:	$z^2/r > 0.22,$	$pK_a < -4$

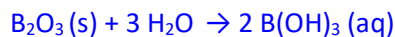
$$pH = pK_a - \left( \frac{1}{z} \right) \log[M^{z+}] - \frac{5.6}{z}$$

3.3



Ex. 5

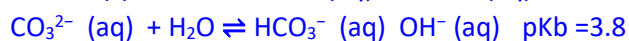
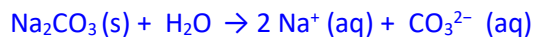
A. ¿Cuál será efecto sobre el pH del agua (si hubiera) cuando se añaden las siguientes sales? Escriba la reacción química correspondiente: (a)  $B_2O_3$ ; (b)  $Fe(NO_3)_3$ ; (c)  $Na_2CO_3$ .



pH disminuye



pH disminuye

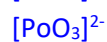


pH aumenta

B. The recent concern about the presence of radon is actually mainly concerned with its radioactive decay product, polonium. Assume that polonium in aqueous solution would be present with an oxidation state of +4. (a) Predict whether Po would be more likely be present in a lake of pH 5.5-7 as a cation or as an oxide. (b) Predict two possible formulas for the oxoanion of polonium. Tell whether each could be present in a lake of pH 5.5-7.

Po(IV)  $r = 108 \text{ pm}$

$z^2/r = 0.148 \rightarrow$  fuertemente ácido  $\rightarrow$  hidróxido u óxido:  $PoO_2$



*\*Deben entregar para su corrección sólo los marcados con \$*





**Tema 4. Reacciones redox**

**Problemas**

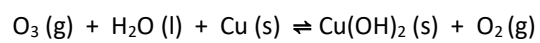
**RAZONAD TODAS LAS RESPUESTAS**

<p><b>1.</b></p>	<p>Los siguientes ejemplos son procesos de reducción. En cada caso (a) identifique el estado de oxidación del elemento en los reactivos y productos; (b) Escriba los correspondientes diagramas de predominancia redox (emplee los diagramas de Latimer-jmgz); (c) Escriba las semirreacciones de reducción ajustadas en medio ácido.</p> <p><math>WO_3 \rightarrow WO_2</math> <math>E^\circ = -0.03\text{ V}</math>  <math>H_2MoO_4 \rightarrow MO_2</math> <math>E^\circ = 0.65\text{ V}</math>  <math>Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}</math> <math>E^\circ = 0.65\text{ V}</math></p>
<p><b>2.</b></p>	<p>¿Cuáles de las siguientes reacciones se espera que tengan lugar?          (Utilice diagramas de predominancia redox)</p> <p>a) <math>Fe^{2+} + Cu \rightarrow Fe + Cu^{2+}</math> <b>NO</b>          b) <math>Mn + 2 Ag^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2 Ag</math> <b>SI</b>          c) <math>2 Na + Cu^{2+} \rightarrow 2 Na^+ + Cu</math> <b>SI</b>          d) <math>Bh + Hs^{2+} \rightarrow Bh^{2+} + Hs</math> <b>SI</b></p>
<p><b>3.</b></p>	<p>(a) List two chemical forms of nitrogen that theoretically should oxidize Mn to <math>Mn^{2+}</math>. (b) Balance the equation for the redox reaction that should occur in acid solution between one of these forms of nitrogen (your choice) and Mn, yielding <math>Mn^{2+}</math> and a likely nitrogen-containing product. (c) List two chemical forms of manganese that should oxidize <math>NH_4^+</math> to <math>N_2</math>. (d) Balance the equation for the two redox reactions that should occur between each of these two chemical forms of Mn and <math>NH_4^+</math> to give <math>N_2</math> and a Mn-containing product.</p>
<p><b>4.</b></p>	<p>Elegir de cada uno de los siguientes conjuntos de aniones el que requiera las condiciones oxidantes más fuertes para su síntesis.</p> <p>a. <math>FeO_4^{2-}</math>, <math>RuO_4^{2-}</math>, <math>OsO_6^{6-}</math>.  <u>Tendencia vertical en los elementos del bloque d:</u> los elementos de la primera serie de transición son muy reacios a adoptar el nº de oxidación del grupo, es más estable para los de la 2ª y mucho más para los de la 3ª serie.  <math>FeO_4^{2-} \rightarrow Fe^{3+}</math> <math>E^\circ = 2.20\text{ V}</math>  <math>RuO_4^{2-} \rightarrow Ru^{3+}</math> <math>E^\circ = 0.90\text{ V}</math></p> <p>b. <math>GeO_4^{4-}</math>, <math>AsO_4^{3-}</math>, <math>SeO_4^{2-}</math>, <math>BrO_4^-</math>.  <u>Entre los elementos del bloque p del mismo periodo, el numero de oxidación más alto se incrementa al ir hacia a la derecha de la TP y por lo tanto también las condiciones oxidantes para su síntesis.</u></p> <p>c. <math>SeO_4^{2-}</math>, <math>TeO_6^{6-}</math>, <math>PoO_6^{6-}</math>  <math>SeO_4^{2-} \rightarrow H_2SeO_3</math> <math>E^\circ = 1.15\text{ V}</math>  <math>TeO_6^{6-} \rightarrow TeO_2</math> <math>E^\circ = 1.02\text{ V}</math>  <math>PoO_6^{6-} \rightarrow PoO_2</math> <math>E^\circ = 1.52\text{ V}</math></p> <p><u>Tendencia vertical en un grupo del bloque p:</u> Con los elementos en el estado de oxidación más alto depende del periodo al que pertenezca dicho elemento. Los más inestables son los elementos cabecera (más electronegativos y pequeños) y los del periodo 6º (esto por efecto del par inerte "efectos relativistas").</p>



5.

Calcular  $E^\circ$  para la reacción



¿Es la oxidación del cobre por ozono un proceso espontáneo a 25 °C en condiciones de  $p_{\text{O}_3} = 1.00 \times 10^{-4}$  atm y  $p_{\text{O}_2} = 1.00$  atm?

$$E^\circ = 1.247 \text{ V}$$

$$E = 1.349 \text{ V a reacción espontanea}$$

6.

El diagrama de Latimer para el fósforo en medio ácido indica que el  $\text{H}_3\text{PO}_3$  podría no desproporcionar en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{PH}_3$ . Sin embargo, los potenciales son muy parecidos. Calcular las concentraciones en el equilibrio de las tres especies a partir de una disolución inicial 1 M de  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . ¿Tendrá lugar la desproporción?

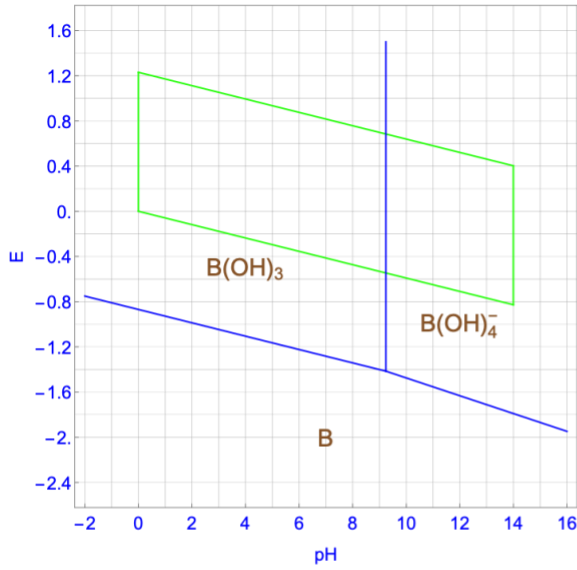
$$x = 0.136 \text{ M} \quad a[\text{PH}_3] = 0.136 \text{ M}; [\text{H}_3\text{PO}_4] = 3x=0.409 \text{ M}; [\text{H}_3\text{PO}_3] = 1-4x=0.454 \text{ M}.$$

Por lo tanto el  $\text{H}_3\text{PO}_3$  desproporciona parcialmente

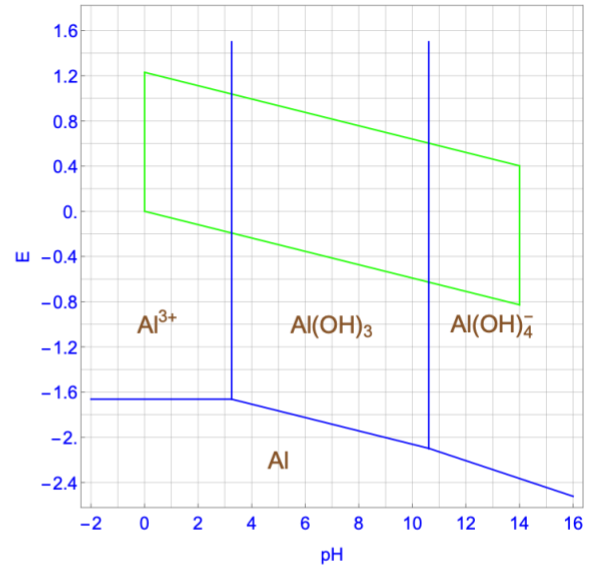
7.

Construya y comente los diagramas de Frost de los elementos del grupo 13

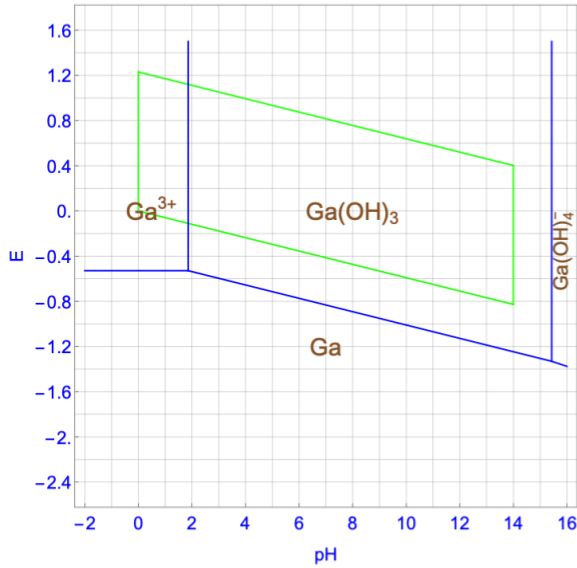
B Pourbaix



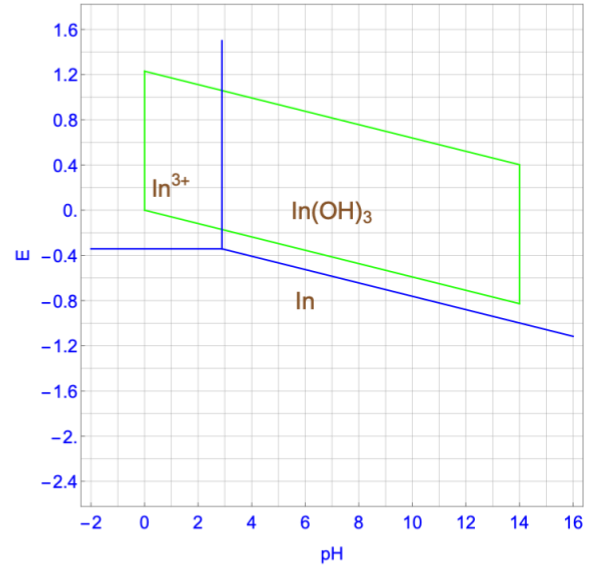
Al Pourbaix



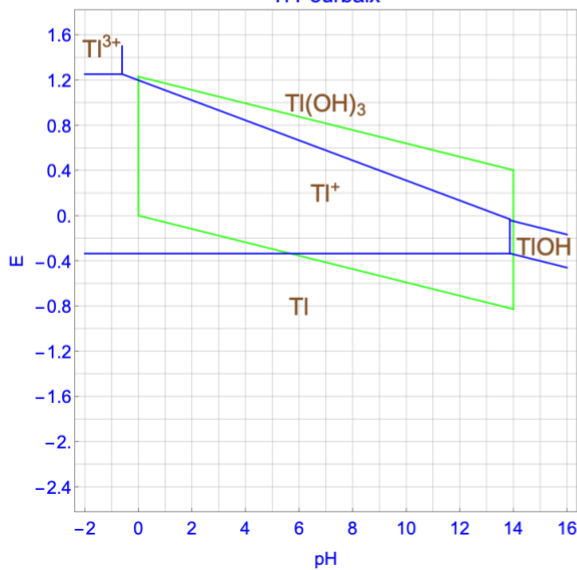
Ga Pourbaix



In Pourbaix

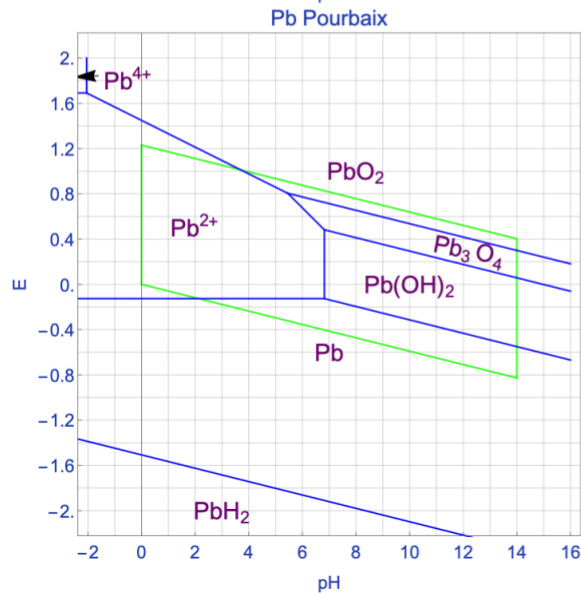
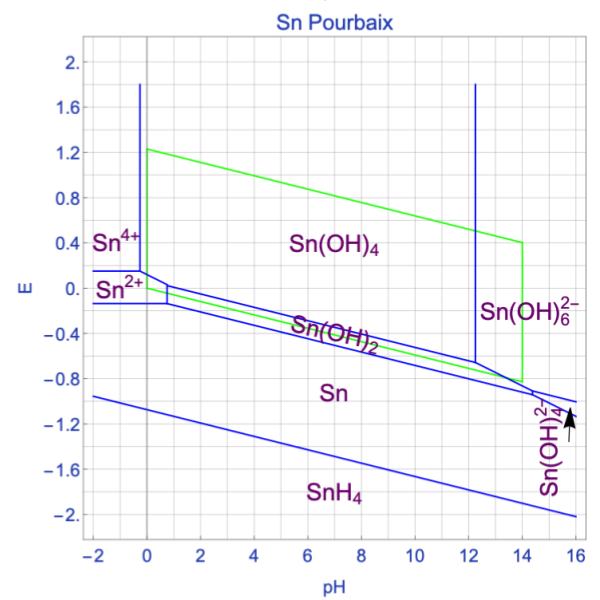
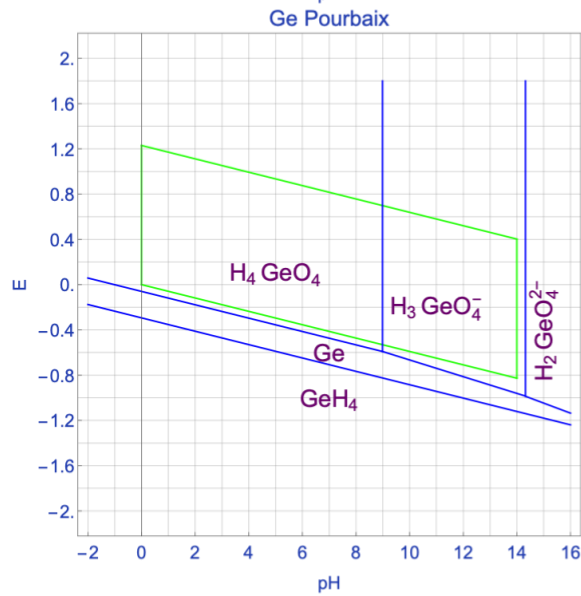
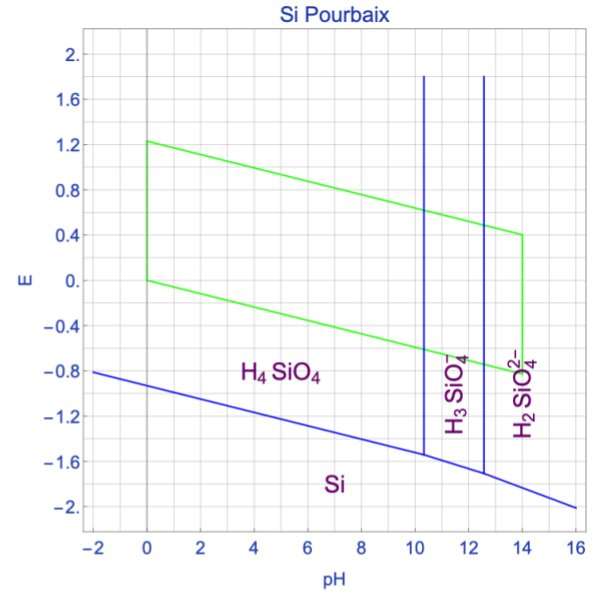
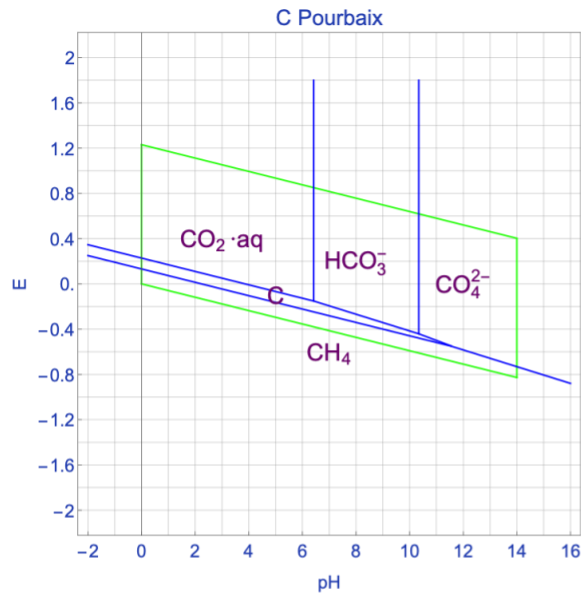


Tl Pourbaix



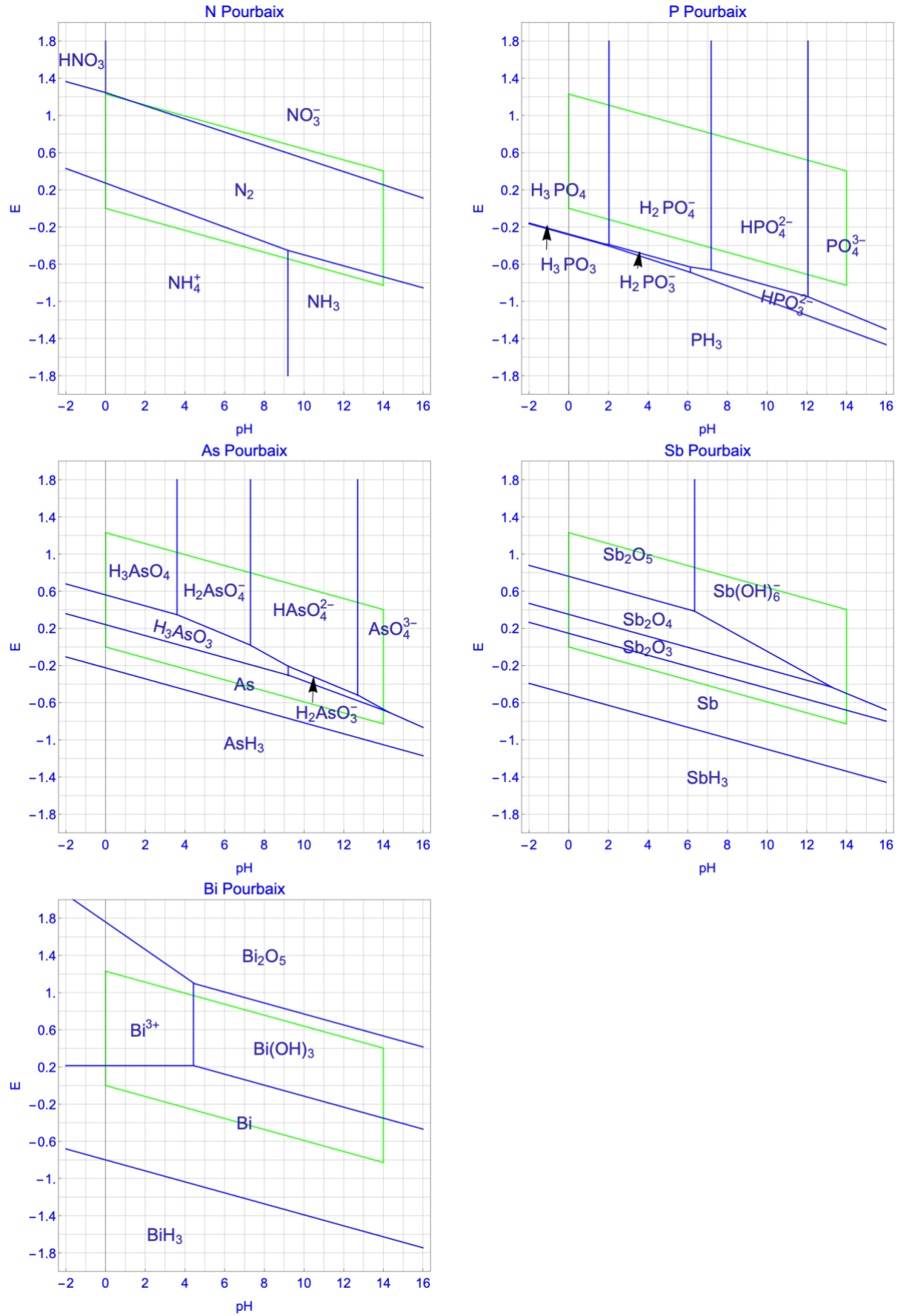
8.

Construya y comente los diagramas de Frost de los elementos del grupo 14



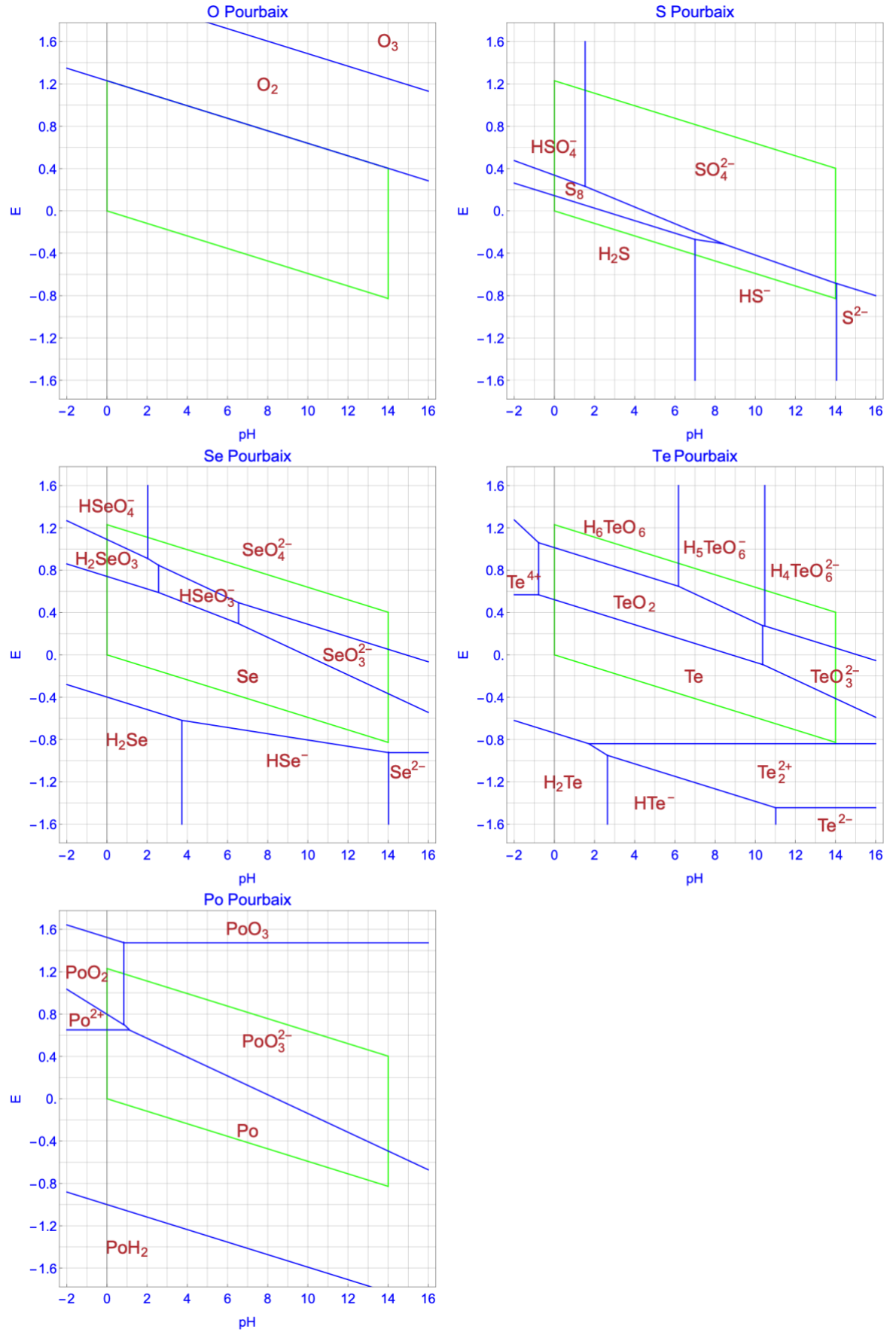
9.

Construya y comente los diagramas de Frost de los elementos del grupo 15



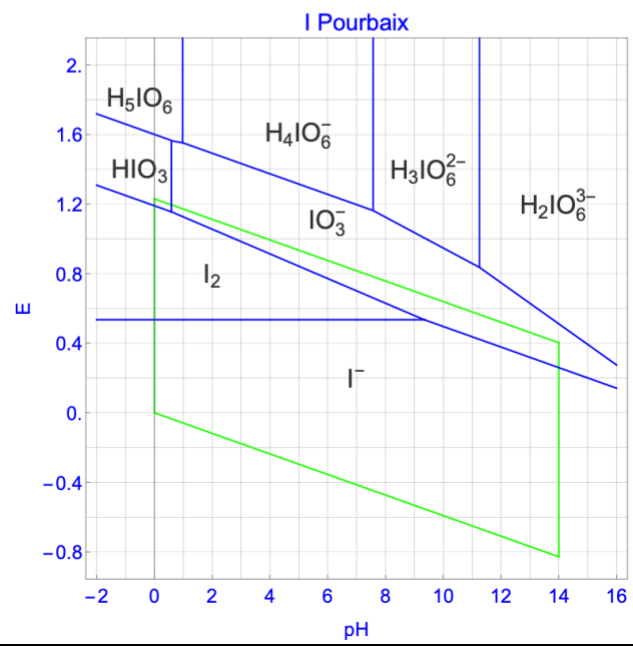
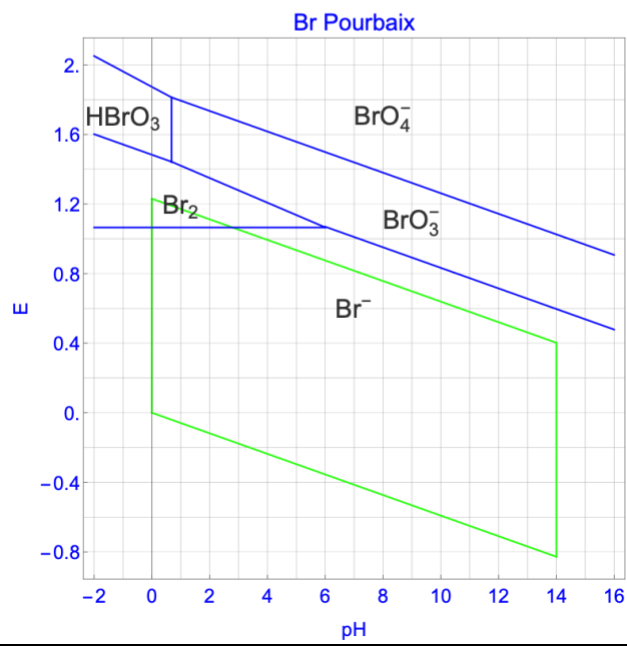
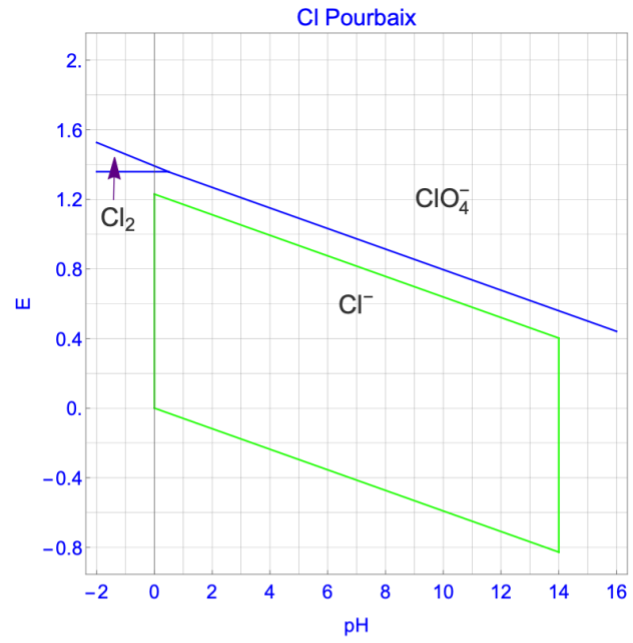
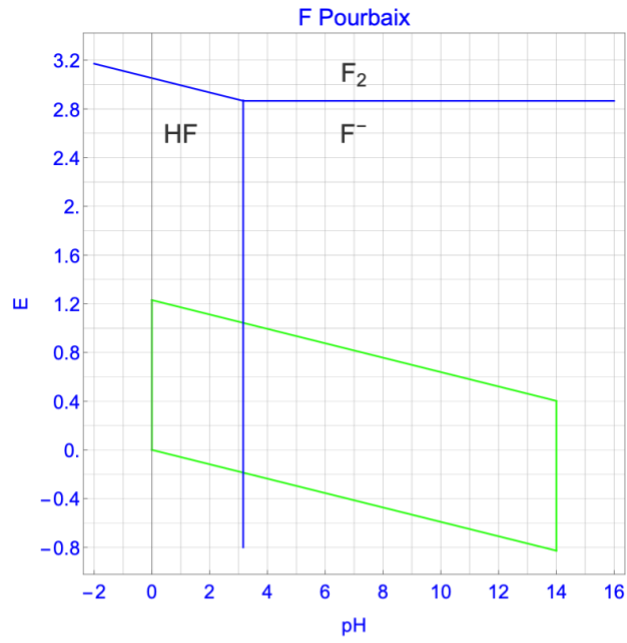
10.

Construya y comente los diagramas de Frost de los elementos del grupo 16



11.

Construya y comente los diagramas de Frost de los elementos del grupo 17



12.

Construya el diagrama de Frost del Mn en medio ácido y: (a) Comente la estabilidad del  $Mn^{3+}$ . (b) Cuál es número de oxidación del Mn en los productos cuando se emplea  $MnO_4^-$  como agente oxidante en medio ácido. (c) ¿Podría el  $O_2$  servir como agente oxidante para oxidar el  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  en disolución ácida? ¿Podría el  $H_2O_2$ ?

a)  $Mn(III)$  desproporcionará a  $Mn(II)$  y  $MnO_2$  ya que se sitúa encima de línea que une ambas especies.

b)  $MnO_2$



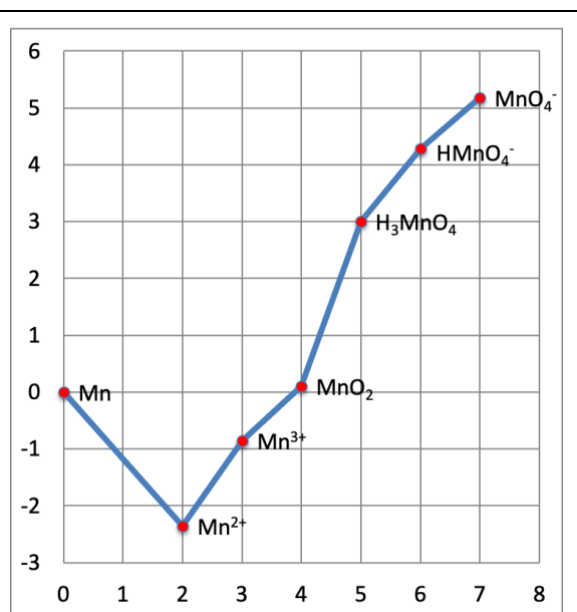
c)



i) – iii)  $E^\circ = -0.271 \text{ V}$  a No espontanea, por lo tanto NO.

ii) – iii)  $E^\circ = 0.276 \text{ V}$  a Espontanea, por lo tanto SI.

pH 0	n	$E^\circ$	NE
$MnO_4^-$	7	0,9	5,179
$HMnO_4^-$	6	1,28	4,279
$H_3MnO_4$	5	2,9	2,999
$MnO_2$	4	0,95	0,099
$Mn^{3+}$	3	1,509	-0,851
$Mn^{2+}$	2	-1,18	-2,36
Mn	0	0	0



13.

De acuerdo con los correspondientes diagramas de Pourbaix (I):

a. ¿Cuál es la especie más oxidante del cobalto?.  $CoO_2$   $Co(IV)$

b. ¿Cuál es el agente reductor más fuerte, en medio ácido, del selenio?.  $H_2Se$

c. ¿Qué ion con carga +2 de los metales del bloque f del periodo 6º es el menos reductor?

Disponemos de datos de Ce, Pr, Sm, Eu, Yb, de estos iones con carga +2 estable en  $H_2O$  hay Sm, Eu, Yb. El menos reductor de los iones  $M^{2+}$  es el de europio.

d. ¿Cuál es la forma del iridio más oxidante?  $IrO_4^{2-}$

e. ¿Qué trióxido de los metales del bloque f del periodo séptimo es el más oxidante?

Disponemos de datos de U, Np, Pu y Am, el más oxidante es el  $AmO_3 \cdot H_2O$

f. ¿Qué elementos de la tabla periódica tienen un único estado de oxidación estable en disolución acuosa?

$M^+$ : Li, Na, K, Rb, Cs

$M^{n+}/M(OH)_n$ : Be, Mg, Sr; Sc, Y, La, Zr, Hf, Zn, Cd, Al, In

He, Ne, Ar, Kr, Xe

Ta ( $Ta_2O_5$ ), Au

$X^-/HX$ : F, Cl

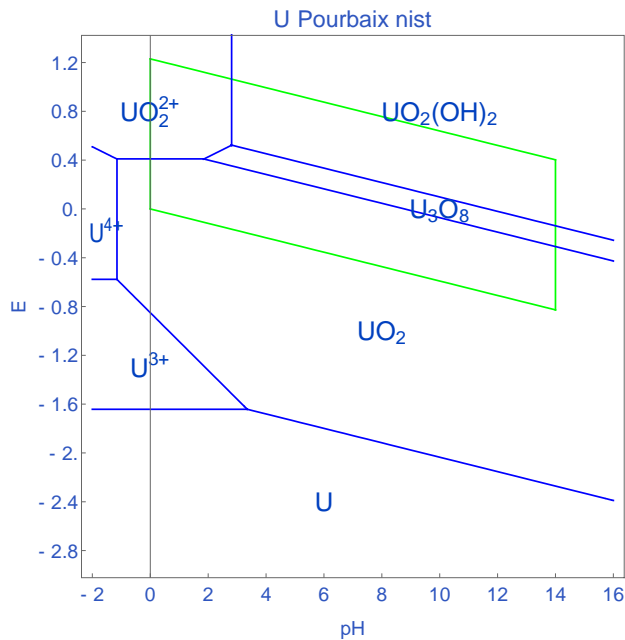
(Una única especie estable; varias especies de un único estado de oxidación)



14.

Estudia el destino del uranio (procedente del reprocesado del combustible nuclear) vertido en un lago natural en los supuestos siguiente:

- Si el lago está bien aireado y no contaminado.
- Si el lago está aireado pero altamente contaminado debido a la lluvia ácida (pH = 3).
- Suponga que algo de uranio metálico cae al lago (pH = 3), y se deposita en el fondo del mismo, donde el oxígeno está ausente y existen condiciones reductoras (debido a la descomposición de la materia orgánica). ¿Permanecerá como uranio elemental? Si no, escriba una ecuación química para describir lo que sucede.



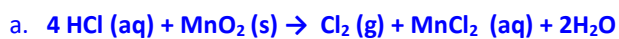
- Si el lago está bien aireado y no contaminado.  
Zona oxidante pH = 7,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$
- Si el lago está aireado pero altamente contaminado debido a la lluvia ácida (pH = 3).  
Zona oxidante pH = 3,  $\text{UO}_2^{2+}$
- Suponga que algo de uranio metálico cae al lago (pH = 3), y se deposita en el fondo del mismo, donde el oxígeno está ausente y existen condiciones reductoras (debido a la descomposición de la materia orgánica). ¿Permanecerá como uranio elemental? Si no, escriba una ecuación química para describir lo que sucede.

Puede pasar a  $\text{U}^{3+}$  y luego a  $\text{UO}_2$  mediante sucesivos procesos de reducción del agua.

15.

La reacción de ácido clorhídrico con dióxido de manganeso genera cloruro de manganeso(II), cloro y agua.

- Escriba la reacción molecular ajustada por el método del ion-electrón.
- ¿Qué volumen de cloro se obtiene, medido a 700 mm de Hg y 30 °C al reaccionar 150 ml de ácido del 35% y densidad 1,17 g/ml, con la cantidad necesaria de dióxido de manganeso.



b.

$$PV = nRT$$

$$\frac{700}{760} (\text{atm}) \times V(\text{L}) = n(\text{mol}) \times 0.082 \left( \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \times T(\text{K})$$

$$n: 150 \text{ mL} \times 1.17 = 175.5 \text{ g} \times 0.35 = 61.425 \text{ g}(\text{HCl}) / 36.5 = 1.683 \text{ mol}(\text{HCl}) / 4 = 0.42 \text{ mol} (\text{Cl}_2)$$

$$V = 0.42 \times 0.082 \times (273 + 30) / 0.921 = 11.33 \text{ L de Cl}_2.$$

<p>16.</p>	<p>A. ¿Cuál es el pH más adecuado para llevar a cabo la síntesis de <math>\text{FeO}_4^{2-}</math>, 0, 7 ó 14?</p> <p>B. ¿Cuál de los siguientes pH, 0, 7 ó 14 es idóneo para usar el <math>\text{FeO}_4^{2-}</math>, como un poderoso agente oxidante?</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;"> <p>pH = 0      <math>\text{FeO}_4^{2-} \xrightarrow{2.20} \text{Fe}^{3+} \xrightarrow{0.771} \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-0.44} \text{Fe}</math></p> <p>pH = 14      <math>\text{FeO}_4^{2-} \xrightarrow{0.72} \text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-0.56} \text{Fe}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-0.877} \text{Fe}</math></p> </div> <p>a. El pH más adecuado para llevar a cabo la síntesis del <math>\text{FeO}_4^{2-}</math> será aquel que requiera unas condiciones oxidantes menos fuertes (el que tenga menor valor de potencial E), por lo que entre los posibles, 0, 7 o 14, el más adecuado es el pH 14, donde el valor de E es menor (<math>E \approx +0.75 \text{ V}</math>).</p> <p>b. El pH idóneo para usar el <math>\text{FeO}_4^{2-}</math> como poderoso agente oxidante es aquel en el que su potencial de reducción sea mayor, es decir a pH=0, donde alcanza el mayor valor de potencial (<math>E &gt; +2.00 \text{ V}</math>).</p>
<p>17.</p>	<p>Calcular la constante de equilibrio para la reacción a 25 °C</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;"> <p><math>\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{0.771} \text{Fe}^{2+}</math></p> <p><math>\text{Ag}^+ \xrightarrow{0.799} \text{Ag}</math></p> <p><math>E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.771 - 0.799 - \frac{0.0591}{1} \log K_e = -0.028 - \frac{0.0591}{1} \log K_e</math></p> <p>En el <u>equilibrio</u> <math>E = 0</math></p> <p><math>0 = -0.028 - \frac{0.0591}{1} \log K_e</math></p> <p><math>\log K_e = \frac{-0.028}{0.0591} = -0.474 \Rightarrow K_e = 0.336</math></p> </div>
<p>18.</p>	<p>La variación de energía libre para la reacción: <math>\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2</math>, es <math>\Delta G = -257 \text{ kJ/mol}(\text{CO})</math> a 298 K. Calcular <math>E^{\circ}</math> de la reacción.</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;"> <p>a)      <math>\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \xrightarrow{+2 e^-} \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>b)      <math>\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ \xrightarrow{+2 e^-} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>b-a)    <math>\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>\Delta G = -nFE^{\circ} = -257000 \text{ Jmol}^{-1} = -2 \times 96485.381 \times E^{\circ}</math></p> <p style="text-align: right;"><math>E^{\circ} = \frac{257000}{2 \times 96485.381} = 1.33 \text{ V}</math></p> </div>

19.

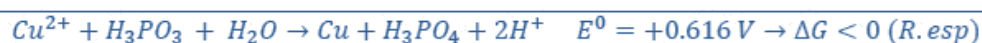
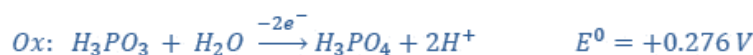
¿Qué reacción se espera que tenga lugar en disolución acuosa ácida cuando:

- se mezclan disoluciones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?
- ácido fosforoso se añade lentamente a una disolución de  $\text{CuSO}_4$ ?
- $\text{I}_2$  se añade gota a gota a una disolución de tiosulfato?
- $\text{VO}^{2+}$  se añade a una disolución de  $\text{Sn}^{2+}$ ?
- selenio elemental se agita en una disolución de  $\text{Mn}^{2+}$ ?
- se burbujea  $\text{SO}_2$  en una disolución de  $\text{Mn}^{3+}$ ?

**1. Se mezclan disoluciones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$**



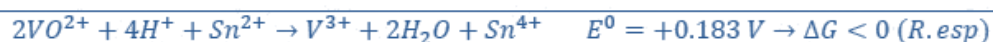
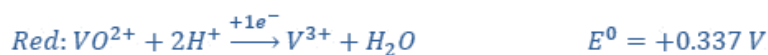
**2. Ácido fosforoso se añade lentamente a una disolución de  $\text{CuSO}_4$**



**3.  $\text{I}_2$  se añade gota a gota a una disolución de tiosulfato**



**4.  $\text{VO}^{2+}$  se añade a una disolución de  $\text{Sn}^{2+}$**



**5. Selenio elemental se agita en una disolución de  $\text{Mn}^{2+}$**

No se dará ninguna reacción, ya que ambas especies son muy estables respecto la oxidación o reducción de ambos. Ninguna reacción entre estos dos elementos en la forma en la que se indica tendría lugar termodinámicamente de forma viable.

**6. Se burbujea  $\text{SO}_2$  en una disolución de  $\text{Mn}^{3+}$**



<p><b>20.</b></p>	<p>¿Cuál será el agente reductor más fuerte en condiciones estándar: Se, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>?</p> <p>H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> → Se      E° = 0.74 V</p> <p>Sn<sup>4+</sup> → Sn<sup>2+</sup>      E° = 0.15 V</p> <p>Sn<sup>4+</sup>      no se puede oxidar más</p> <p>Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>2+</sup>      E° = -0.41 V</p> <p>Mg<sup>2+</sup>      no se puede oxidar más</p> <p>Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> → Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>      E° = 0.48 V</p> <p>Un agente reductor debe oxidarse, por lo tanto el agente reductor más poderoso será aquel que tenga el potencial de reducción más negativo. En este caso es el Cr(II) ya que su oxidación a Cr(III) es espontánea.</p>
<p><b>21.</b></p>	<p>¿Cuál será el agente oxidante más fuerte en condiciones estándar: HNO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cl<sub>2</sub>, Sn<sup>4+</sup>, CrO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>?</p> <p>HNO<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>      E° = 1.452 V</p> <p>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> → U<sup>4+</sup>      E° = 0.332 V</p> <p>Cl<sub>2</sub> → Cl<sup>-</sup> E° = 1.36 V</p> <p>Sn<sup>4+</sup> → Sn<sup>2+</sup>      E° = 0.15 V</p> <p>CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> → Cr<sup>3+</sup>      E° = 1.36 V</p> <p>MnO<sub>2</sub> → Mn<sup>2+</sup>      E° = 1.23 V</p> <p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O      E° = 1.776 V</p> <p>Un agente oxidante debe reducirse, por lo tanto el agente oxidante más poderoso será aquel que tenga el potencial de reducción más positivo. En este caso es el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se reduce a H<sub>2</sub>O.</p>
<p><b>22.</b></p>	<p>2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2 H<sub>2</sub>O</p> <p>¿Qué dos semirreacciones electroquímicas sumadas darán la reacción química anterior?</p> <p>i)      2H<sup>+</sup>(aq) + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>(g)      E° (I/0) = 0.000 V</p> <p>ii)      2H<sup>+</sup>(ac) + 1/2O<sub>2</sub>(g) + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O(l)      E° (0/-II) = 1.229 V</p> <p>ii) - i)      <b>2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2 H<sub>2</sub>O      E° = 1.229 V</b></p>
<p><b>23.</b></p>	<p>Entre las especies siguientes, Al<sup>3+</sup>, Br<sup>-</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Fe y F<sup>-</sup>, seleccione: (a) el mejor oxidante; (b) el mejor reductor; (c) el menos oxidante; (d) el menos reductor.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Al<sup>3+</sup> → Al      E° (III/0) = -1.66 V</li> <li>• Br<sub>2</sub> → Br<sup>-</sup>      E° (0/-I) = 1.07 V</li> <li>• Ag<sup>2+</sup> → Ag<sup>+</sup> → Ag      E° (II/I) = 1.98 V; E° (I/0) = 0.799 V</li> <li>• Au<sup>3+</sup> → Au<sup>+</sup> → Au      E° (III/I) = 1.29 V; E° (I/0) = 1.298 V</li> <li>• Fe<sup>2+</sup> → Fe      E° (II/0) = -0.473 V</li> <li>• F<sub>2</sub> → F<sup>-</sup>      E° (0/-I) = 2.87 V</li> </ul> <p>a. el mejor oxidante, Au<sup>+</sup> (el que presenta el potencial de reducción más alto)</p> <p>b. el mejor reductor, Fe (el que presenta el potencial de oxidación (-reducción) más alto)</p> <p>c. el menos oxidante, F<sup>-</sup> (el que no se puede reducir más)</p> <p>d. el menos reductor, Al<sup>3+</sup> (el que no se puede oxidar más)</p>

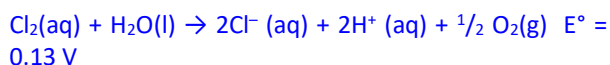


26.

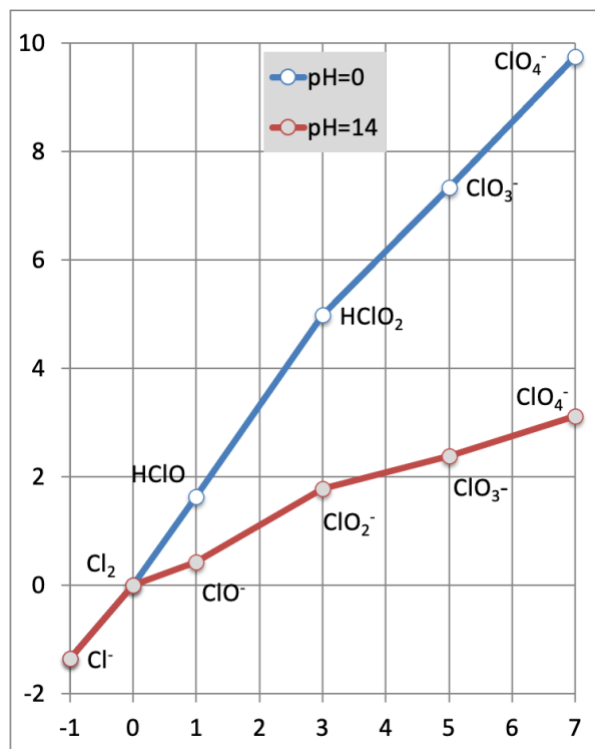
Responda a las siguientes cuestiones a partir del correspondiente diagrama de Frost para el Cl. (a) Cuál es la consecuencia de disolver  $\text{Cl}_2$  en disolución acuosa básica; (b) cuál es la consecuencia de disolver  $\text{Cl}_2$  en disolución acuosa ácida; (c) ¿la resistencia del  $\text{HClO}_3$  a desproporcionar en medio ácido es un fenómeno termodinámico o cinético?

(a) The Frost diagram for chlorine in basic solution is shown in Figure. If the points for  $\text{Cl}^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  are connected by a straight line,  $\text{Cl}_2$  lies above it. Therefore,  $\text{Cl}_2$  is thermodynamically susceptible to disproportionation to  $\text{Cl}^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  when it is dissolved in aqueous base. In practice, the oxidation of  $\text{ClO}^-$  is slow, so a solution of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{ClO}^-$  is formed when  $\text{Cl}_2$  is dissolved in aqueous base.

(b) The Frost diagram for chlorine in acidic solution is shown in Figure. If the points for  $\text{Cl}^-$  and any positive oxidation state of chlorine are connected by a straight line, the point for  $\text{Cl}_2$  lies below it (if only slightly). Therefore,  $\text{Cl}_2$  will not disproportionate. However,  $E^\circ$  for the  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  couple, 1.36 V, is more positive than  $E^\circ$  for the  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  couple, 1.23V. Therefore,  $\text{Cl}_2$  is thermodynamically capable of oxidizing water as follows, although the reaction is very slow:

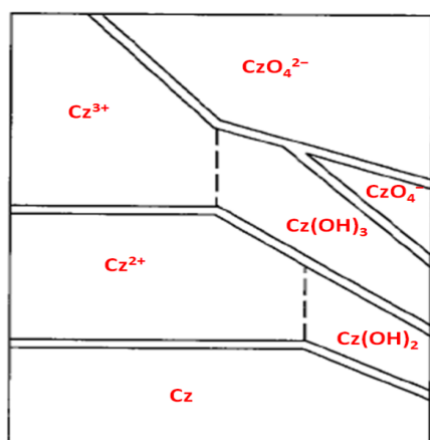


(c) The point for  $\text{ClO}_3^-$  in acidic solution on the Frost diagram in Figure lies above the single straight line connecting the points for  $\text{Cl}_2$  and  $\text{ClO}_4^-$ . Therefore, since  $\text{ClO}_3^-$  is thermodynamically unstable with respect to disproportionation in acidic solution (i.e. it should disproportionate), the failure of it to exhibit any observable disproportionation must be due to a **kinetic barrier**.



27.

A new element, cannizzarium (Cz) has just discovered. Careful electrochemical measurements have established the Pourbaix diagram (Figure 1). The following thermodynamically stable species are involved:  $\text{Cz}^{3+}$ ,  $\text{Cz}^{2+}$ ,  $\text{Cz}(\text{s})$ ,  $\text{Cz}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cz}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CzO}_4^{3-}$  and  $\text{CzO}_4^{2-}$ . Locate each species in the appropriate predominance region in the diagram. (b) Which species is the best reducing agent? (c) Which species is the best oxidizing agent?



ácido	básico	EO
	$\text{CzO}_4^{2-}$	6
	$\text{CzO}_4^{3-}$	5
$\text{Cz}^{3+}$	$\text{Cz}(\text{OH})_3$	3
$\text{Cz}^{2+}$	$\text{Cz}(\text{OH})_2$	2
$\text{Cz}(\text{s})$		0

Cz más reductora

$\text{CzO}_4^{2-}$  más oxidante

28.

¿Qué reacción, si sucede alguna, se lleva a cabo cuando se adiciona bromo y yodo a una disolución que contiene KI 1 M y KBr 1 M?



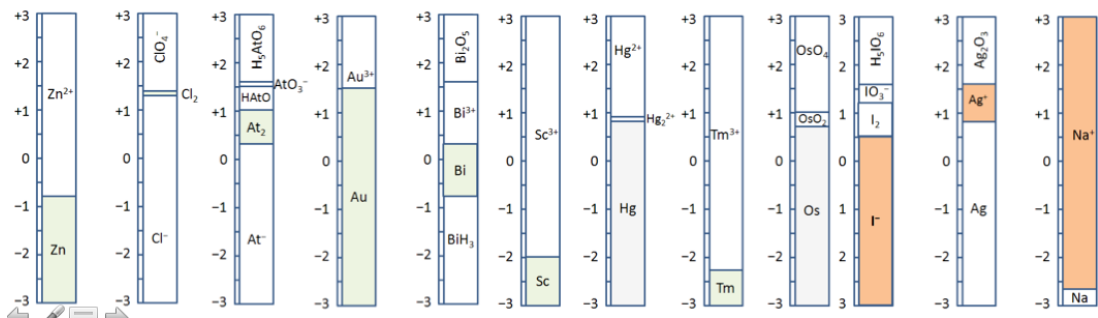
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{I}^-]} = 1.07 - (-0.549) - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{1} = 1.619 \text{ V}$$

El bromo reacciona con prácticamente todo el yoduro presente para formar yodo y bromuro hasta que se alcance el equilibrio,  $\log K_e = 27.4 \Rightarrow K_e = 2.5 \times 10^{27}$ .

29.

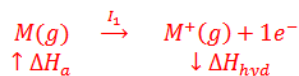
Which of the following elements -Zn, Cl<sub>2</sub>, At<sub>2</sub>, Au, Bi, Sc, Hg, Tm, Os- will react (a) with a solution of I<sup>-</sup> to generate I<sub>2</sub>; (b) with a solution of Ag<sup>+</sup> to generate Ag and (c) with a solution of Na<sup>+</sup> to generate Na?

Zn <sup>2+</sup> /Zn	E° = -0.762	(a) I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	E° = 0.535
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	E° = 1.358	Cl <sub>2</sub>	
At <sub>2</sub> /At <sup>-</sup>	E° = 0.3	(b) Ag <sup>+</sup> /Ag	E° = 0.7996
Au <sup>3+</sup> /Au	E° = 1.498	Zn, Bi, Sc, Tm, Hg, Os	
Bi <sup>3+</sup> /Bi	E° = 0.308	(c) Na <sup>+</sup> /Na	E° = -2.71
Sc <sup>3+</sup> /Sc	E° = -2.03	ninguno	
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	E° = 0.7973		
Tm <sup>3+</sup> /Tm	E° = -2.319		
OsO <sub>2</sub> /Os	E° = 0.656		



30.

A. Bajo condiciones estándar, el Li es mejor agente reductor que el Cs por 0.12 V. El primer potencial de ionización del Li es más alto que el del Cs, en 35 kcal. Reconcilie la discrepancia que hay en la capacidad de reducción empleando un ciclo termodinámico.



$$\Delta H_f(M^+, aq) = \Delta H_a(M, s) + I_1 M(g) + \Delta H_{hyd}(M^+, g) + \Delta H_{hyd}(e^-, g)$$

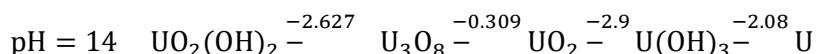
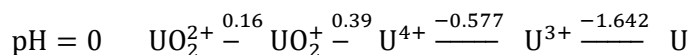
	$\Delta H_f(M^+, aq)$	$\Delta H_a(M, s)$	$I_1(M, g)$	$\Delta H_{hyd}(M^+, g)$
Li	-278.5	+159	520	-538
Cs	-258.3	+77	376	-291

B. ¿Por qué el calcio es casi equivalente al potasio como agente reductor, a pesar de que el calcio tiene un potencial de ionización desfavorable?

	$\Delta H_f(M^+, aq)$	$\Delta H_a(M, s)$	$I_1(M, g)$	$I_2(M^+, g)$	$\Delta H_{hyd}(M^+, g)$
Ca	-542.8	178	589.8	1145.4	-1653
K	-252.4	+89	418.8		-351

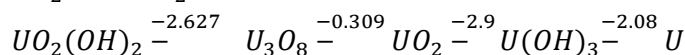
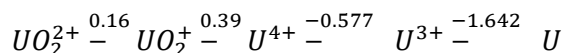
**Ex 1**

A partir de los diagramas de Latimer del **Uranio** siguientes:

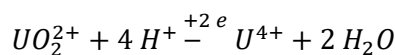


- Indique las especies que desproporcionan y escriba las reacciones de desproporción.
- Construya y comente los diagramas de Frost en ambos medios.
- Complete el diagrama de Pourbaix adjunto, escriba las ecuaciones de las líneas frontera (a - g) y las reacciones de donde provienen.
- Indique el destino sufrido por un vertido de U en: (a) un lago bien aireado y no contaminado; (b) un lago bien aireado pero sometido a la acción de la lluvia ácida.

Uranio **NIST POURBAIX**

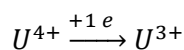


a1.



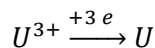
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 0.273 - 0.1182\text{pH}$$

a2.



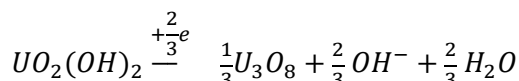
$$E = E^\circ = -0.577$$

a3.



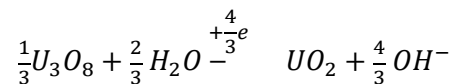
$$E = E^\circ = -1.642$$

b1.



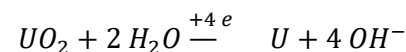
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{\frac{2}{3}} \log [\text{OH}^-]^{\frac{2}{3}} = -0.139 - 0.0591(\text{pH} - 14) = 0.689 - 0.0591\text{pH}$$

b2.



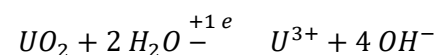
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{\frac{4}{3}} \log [\text{OH}^-]^{\frac{4}{3}} = -0.309 - 0.0591(\text{pH} - 14) = 0.519 - 0.0591\text{pH}$$

b3.



$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{4} \log [\text{OH}^-]^4 = -2.272 - 0.0591(\text{pH} - 14) = -1.444 - 0.0591\text{pH}$$

ab1.

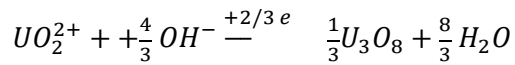




$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log [\text{OH}^-]^4 = E^{\circ} - 0.2364(\text{pH} - 14) = -0.85 - 0.2364\text{pH}$$

$$E^{\circ} = -1.444 \times 4 + 1.642 \times 3 = -0.85$$

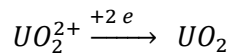
ab2.



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{\frac{2}{3}} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^{\frac{4}{3}}} = E^{\circ} + 0.1182(\text{pH} - 14) = -0.85 - 1182\text{pH}$$

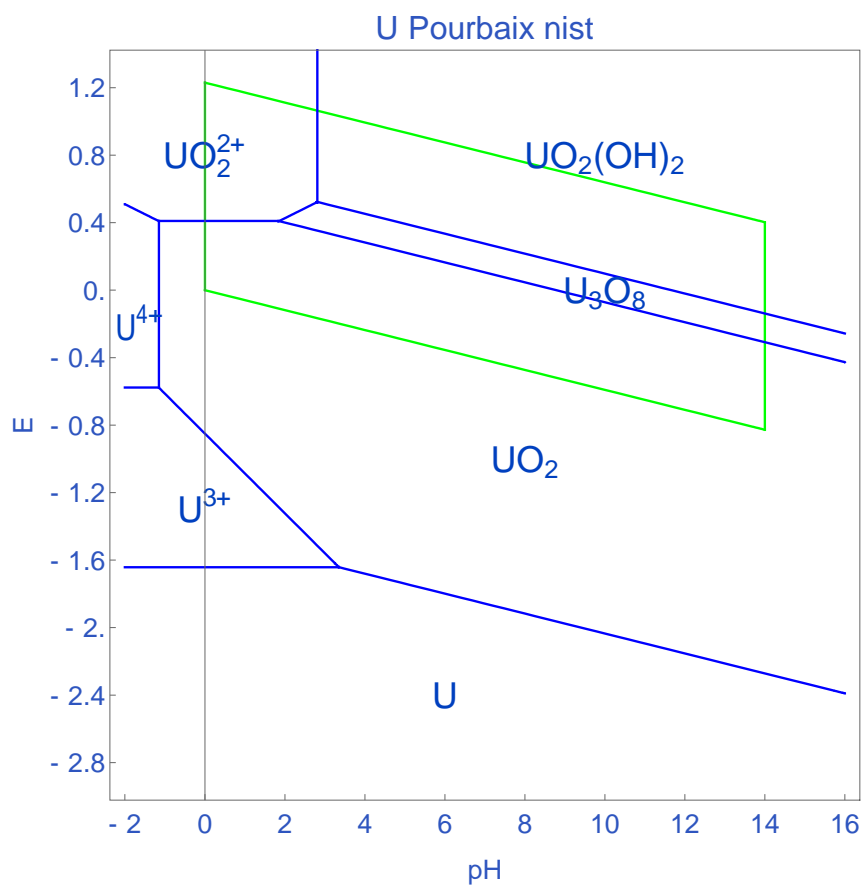
$$E^{\circ} = [0.273 \times 2 - 0.577 - 1.642 \times 3 + 1.444 \times 4 - 0.519 \times (4/3)] (2/3) = 0.190$$

ab3.



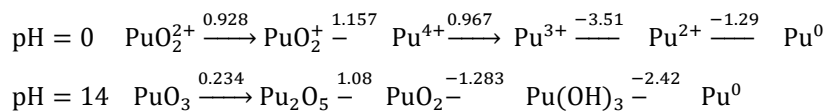
$$E = E^{\circ} = 0.4095$$

$$E^{\circ} = 0.273 \times 2 - 0.577 - 1.642 \times 3 + 1.444 \times 4 = 0.410$$



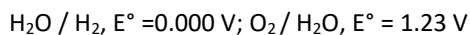
**Ex 2 2013**

A partir de los diagramas de Latimer del plutonio:



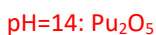
- Indique las especies que desproporcionan y escriba las reacciones de desproporción.
- Construya y comente los diagramas de Frost en ambos medios.
- Complete el diagrama de Pourbaix adjunto, escriba las ecuaciones de todas las líneas frontera y las semirreacciones de donde provienen.
- Indique el destino sufrido por un vertido de **Pu** en: i) un lago bien aireado y no contaminado; ii) una turbera.

DATOS:



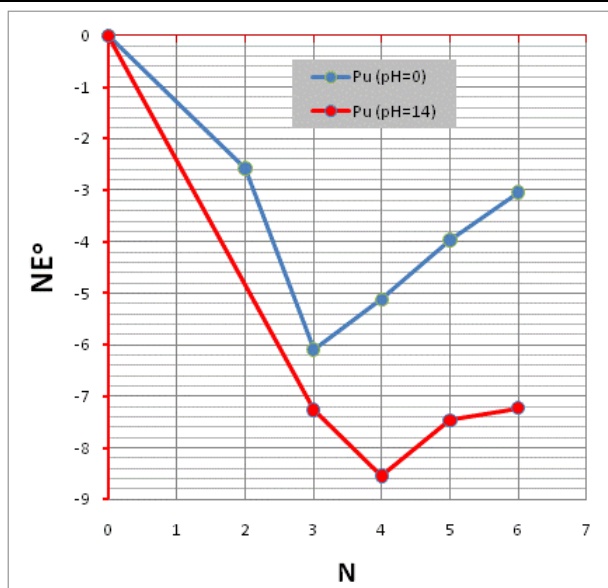
Ex 20140120

- Indique las especies que desproporcionan y escriba las reacciones de desproporción.



- Construya y comente los diagramas de Frost en ambos medios.

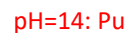
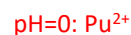
	Pu	NE	pH=0		Pu	NE	pH=14
6	0,928	-3,038	$(\text{PuO}_2)^{2+}$	6	0,234	-7,229	$\text{PuO}_3$
5	1,157	-3,966	$(\text{PuO}_2)^+$	5	1,08	-7,463	$\text{Pu}_2\text{O}_5$
4	0,967	-5,123	$\text{Pu}^{4+}$	4	-1,283	-8,543	$\text{PuO}_2$
3	-3,510	-6,09	$\text{Pu}^{3+}$	3	-2,42	-7,26	$\text{Pu}(\text{OH})_3$
2	-1,290	-2,58	$\text{Pu}^{2+}$	0	0	0	$\text{Pu}$
0	0,000	0	$\text{Pu}$				



Desproporcionan:



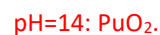
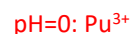
Especies más reductoras:



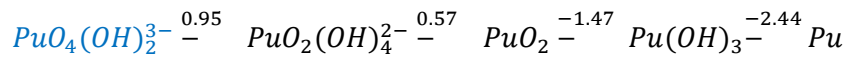
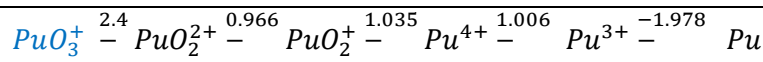
Especies más oxidantes:



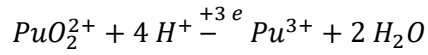
Especies más estables:



- Complete el diagrama de Pourbaix adjunto, escriba las ecuaciones de todas las líneas frontera y las semirreacciones de donde provienen.

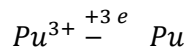


a2.



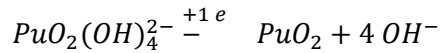
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4} = 1.002 - 0.0788\text{pH}$$

a3.



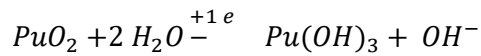
$$E = E^\circ = -1.978$$

b2.



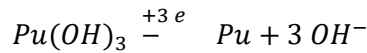
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{1} \log [OH^-]^4 = 0.57 - 0.1182(\text{pH} - 14) = 2.225 - 0.1182\text{pH}$$

b3.



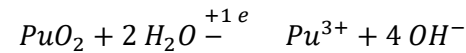
$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{1} \log [OH^-] = -1.47 - 0.0591(\text{pH} - 14) = -0.642 - 0.0591\text{pH}$$

b4.



$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{3} \log [OH^-]^3 = -2.52 - 0.0591(\text{pH} - 14) = -1.692 - 0.0591\text{pH}$$

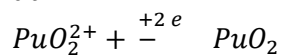
ab1.

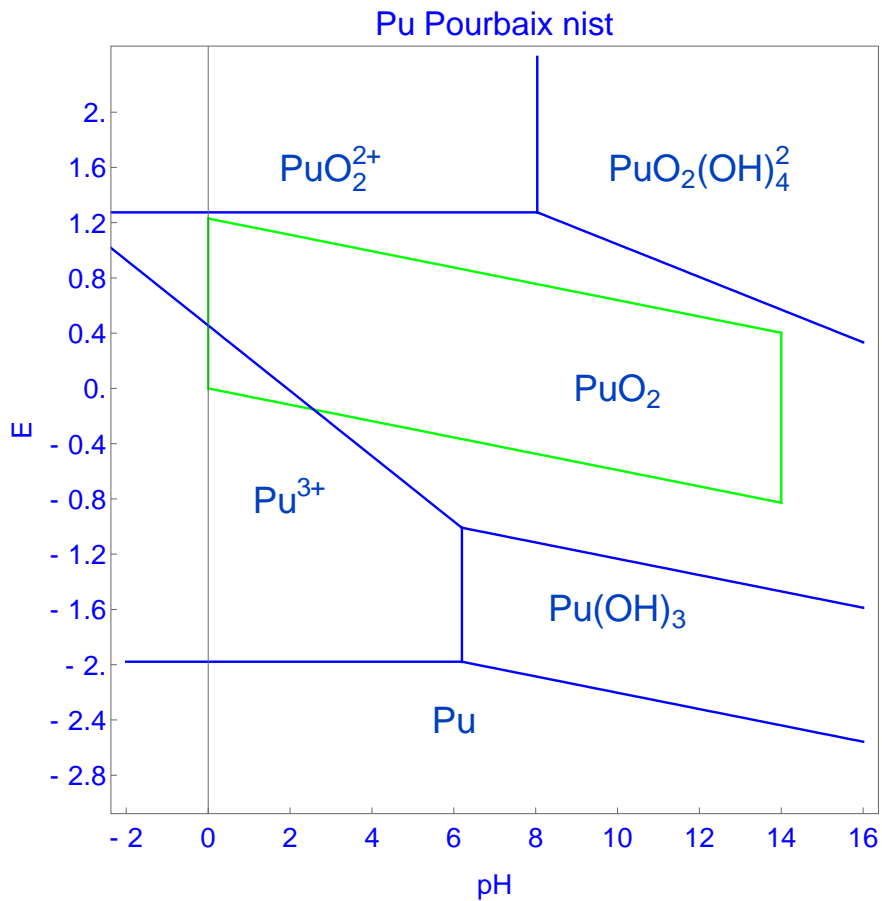


$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{1} \log [OH^-]^4 = E^\circ - 0.2364(\text{pH} - 14) = 0.456 - 0.2364\text{pH}$$

$$E^\circ = -0.642 - 1.612 \times 3 + 1.978 \times 3 = 0.456$$

ab2.



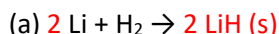


- d. Indique el destino sufrido por un vertido de **Pu** en: a) un lago bien aireado y no contaminado; b) una turbera.
- Lago bien aireado y no contaminado:** pH ~ 6 (medio neutro) y condiciones oxidantes ⇒ **PuO<sub>2</sub>** (precipitado en el fondo del lago).
- Turbera:** pH ~ 3 (medio ácido) y condiciones reductoras ⇒ **Pu<sup>3+</sup>**, disuelto, muy contaminante.
- e. Señale el área donde es más probable que tenga lugar pasivación de este metal.

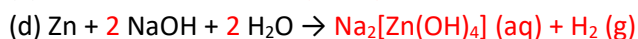
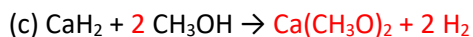
1. Write equations for the following processes, noting appropriate conditions:
- (a) electrolysis of water  
 Reduction at cathode:  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$      $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$   
 Anode (oxidation):  $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$      $4 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^-$
- (b) electrolysis of molten LiH  
 Reduction at cathode:  $\text{Li}^+(\text{sol}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$   
 Anode (oxidation):  $2 \text{H}^-(\text{sol}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
- (c)  $\text{CaH}_2$  reacting with water  
 $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (d) Mg treated with dilute nitric acid  
 $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (e) combustion of  $\text{H}_2$   
 $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (f) reaction of  $\text{H}_2$  with  $\text{CuO}$ .  
 $\text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

2. A. Name and classify the following hydrogen compounds:  
 (a)  $\text{BaH}_2$ , (b)  $\text{SiH}_4$ , (c)  $\text{NH}_3$ , (d)  $\text{AsH}_3$ , (e)  $\text{PdH}_{0.9}$ , (f)  $\text{HI}$ .
- | nombre                 | carácter            | estado    |        |
|------------------------|---------------------|-----------|--------|
| (a) $\text{BaH}_2$     | hidruro de bario    | iónico    | sólido |
| (b) $\text{SiH}_4$     | silano              | covalente | gas    |
| (c) $\text{NH}_3$      | amoniaco            | covalente | gas    |
| (d) $\text{AsH}_3$     | arsina              | covalente | gas    |
| (e) $\text{PdH}_{0.9}$ | hidruro de paladio  | metálico  | sólido |
| (f) $\text{HI}$        | yoduro de hidrógeno | covalente | gas    |
- B. Identify the compounds from Exercise A that provide the most pronounced example of the following chemical characteristics and give a balanced equation that illustrates each of the characteristics: (a) hydridic character, (b) Brønsted acidity, (c) variable composition, (d) Lewis basicity.
- (a) hydridic character     $\text{BaH}_2$     hidruro de bario  
 (b) Brønsted acidity     $\text{HI}$     yoduro de hidrógeno  
 (c) variable composition     $\text{PdH}_{0.9}$     hidruro de paladio  
 (d) Lewis basicity     $\text{NH}_3$     amoniaco
- C. Divide the compounds in Exercise A into those that are solids, liquids, or gases at room temperature and pressure. Which of the solids are likely to be good electrical conductors?  
 (a)  $\text{BaH}_2(\text{s})$ ; (b)  $\text{SiH}_4(\text{g})$ ; (c)  $\text{NH}_3(\text{g})$ ; (d)  $\text{AsH}_3(\text{g})$ ; (e)  $\text{PdH}_{0.9}(\text{s})$ ; (f)  $\text{HI}(\text{g})$ .  
 Conductor: e)  $\text{PdH}_{0.9}$

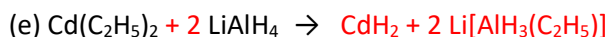
3. Complete y ajuste las reacciones siguientes:



Metal imides ( $\text{Li}_2\text{NH}$ ,  $\text{CaNH}$ ) were synthesized by ball milling of their respective metal nitrides ( $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ) in a  $\text{H}_2$  atmosphere at 1 MPa and at room temperature. (*Chem. Commun.*, **2004**, 2210–2211). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (1996) **622**, 2079-2082



<http://www.nuffieldfoundation.org/practical-chemistry/reaction-between-zinc-and-copper-oxide>



In the  $\text{BH}_4^-$  and  $\text{AlH}_4^-$  anions, the hydrogen atoms are arranged tetrahedrally around the boron or aluminum and retain significant hydride or electron-rich character. For this reason, the complex hydrides have achieved significant and broad use as reducing agents in many different areas of chemistry. In *ADVANCES IN INORGANIC CHEMISTRY AND RADIOCHEMISTRY*, Volumen 8, H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, Eds.) Academic Press, New York, 1966

4. A. Which of the following elements is likely to form an ionic, metallic, or covalent hydride or no stable hydride: (a) chromium; (b) silver; (c) phosphorus; (d) potassium?

(a) chromium            metallic             $\text{CrH}_2$

(b) silver                no stable

(c) phosphorus        covalent             $\text{PH}_3$

(d) potassium         ionic                  $\text{KH}$

iónicos		metálicos										covalentes				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$\text{H}_2$																
$\text{LiH}$	$\text{BeH}_2$											$\text{B}_2\text{H}_6$	C	$\text{NH}_3$ $\text{N}_2\text{H}_4$ $\text{N}_4\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2$	HF
$\text{NaH}$	$\text{MgH}_2$											$\text{AlH}_3$	$\text{SiH}$ $\text{SiH}_4$ $\text{SiH}_x$	$\text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	HCl
$\text{KH}$	$\text{CaH}_2$	$\text{ScH}_2$ $\text{ScH}_{2,9}$	$\text{TiH}$ $\text{TiH}_2$ $\text{TiH}_x$	$\text{VH}_2$ $\text{V}_2\text{H}$	$\text{CrH}$ $\text{CrH}_2$	MnH	FeH	$\text{CoH}_x$	$\text{NiH}$ $\text{NiH}_x$ $\text{Ni}_2\text{H}$	$\text{CuH}$	Zn	$\text{Ga}_2\text{H}_6$	$\text{GeH}_4$	$\text{AsH}_3$	$\text{H}_2\text{Se}$	HBr
$\text{RbH}$	$\text{SrH}_2$	$\text{YH}$ $\text{YH}_2$ $\text{YH}_3$ $\text{YH}_x$	$\text{ZrH}$ $\text{ZrH}_2$	$\text{NbH}_x$ $\text{NbH}_2$	MoH	$\text{Tc}_2\text{H}_9$	Ru	RhH	$\text{PdH}$ $\text{PdH}_x$	Ag	Cd	$\text{InH}_3$	$\text{SnH}_4$	$\text{SbH}_3$	$\text{H}_2\text{Te}$	HI
$\text{CsH}$	$\text{BaH}_2$	$\text{LaH}_2$ $\text{LaH}_3$	$\text{HfH}_2$	$\text{TaH}$ $\text{Ta}_2\text{H}$ $\text{TaH}_x$	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	$\text{TlH}$ $\text{TlH}_2$ $\text{TlH}_3$	$\text{PbH}_4$	$\text{BiH}_3$	$\text{PoH}_2$	At
Fr	Ra	$\text{AcH}_2$	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh	

B. Write the expected formulas for the hydrides of the Period 4 main group elements from potassium to bromine. What is the trend in the formulas? In what way are the first two members of the series different from the others?

4	$\text{KH}$	$\text{CaH}_2$	$\text{ScH}_2$ $\text{ScH}_{2,9}$	$\text{TiH}$ $\text{TiH}_2$ $\text{TiH}_x$	$\text{VH}_2$ $\text{V}_2\text{H}$	$\text{CrH}$ $\text{CrH}_2$	MnH	FeH	$\text{CoH}_x$	$\text{NiH}$ $\text{NiH}_x$ $\text{Ni}_2\text{H}$	$\text{CuH}$	Zn	$\text{Ga}_2\text{H}_6$	$\text{GeH}_4$	$\text{AsH}_3$	$\text{H}_2\text{Se}$	HBr	
	Iónicos		Metálicos										Polim	Covalentes				

5.

KMgH<sub>3</sub> crystallizes with a CaTiO<sub>3</sub>-type structure. Draw a diagram to show a unit cell of KMgH<sub>3</sub>. What is the coordination number of each atom? List the bond distances.

**BCS File Format**

```
#H3 K1 Mg1 :: PM-3M :: CC=638209
221
4.025 4.025 4.025 90.0 90.0 90.0
3
H 1 3c 0 0.5 0.5
K 1 1a 0 0 0
Mg 1 1b 0.5 0.5 0.5
```

Celda cúbica primitiva, don los iones K<sup>+</sup> ocupan los vértices de la misma, el ion Mg<sup>2+</sup> se situa en el interior de la celda y los hidruros ocupan los centros de las caras.

El contenido de la celda unidad es: 1 K<sup>+</sup>, 1 Mg<sup>2+</sup> y 3 H<sup>-</sup>, por lo tanto, Z = 1.

**data\_638209-ICSD**

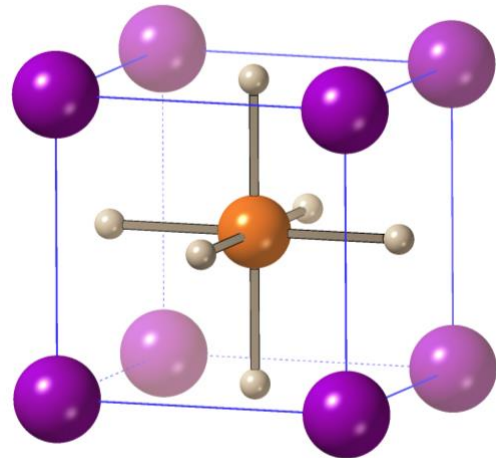
P m-3m (221)

a = 4.025 (1) Å

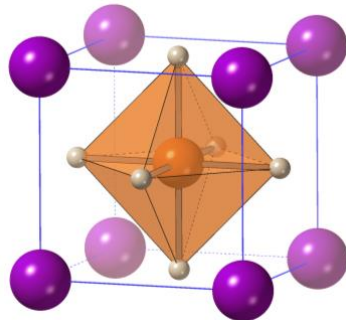
Mg1 - H1 = 2.0125(5) Å = a/2

Mg1 - K1 = 3.4858(5) Å = (a√3)/2

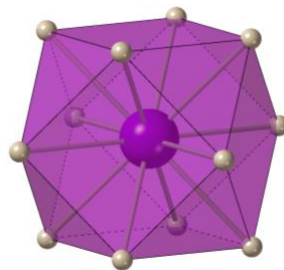
K1 - H1 = 2.8461(5) Å = (a√2)/2



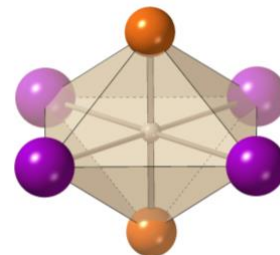
Coordinación:



**Mg: OC-6; 6 H**



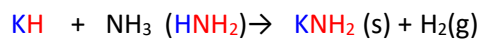
**K: CUOC-12; 12 H**



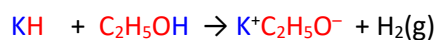
**H: OC-6; 2 Mg + 4 K**

6.

Write equations for the reactions of KH with NH<sub>3</sub> and with ethanol. Identify the conjugate acid–base pairs in each reaction.

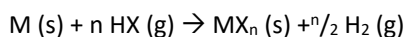


AL-BL            AL-BL    AL-BL

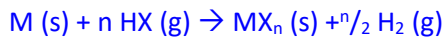


AL-BL    AL-BL    AL-BL

7. Algunos metales reaccionan con haluros de hidrógeno (HCl) para dar el correspondiente haluro metálico e hidrógeno:



a. Si la energía libre de formación de HCl (g) es de  $-95.1 \text{ kJmol}^{-1}$ , ¿cuál debe ser la del haluro metálico para que la reacción sea espontánea?



$$\Delta G_{\text{reacción}} = \sum \Delta G_{\text{productos}} - \sum \Delta G_{\text{reactivos}} =$$

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G(MX_n) - n\Delta G(HX) < 0 \Rightarrow \Delta G(MX_n) < n\Delta G(HX)$$

$$\Rightarrow \Delta G(MX_n) < n*(-95.1 \text{ kJmol}^{-1})$$

b. ¿Cuál(es) de los siguientes metales darán hidrógeno cuando reaccionan con HCl (g): Ba, Pb, Hg, Ti?

- Ba,  $E^\circ(\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ba}) = -2.91 \text{ V}$
- Pb,  $E^\circ(\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}) = -0.125$
- Hg,  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}) = +0.796$
- Ti,  $E^\circ(\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}) = -1.63$
- Ba y Ti darían hidrógeno al reaccionar con HCl.

The surface of metallic lead is protected by a thin layer of lead oxide, PbO. This renders the lead essentially insoluble in sulphuric acid, and so, in the past, a useful container of this acid. Lead reacts slowly with hydrochloric acid and nitric acid, HNO<sub>3</sub>. In the latter case, nitrogen oxides are formed together with lead(II) nitrate, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Titanium metal does not react with mineral acids at ambient temperature but does react with hot hydrochloric acid to form titanium(III) complexes.

8. A. Describa los diferentes tipos de hidruros que se forman cuando el hidrógeno reacciona con los siguientes elementos o compuestos: a) Na, b) Ca, c) CO, d) N<sub>2</sub>, e) S, f) Cl<sub>2</sub>, g) CuO.

Las cuatro clases de compuestos binarios del H son:

#### Metálicos

- Los hidruros intersticiales se forman con metales y aleaciones. Enlace metálico, se mantienen las propiedades metálicas pero aumenta la fragilidad del metal. Sistemas no-estequiométricos

#### Salinos (iónicos)

- Son sólidos iónicos que contienen el ion H<sup>-</sup> y son análogos a los haluros salinos. La electrolisis de disoluciones de hidruros salinos en haluros alcalinos fundidos produce H<sub>2</sub> en el **ánodo**.

#### Moleculares

- Los **hidruros covalentes** son compuestos moleculares del hidrógeno con los elementos no metálicos de los grupos 13-17.

#### Poliméricos

- **Be, Al y C** forman hidruros poliméricos

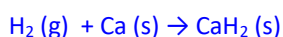
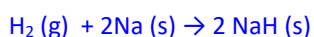
En el BeH<sub>2</sub>, cada Be ocupa un centro tetraédrico, dando lugar a una estructura 3D

La estructura del AlH<sub>3</sub> consiste en una red infinita 3D, en la cual cada Al(III) está en un centro octaédrico AlH<sub>6</sub>, y los H puentean pares de Al.

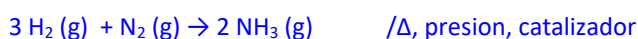
El grafito reacciona con H<sub>2</sub> a altas presiones para dar un compuesto polimérico bidimensional.

B. Escriba las ecuaciones de las reacciones.

#### Salinos (salt-like)



#### Moleculares





	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g}) \quad / \text{luz}$ $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad / \Delta, \text{ catalizador}$ $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{CuO}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad / \Delta$												
9.	<p>(a) Describe in detail the bonding which occurs in the compounds formed between hydrogen and</p> <p>(i) sodium (in sodium hydride): NaH, compuesto iónico formado por una red de cations <math>\text{Na}^+</math> y aniones H- con estructura tipo halita.</p> <p>(ii) carbon (in methane): <math>\text{CH}_4</math>, compuesto covalente molecular, apolar, gas, con una geometría tetraédrica</p> <p>(iii) nitrogen (in ammonia): <math>\text{NH}_3</math>, compuesto covalente molecular, polar, gas, con una geometría piramidal.</p> <p>(b) Describe the reactions, if any, which take place between water and the hydrides of the elements in (a).  NaH: reacción violenta se produce la formación <math>\text{H}_2(\text{g})</math> y una disolución de NaOH  <math display="block">\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}(\text{OH})(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})</math> CH4: no tiene lugar reacción  NH3: reacción de hidrólisis para dar una disolución alcalina.  <math display="block">\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-</math></p> <p>(c) Comment upon the significance of the relative values of the following boiling points of the halogen hydrides:</p> <table> <tbody> <tr> <td>HF</td> <td>HCl</td> <td>HBr</td> <td>HI</td> </tr> <tr> <td>19.5</td> <td>-85</td> <td>-67</td> <td>-36 (°C)</td> </tr> </tbody> </table> <p>Los puntos de ebullición dependen de las fuerzas intermoleculares, todos los compuestos son covalentes moleculares, cuyas moléculas se unen por interacciones dipolo-dipolo, excepto el HF que forma enlace de hidrógeno fuertes.</p>	HF	HCl	HBr	HI	19.5	-85	-67	-36 (°C)				
HF	HCl	HBr	HI										
19.5	-85	-67	-36 (°C)										
10.	<p>The hydride ion is sometimes considered similar to a halide ion; for example, the lattice energies of sodium hydride and sodium chloride are <math>-808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math> and <math>-788 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math>, respectively. However, the enthalpy of formation of sodium hydride is much less than that of a sodium halide, such as sodium chloride. Use the data tables in the appendices to calculate enthalpy of formation values for the two compounds and identify the factor(s) that cause the values to be so different.</p> <p>Looking at a generic Born-Haber cycle, where <math>\text{X} = \text{H}</math> or <math>\text{Cl}</math>, we see that there are two features that differ.</p> $\text{M}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g}) \rightarrow \text{M}^+\text{X}^-(\text{s})$ <p>Thus, the enthalpy of formation of the crystal lattice has to be the driving force for the formation of a solid ionic hydride. The ionization energy of a metal cation is always positive. It is in the theoretical enthalpy change of formation of chloride ion with that of hydride ion where the crucial difference arises:</p> <table> <tbody> <tr> <td><math>\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g})</math></td> <td><math>\Delta H_{\text{D}} = +121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></td> </tr> <tr> <td><math>\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})</math></td> <td><math>\Delta H_{\text{AE}} = -369 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></td> </tr> <tr> <td colspan="2"><math>\Delta H = -248 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></td> </tr> <tr> <td><math>\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g})</math></td> <td><math>\Delta H_{\text{D}} = +218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></td> </tr> <tr> <td><math>\text{H}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-(\text{g})</math></td> <td><math>\Delta H_{\text{AE}} = -69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></td> </tr> <tr> <td colspan="2"><math>\Delta H = +149 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></td> </tr> </tbody> </table> <p>With the H—H bond much stronger than the Cl—Cl bond and a much lower electron affinity of hydrogen than chlorine, anion formation for the hydride ion is significantly positive, whereas that for chloride is very negative.</p> $\text{Na}(\text{s}) + \text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{M}^+\text{X}^-(\text{s}) \quad \Delta H_{\text{f}}(\text{NaX}) = \Delta H_{\text{S}}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{I}}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{D}}(\text{X}_2) + \Delta H_{\text{AE}}(\text{X}) + \text{Ur}(\text{NaX})$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g})$	$\Delta H_{\text{D}} = +121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	$\Delta H_{\text{AE}} = -369 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H = -248 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g})$	$\Delta H_{\text{D}} = +218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{H}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-(\text{g})$	$\Delta H_{\text{AE}} = -69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H = +149 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g})$	$\Delta H_{\text{D}} = +121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$												
$\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	$\Delta H_{\text{AE}} = -369 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$												
$\Delta H = -248 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$													
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g})$	$\Delta H_{\text{D}} = +218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$												
$\text{H}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-(\text{g})$	$\Delta H_{\text{AE}} = -69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$												
$\Delta H = +149 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$													

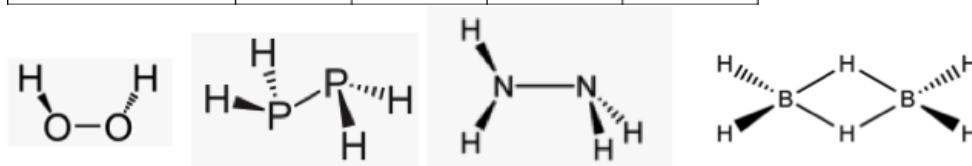
$$\Delta H_f(\text{NaH}) = \Delta H_s(\text{Na}) + \Delta H_i(\text{Na}) + 149 + (-808) = \text{cte} - 659$$

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = \Delta H_s(\text{Na}) + \Delta H_i(\text{Na}) - 248 + (-788) = \text{cte} - 1036$$

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) - \Delta H_f(\text{NaH}) = -377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

11. Predict which of the following hydrides is likely to be strongly hydrogen bonded and so deduce the likely phases of each of the hydrides at room temperature: (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (b)  $\text{P}_2\text{H}_4$ ; (c)  $\text{N}_2\text{H}_4$ ; (d)  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{P}_2\text{H}_4$	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{B}_2\text{H}_6$
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	-0.43	-99	2	-164.85
Boiling point ( $^{\circ}\text{C}$ )	150.2	52	114	-92.5
H-bonding	Yes	No	Yes	No



12. Explain the following observations.
- (a) Interstitial hydrides are less dense than the parent metal.  
 In interstitial hydrides, the hydrogen atoms are occupying spaces between the metal atoms. This can result in the lattice swelling and hence a lower density.
- (b) Interstitial hydrides have variable composition
- (c) Interstitial hydrides are poorer conductors of electricity than the parent metal.  
 Interstitial hydrides most commonly exist within metals or alloys. Their bonding is generally considered metallic. Such bulk transition metals form interstitial binary hydrides when exposed to hydrogen. These systems are usually non-stoichiometric, with variable amounts of hydrogen atoms in the lattice.. Palladium absorbs up to 900 times its own volume of hydrogen at room temperatures
- (d) Ionic hydrides are denser than the parent metal.  
 In ionic hydrides, the metals are present as the cation. The ionic radius of a metal is always much smaller than that of the metallic radius. For ionic hydrides, it is sometimes better to consider that the lattice consists of the hydride ions with the metal cations occupying the interstices. As a result, the density of the ionic solid could be higher than that of the metal itself.

13. The IR spectrum of a 0.01 M solution of tertbutanol in  $\text{CCl}_4$  shows a sharp peak at  $3610 \text{ cm}^{-1}$ ; in the IR spectrum of a similar 1.0 M solution, this absorption is much diminished in intensity, but a very strong, broad peak at  $3330 \text{ cm}^{-1}$  is observed. Rationalize these observations.

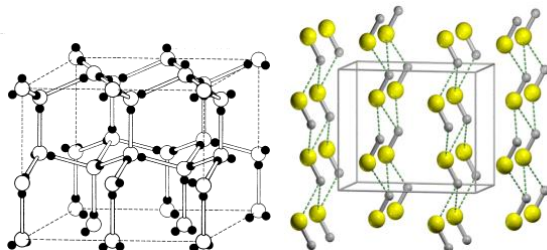
- Cuando las disoluciones son muy diluidas el tertbutanol no puede formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas de alcohol y por lo tanto la vibración del enlace O-H aparece como una señal aguda situada a  $3610 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR. Cuando la concentración es más elevada se producen interacciones de enlace de hidrógeno entre moléculas de alcohol, esto implica un debilitamiento del enlace O-H y por lo tanto su señal aparece en el IR a números de onda menores.

Cambios espectrales. Uno de los cambios más significativos que se observan en la formación de enlaces de hidrógeno por los grupos O-H o N-H es el que se produce en el espectro infrarrojo. Como resultado de la interacción, el enlace O-H o N-H se debilita y alarga ligeramente, y la posición de la banda correspondiente a la vibración de tensión se desplaza a números de onda más bajos. Esto ocurre independientemente de si las moléculas se autoasocian o se asocian con otro donante de electrones. Los enlaces vibran al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico. Según la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. Además, la simetría de la molécula y la de cada modo normal definen las absorciones activas, por lo que el espectro IR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto en cuestión.

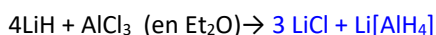
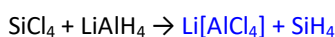
14.

A. If the hydrogen bond between a pair of hydrogen and fluorine atoms is the strongest hydrogen bond, why does water have a much higher melting point than hydrogen fluoride?

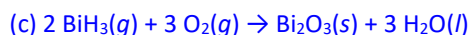
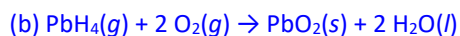
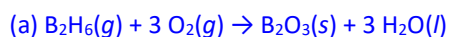
El hielo tiene una estructura tridimensional (3D) basada en la participación de cada molécula de agua en la formación de cuatro EH. En cambio, el HF presenta una estructura monodimensional (1D) de enlaces de hidrógeno con 2 EH por molécula de HF, y con interacciones débiles entre las cadenas.



B. Suggest products for the following reactions:



C. Write balanced chemical equations for the air oxidation of (a)  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; (b)  $\text{PbH}_4$ ; (c)  $\text{BiH}_3$ .



15.

The first list below contains the formula of a hydride. Each has a 'partner' in the second list of phrases. Match the 'partners'; there is only one match for each pair. Structural descriptions refer to the solid state.

List 1List 2

3D lattice with octahedral metal centres

Non-stoichiometric hydride

M(0) complex

Polymeric chain

M(IV) complex

Tricapped trigonal prismatic hydrido complex

Square planar complex

Saline hydride



Polymeric chain



Square planar complex



Saline hydride



M(0) complex



M(IV) complex



Tricapped trigonal prismatic hydrido complex



Non-stoichiometric hydride



3D lattice with octahedral metal centres

16.

El compuesto  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  cristaliza en una red tipo  $\text{CaF}_2$  donde los iones octaédricos  $[\text{RuH}_6]^{4-}$  sustituyen a los iones calcio y los cationes  $\text{Sr}^{2+}$  reemplazan a los aniones  $\text{F}^-$ . Dibuje la celda unidad del compuesto e indique que estructura tipo es. Determine las distancias Ru-Ru, Sr-Sr y Ru-Sr y Ru-H más cortas.

$\text{Sr}_2\text{RuH}_6$	átomo	x/a	y/b	z/c
ICSD: 655142	H1	0.223	0	0
Fm3-m	Ru1	0	0	0
a: 7.60 Å	Sr1	0.25	0.25	0.25

Moyer, R.O.jr.; Stanitski, C.; Tanaka, J.; Kay, M.I.; Kleinberg, R.  $\text{H}_6\text{Ru}_1\text{Sr}_2$ . *J. Solid State Chem.*, **1971**, *3*, 541.

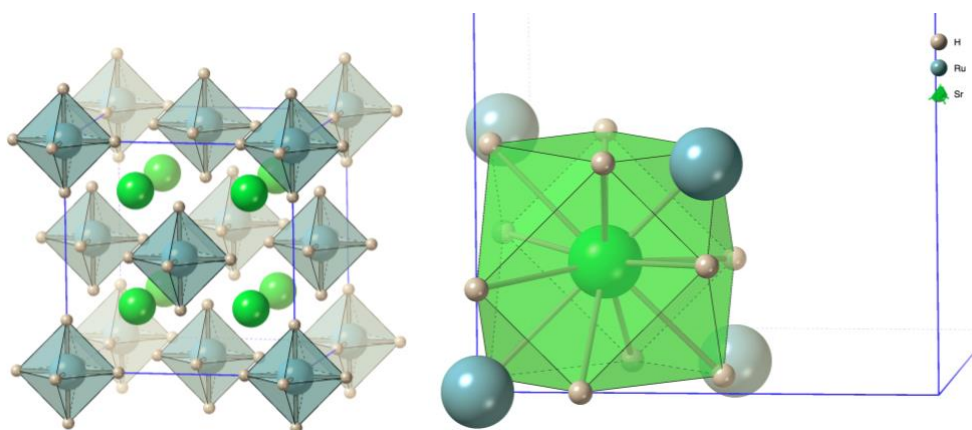
Fm3-m

a: 7.60 Å

V: 438.98 Å<sup>3</sup>

El compuesto presenta un empaquetamiento cúbico compacto de iones octaédricos  $\text{RuH}_6^{2-}$  por lo que se sitúan en los vértices y los centros de las caras de la celda unidad. Los cationes  $\text{Sr}^{2+}$  ocupan todos los huecos tetraédricos de la celda. El contenido de la celda es 4  $\text{RuH}_6^{2-}$  aniones y 8 cationes  $\text{Sr}^{2+}$  por lo que,  $Z = 4 \text{Sr}_2\text{RuH}_6$ .

$$D_x = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{4 \times (101.07 + 6 \cdot 1.008 + 2 \cdot 87.62)}{438.98 \times 0.6022} = 4.272 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$$



$$d(\text{Ru} - \text{Ru}) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{7.60\sqrt{2}}{2} = 5.374 \text{ Å}$$

$$d(\text{Sr} - \text{Sr}) = \frac{a}{2} = \frac{7.60}{2} = 3.800 \text{ Å}$$

$$d(\text{Sr} - \text{Ru}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{7.60\sqrt{4}}{4} = 3.291 \text{ Å}$$

$$d(\text{Ru} - \text{H}) = a \cdot x = 7.60 \cdot 0.223 = 1.695 \text{ Å}$$

La coordinación del rutenio es octaédrica OC-6 y la del estroncio es cuboctaédrica CUOC-12.

17. Describe the important physical differences and a chemical difference between each of the hydrogen compounds of the p-block elements in Period 2 and their counterparts in Period 3.

Energía libre Gibbs de formación,  $\Delta_f G^0$ /(kJ mol<sup>-1</sup>) de compuestos binarios de H de los elementos representativos

$\begin{matrix} p \\ G \end{matrix}$	1	2	13	14	15	16	17		
2	LiH(s)	BeH <sub>2</sub> (s)	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	CH <sub>4</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)	HF(g)	Fuerza ácida →	← Estabilidad
	-68.4	(+20)	+86.7	-50.7	-16.5	-237.1	-273.2		
3	NaH(s)	MgH <sub>2</sub> (s)	AlH <sub>3</sub> (s)	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub> (g)	H <sub>2</sub> S(g)	HCl(g)		
	-33.5	-35.9	(-1)	+56.9	+13.4	-33.6	-95.3	Estabilidad → Fuerza ácida →	

Para el periodo 2 todas las entalpías de formación son exergónicas (excepto BeH<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), en el periodo 3 los correspondientes son menos estables (excepto MgH<sub>2</sub> y AlH<sub>3</sub>), pues ambos son compuestos iónicos que presentan una energía reticular mayor que los correspondientes del periodo 2, que son o covalente extendido BeH<sub>2</sub> o molecular B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Los hidruros del periodo 2 tienden a ser ácidos de Bronsted más débiles y bases de Bronsted más fuertes que sus correspondientes del periodo 3.

CH<sub>4</sub> es inerte frente al O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, pero el SiH<sub>4</sub> reacciona vigorosamente con ambos.

Los ángulos de enlace en los hidruros covalentes del periodo 2 refleja mas la hibridación sp<sup>3</sup> que en los homólogos del periodo 3.

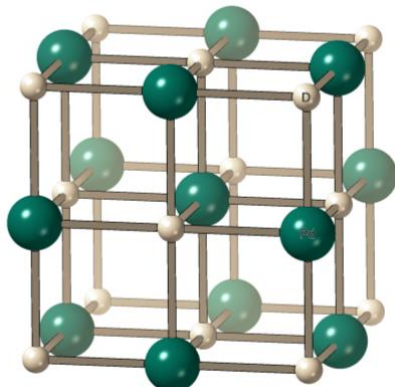
18. El paladio sólido absorbe hidrógeno incluso en condiciones normales hasta un límite estequiométrico de PdH<sub>0.7</sub>. A altas presiones se absorbe más hidrógeno hasta formar los hidruros binarios PdH o incluso PdH<sub>2</sub>. Los datos cristalográficos del PdH se dan a continuación

#### BCS File Format

```
H1 Pd1 :: FM-3M :: CC=638417
225
4.085 4.085 4.085 90.0 90.0 90.0
H 1 4a 0 0 0
Pd 1 4b 0.5 0.5 0.5
```

- (a) Describa la estructura cristalina y determine el contenido de la celda unidad y la densidad del compuesto; (b) Calcule las distancias de enlace Pd-H; (c) Indique los poliedros de coordinación del Pd y del H.

Estructura cúbica centrada en las caras, las posiciones de los H son los vértices y los centros de las caras; las posiciones del paladio son todos los huecos octaédricos (centros de las aristas y el interior de la celda. Basada en un empaquetamiento compacto de H. Se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de Pd donde el H ocupa todos los huecos octaédricos.



El contenido de la celda unidad es 4, lo que implica que hay 4 Pd por celda y 4 = 4 H por celda.

$$D_x = [4 \times (106.42 + 1.008)] / [68.167 \times 0.6022] = 10.46 \text{ g/cm}^3$$

$$d(\text{Pd-H}) = a/2 = 4.085/2 = 2.043 \text{ \AA}$$

El poliedro de coordinación del Pd es OC-6

El poliedro de coordinación del H es OC-6

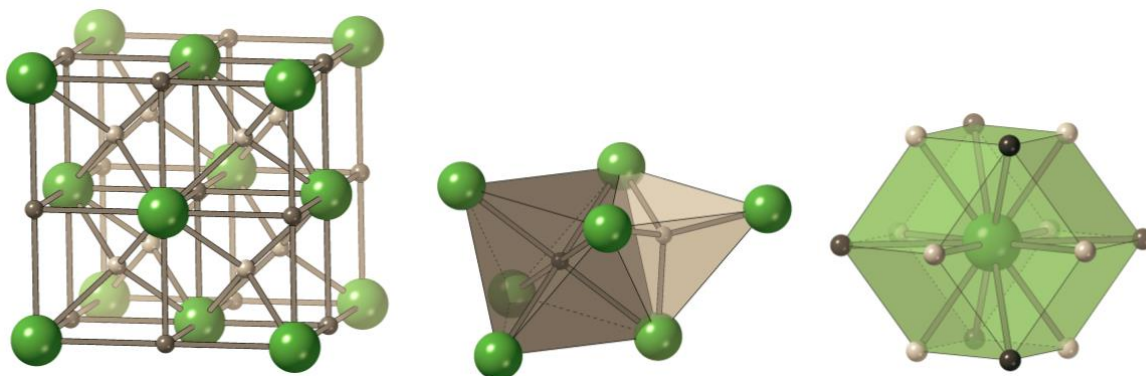
19.

Describe la estructura del compuesto  $\text{LaH}_3$ **BCS File Format**

```
#H3 La1 :: FM-3M :: CC=638226
225
5.617 5.617 5.617 90.0 90.0 90.0
3
La 1 4a 0 0 0
H 1 8c 0.25 0.25 0.25
H 2 4b 0.5 0.5 0.5
```

Compuesto que presenta una celda cúbica centrada en las caras, basada en un empaquetamiento cúbico compacto de La, donde los hidruros están ocupando todos los huecos octaédricos (H2) y tetraédricos (H1).

El contenido de la celda unidad: 1 La (vértices) + 3 La (c. caras) = 4; 8 H en huecos T y 4 en huecos O = 12. Por lo tanto, el contenido de la celda unidad es  $Z = 4$ . El símbolo Pearson es  $cF16$ .



$$Dx = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{4 \times (138.91 + 3 \cdot 1.008)}{5.617^3 \times 0.6022} = 5.3197 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d(\text{La} - \text{H1}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{5.617\sqrt{3}}{4} = 2.432 \text{ \AA}$$

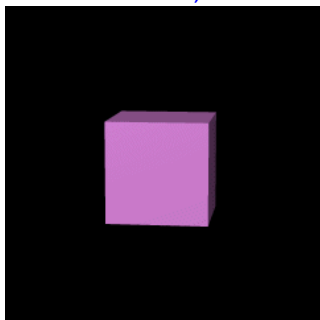
$$d(\text{La} - \text{H2}) = \frac{a}{2} = 2.809 \text{ \AA}$$

$$d(\text{Fe} - \text{Fe}) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{5.617\sqrt{2}}{2} = 3.972 \text{ \AA}$$

$$d(\text{H2} - \text{H1}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{5.617\sqrt{3}}{4} = 2.432 \text{ \AA}$$

Los poliedros de coordinación son:

H1: tetraedro T-4; H2: octaedro, OC-6; La: rombododecaedro RDD-14



([https://en.wikipedia.org/wiki/Rhombic\\_dodecahedron](https://en.wikipedia.org/wiki/Rhombic_dodecahedron))

20.

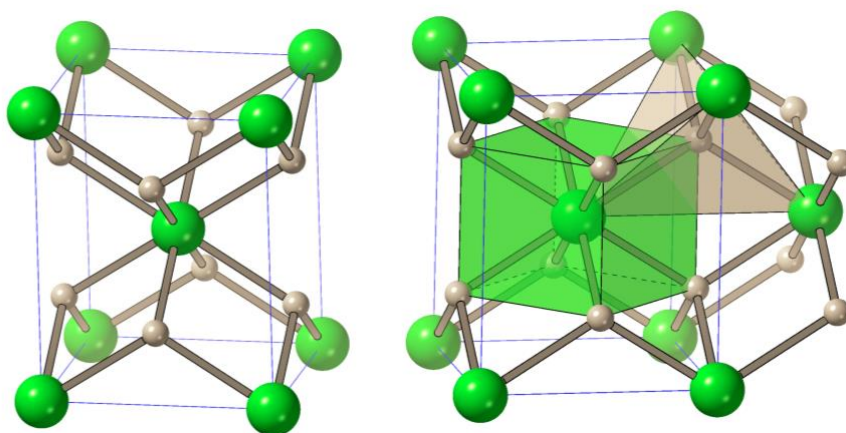
Describe la estructura del compuesto  $ZrH_2$

**BCS File Format**

```
#H2 Zr1 :: I4/MMM :: CC=169457
139
3.50312 3.50312 4.45289 90. 90. 90.
2
Zr 1 2a 0 0 0
H 1 4d 0 0.5 0.25
V = 54.645
```

Compuesto que cristaliza en una celda tetragonal centrada en el cuerpo de Iones circonio. Los H se sitúan en las caras no basales 2 por cara puentando los correspondientes Zr.

El contenido de la celda unidad: 1 Zr (vértices) + 1 Zr (interior) = 2; 8 H (caras) = 4. Por lo tanto, el contenido de la celda unidad es  $Z = 2$ . El símbolo Pearson es  $tI6$



$$D_x = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{2 \times (91.224 + 2 \cdot 1.008)}{2.50312^2 \cdot 4.45289 \times 0.6022} = 5.667 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d(Zr - H) = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (c \cdot 0.25)^2} = \sqrt{\left(\frac{3.50312}{2}\right)^2 + (4.45289 \cdot 0.25)^2} = 2.0754 \text{ \AA}$$

$$d(Zr - Zr) = \sqrt{\left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{3.50312\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{4.45289}{2}\right)^2} = 3.3306 \text{ \AA}$$

$$d(H - H) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{5.617\sqrt{3}}{4} = 2.477 \text{ \AA}$$

Poliedro de coordinación: Zr coordinación 8, cubo CU-8; H coordinación 4, tetraedro T-4.

21.

Describa la estructura del compuesto  $\text{FeH}_3$

**BCS File Format**

```
#H3 Fe1 :: PM-3M :: CC=187146
221
2.215 2.215 2.215 90. 90. 90.
2
Fe 1 1a 0 0 0
H 1 3c 0 0.5 0.5
```

Compuesto que presenta una celda cúbica primitiva (figura 3), donde los Fe se colocan en los vértices de la misma y los H en los centros de las caras. Esto da un contenido de 1 Fe y 3 H por celda, con lo que el contenido de la celda unidad es  $Z = 1$ . El símbolo Pearson es  $cP4$ .

Alternativamente se puede definir como un empaquetamiento cúbico compacto de capas como las de la figura 1 y 2.

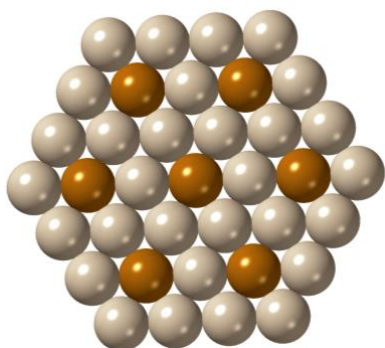


Fig. 1

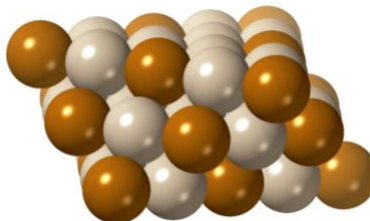


Fig. 2

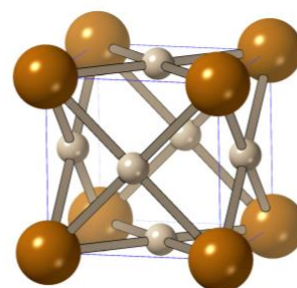


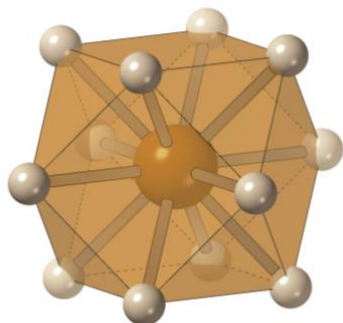
Fig. 3

$$Dx = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{1 \times (55.845 + 3 \cdot 1.008)}{2.215^3 \times 0.6022} = 8.995 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d(\text{Fe} - \text{H}) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{2.215\sqrt{2}}{2} = 1.566 \text{ \AA}$$

$$d(\text{Fe} - \text{Fe}) = a = 2.215 \text{ \AA}$$

Poliedro de coordinación del Fe CUOC-12, cuboctaedro, poliedro de coordinación del H SP-4, plano cuadrado.





22.

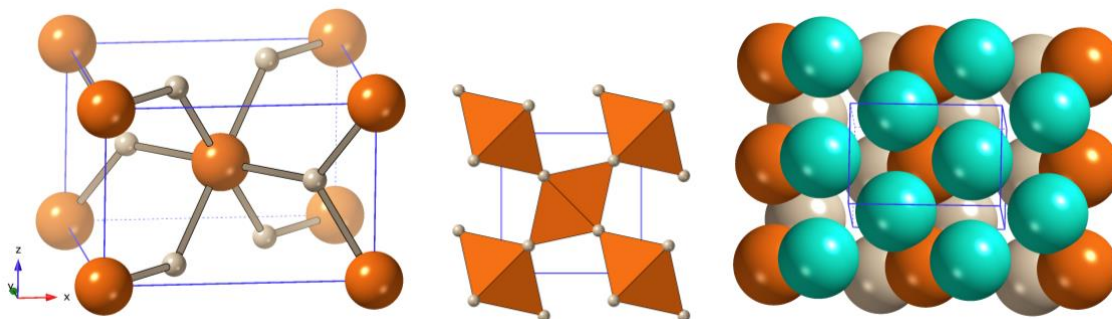
Describe la estructura del compuesto  $\text{MgH}_2$ **BCS File Format**

```
#H2 Mg1 :: P42/MNM :: CC=679081
136
4.49280 4.49280 3.00370 90 90 90
2
Mg 1 2a 0.000000 0.000000 0.000000
H 1 4f 0.304300 0.304300 0.000000
```

Compuesto que cristaliza en una celda tetragonal aparentemente centrada en el cuerpo de Iones magnesio, pero es primitiva debido a la diferente orientación del Mg del interior. Los H se sitúan en las caras basales 2 por cara y otros 2 en el interior.

Alternativamente, se podría describir como un empaquetamiento compacto ligeramente corrugado de hidruros donde los cationes magnesio la mitad de los huecos octaédricos

El contenido de la celda unidad: 1 Mg (vértices) + 1 Mg(interior) = 2; 4 H (caras basales) + 2 (interior) = 4. Por lo tanto, el contenido de la celda unidad es  $Z = 2$ . El símbolo Pearson es  $tI6$



$$Dx = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{2 \times (24.305 + 2 \cdot 1.008)}{4.4928^3 \times 0.6022} = 1.4418 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d(\text{Mg} - H_{\text{axial}}) = a \cdot 0.3043 \cdot \sqrt{2} = 1.933 \text{ \AA}$$

Mg: 0.5 0.5 0.5

H: 0.3043 0.3043 0.0

 $\Delta x = 0.1957 \Delta y = 0.1957 \Delta z = 0.5$ 

$$d(\text{Mg} - H_{\text{equatorial}}) = \sqrt{2 \cdot (a\Delta x)^2 + (c\Delta z)^2} = \sqrt{2 \cdot (4.4928 \cdot 0.1957)^2 + (3.0037 \cdot 0.5)^2} = 1.955 \text{ \AA}$$

$$d(\text{Mg} - \text{Mg}) = \sqrt{\left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{4.4928\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{3.0037}{2}\right)^2} = 3.514 \text{ \AA}$$

H: 0.6957 0.6957 0.0

H: 0.3043 0.3043 0.0

 $\Delta x = 0.3914 \Delta y = 0.3914 \Delta z = 0.0$ 

$$d(\text{H} - \text{H}) = \sqrt{2 \cdot (a\Delta x)^2 + (c\Delta z)^2} = \sqrt{2 \cdot (4.4928 \cdot 0.3914)^2 + (3.0037 \cdot 0.0)^2} = 2.4869 \text{ \AA}$$

23

Describe la estructura (ICSD 28431)

Cell parameter	3.0581(5) 3.0581(5) 3.0581(5) 90.0 90.0 90.0			Space group	I m -3 m (229)			
Cell volume	28.59 Å <sup>3</sup>			Z	2			
Crystal system	cubic			Crystal class	m-3m			
Laue class	m-3m							
Structure type	W(filled)#NbHx							
Pearson symbol	cI8							
Calc. density	4.08 [g/cm <sup>3</sup> ]							
EL	Lbl	OxState	Wyck Symb	X	Y	Z	SOF	U
S	1	-2.00	2 a	0.5	0.5	0.5	1.000000	0.05
H	1	+0.67	6 b	0.0	0.5	0.5	1.000000	0.05

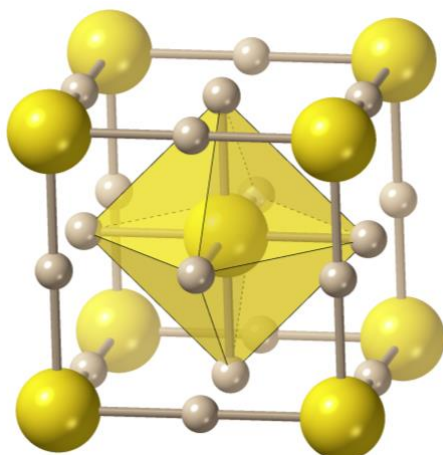
Celda cúbica centrada en el interior del cuerpo (basada en los S). Los hidrógenos se sitúan en los centros de las caras en los centros de las aristas, de tal manera que la coordinación del azufre es OC-6 y la del hidrógeno es L-2.

El contenido de la celda unidad:

$$S: 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$$

$$H: 6 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{4} = 6$$

El Z es 2 y la fórmula del compuesto es SH<sub>3</sub>.



$$D_x = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{2 \times (32.06 + 3 \cdot 1.008)}{3.0581^3 \times 0.6022} = 4.074 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d(Mg - H_{axial}) = a \cdot 0.3043 \cdot \sqrt{2} = 1.933 \text{ Å}$$

Mg: 0.5 0.5 0.5

H: 0.3043 0.3043 0.0

$\Delta x = 0.1957$   $\Delta y = 0.1957$   $\Delta z = 0.5$

$$d(Mg - H_{equatorial}) = \sqrt{2 \cdot (a\Delta x)^2 + (c\Delta z)^2} = \sqrt{2 \cdot (4.4928 \cdot 0.1957)^2 + (3.0037 \cdot 0.5)^2} = 1.955 \text{ Å}$$

$$d(Mg - Mg) = \sqrt{\left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{4.4928\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{3.0037}{2}\right)^2} = 3.514 \text{ Å}$$

H: 0.6957 0.6957 0.0

---

H: 0.3043 0.3043 0.0

$\Delta x = 0.3914$   $\Delta y = 0.3914$   $\Delta z = 0.0$

$$d(H - H) = \sqrt{2 \cdot (a\Delta x)^2 + (c\Delta z)^2} = \sqrt{2 \cdot (4.4928 \cdot 0.3914)^2 + (3.0037 \cdot 0.0)^2} = 2.4869 \text{ \AA}$$

---

*Así que era, pues, hidrógeno: el mismo que se quema en el sol y las estrellas y causa de cuya condensación se forman, en eterno silencio, los universos. Primo Levi*

Tema 7 & 8. Metales del bloque s

Problemas

RAZONAD TODAS LAS RESPUESTAS

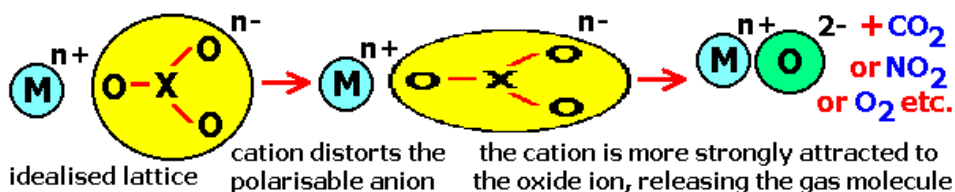
1	<p>(a) To extinguish a fire caused by burning lithium metal, would you use water, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gas, or sand (SiO<sub>2</sub>)?</p> <p>Lithium is a potent reductant that reacts with water to form LiOH and H<sub>2</sub> gas, so adding a source of hydrogen such as water to a lithium fire is likely to produce an explosion. Lithium also reacts with oxygen and nitrogen in the air to form Li<sub>2</sub>O and Li<sub>3</sub>N, respectively, so we would not expect nitrogen to extinguish a lithium fire. Because CO<sub>2</sub> is a gaseous molecule that contains carbon in its highest accessible oxidation state (+4), adding CO<sub>2</sub> to a strong reductant such as Li should result in a vigorous redox reaction. Thus water, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> are all unsuitable choices for extinguishing a lithium fire. In contrast, sand is primarily SiO<sub>2</sub>, which is a network solid that is not readily reduced. Smothering a lithium fire with sand is therefore the best choice.</p> <p>a) Both LiNO<sub>3</sub> and CsNO<sub>3</sub> are highly soluble in acetone (2-propanone). Which of these alkali metal salts would you use to precipitate I<sup>-</sup> from an acetone solution?</p> <p>The salt with the smaller cation has the higher lattice energy, and high lattice energies tend to decrease the solubility of a salt. However, the solvation energy of the cation is also important in determining solubility, and small cations tend to have higher solvation energies. "Solutions" that high solvation energies tend to increase the solubility of ionic substances. Thus CsI should be the least soluble of the alkali metal iodides, and LiI the most soluble. Consequently, CsNO<sub>3</sub> is the better choice.</p> <p><a href="https://2012books.lardbucket.org/pdfs/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s25-periodic-trends-and-the-s-bloc.pdf">https://2012books.lardbucket.org/pdfs/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s25-periodic-trends-and-the-s-bloc.pdf</a></p>
---	--

2 Explain why LiH has greater thermal stability than the other Group 1 hydrides whereas  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  decomposes at a lower temperature than the other Group 1 carbonates.

Compound	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$U_r$ (kJ/mol)	d M-H (Å)	mp (°C)	Compound	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	mp (°C)
LiH	-89.1	916	2.042	688.7 d 900	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	-1216.0	723; d 1310
NaH	-59.6	808	2.440	d 800	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	-1130.8	851
KH	-63.6	720	2.850	d 400	$\text{K}_2\text{CO}_3$	-1150	891
RbH	-47.7	678	3.029	d 170	$\text{Rb}_2\text{CO}_3$	-1135	837; d 900
CsH	-42.6	644	3.188	d 170	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		d 610

The general 'polarising effect' is shown in the diagram below.

Think of the  $\text{M}^{n+}$  cation as the Gp1 or Gp2 cation and the  $\text{XO}_3^{n-}$  anion as the nitrate ion or the carbonate ion (and think the same way for a hydroxide ion or a sulphate – in fact any 'oxyanion').



The electrical field of the cation distorts or polarises the anion, and at the decomposition temperature, a 'residual' oxide ion is attracted to the cation and the rest of the original larger anion is released as a gas or gases.

**Notes:**

(i) The residual oxide ion is smaller and less polarisable.

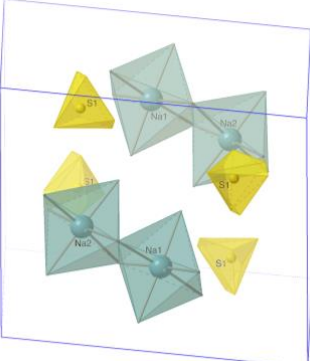
(ii) These reactions eventually become favourable at higher temperature because of the large increase in the 'systems' entropy when gases formed.

(iii) the smaller oxide ion means the resulting oxide has a higher lattice enthalpy than the carbonate or nitrate etc. and increases up the group making the decomposition more favourable.

Particularly for the tiny  $\text{Li}^+$  and  $\text{Be}^{2+}$  ions, the polarising effect considerably reduces the stability of their compounds (e.g.  $\text{BeCO}_3$  is quite unstable and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  decomposes on gentle heating).

3 El hexafluoruro de platino,  $\text{PtF}_6$ , tiene una afinidad electrónica extremadamente grande ( $772 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Sin embargo, cuando se hace reaccionar litio metálico con hexafluoruro de platino se forma el fluoruro de litio y no el  $\text{LiPtF}_6$ . Sugiera una razón.

The  $\text{PtF}_6^-$  ion must be a very large, low charge anion. Lithium is the smallest of the alkali metal cations. It will not stabilize the large anion; instead it abstracts the fluoride ion. Cesium or any of the other lower alkali metals should form stable compounds, such as  $\text{CsPtF}_6$ .

4	<p>Suggest products for the following react and write balanced equations for the reactions. Comment on any of these reactions that are important in chemical manufacturing processes.</p> <p>(a) <math>\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2 (\text{g})</math></p> <p>(b) <math>2 \text{BeCl}_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow 2 \text{BeH}_2 + \text{LiCl} (\text{s}) + \text{AlCl}_3</math></p> <p>(c) <math>\text{CaC}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Ca(OH)}_2 (\text{aq})</math></p> <p>(d) <math>\text{BaO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})</math></p> <p>(e) <math>\text{CaF}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc}) \rightarrow \text{HF} (\text{g}) + \text{CaSO}_4 (\text{s})</math></p> <p>(f) <math>\text{MgO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow \text{MgO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l});</math>  <math>2 \text{MgO} + 2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{O}_2 (\text{g})</math></p> <p>(g) <math>\text{MgCO}_3 (\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{MgO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})</math></p> <p>(h) <math>\text{Mg} (\text{s}) + (\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ in air}) \xrightarrow{\Delta} \text{MgO} (\text{s}) + \text{Mg}_3\text{N}_2 (\text{s})</math></p> <p><i>11.19 Housecroft</i></p>												
5	<p>Write balanced chemical equations for each of the following reactions:</p> <p>a) sodium metal with water <math>2 \text{Na} (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaOH} (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g})</math></p> <p>(b) rubidium metal with dioxygen <math>2 \text{Rb} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Rb}_2\text{O} (\text{s})</math></p> <p>(c) solid potassium hydroxide with carbon dioxide <math>\text{KOH} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{KHCO}_3 (\text{s})</math></p> <p>(d) heating solid sodium nitrate <math>\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaO} (\text{s}) + \text{NO}_2 (\text{g})</math></p>												
6	<p>In the Downs cell for the preparation of sodium metal,</p> <p>(a) why can't the electrolysis be performed in aqueous solution?</p> <p>(b) why is calcium chloride added?</p> <p>(a) Because reduction of water requires a lesser potential than that for the reduction of sodium ion. Hence the following reaction would be preferred in aqueous solution:  <math>2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})</math></p> <p>(b) Adding calcium chloride lowers the melting point of the sodium chloride, making the process commercially feasible.</p>												
7	<p>An alkali metal, designated as M, forms a hydrated sulfate, <math>\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}</math> (mineral: mrabilita). Is the metal more likely to be sodium or potassium? Explain your reasoning.</p> <table border="1" data-bbox="263 1288 718 1400"> <thead> <tr> <th>Ion</th> <th>z</th> <th>r<sub>ion</sub></th> <th>densidad carga</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Na<sup>+</sup></td> <td>+1</td> <td>116</td> <td>0.059</td> </tr> <tr> <td>K<sup>+</sup></td> <td>+1</td> <td>152</td> <td>0.034</td> </tr> </tbody> </table> <p>Sodium. Hydration is favored by high charge density cations; and of the two monovalent ions, sodium is the smaller and will have the higher charge density.</p> $\text{densidad de carga}(\text{ion}) = \frac{z}{4\pi r_{\text{ion}}^2}$ <p>El compuesto estaría mejor formulado como <math>[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{SO}_4]</math> ICSD:411348</p> 	Ion	z	r <sub>ion</sub>	densidad carga	Na <sup>+</sup>	+1	116	0.059	K <sup>+</sup>	+1	152	0.034
Ion	z	r <sub>ion</sub>	densidad carga										
Na <sup>+</sup>	+1	116	0.059										
K <sup>+</sup>	+1	152	0.034										

8	<p>Write balanced chemical equations for the following processes:</p> <p>(a) heating calcium in dioxygen  <math>2\text{Ca} (s) + \text{O}_2 (g) \rightarrow 2\text{CaO} (s)</math></p> <p>(b) heating calcium carbonate  <math>\text{CaCO}_3 (s) \rightarrow \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g)</math></p> <p>(c) evaporating a solution of calcium hydrogen carbonate  <math>\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (aq) \rightarrow \text{CaCO}_3 (s) + \text{H}_2\text{O} (l) + \text{CO}_2 (g)</math></p> <p>(d) heating calcium oxide with carbon.  <math>\text{CaO} (s) + \text{C} (s) \rightarrow \text{CaC}_2 (s) + \text{CO} (g)</math></p>												
9	<p>The common hydrate of magnesium sulfate is the heptahydrate, <math>\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math>. In the crystal structure, how many water molecules are likely to be associated with the cation? With the anion? Give your reasoning.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div data-bbox="311 689 742 1146"> </div> <div data-bbox="858 667 1372 1176"> <p>Magnesium sulfate(VI) heptahydrate:</p> <p>CC=29384            Calleri, M.;Gavetti, A.;Ivaldi, G.;Rubbo, M, <i>Acta Crystallographica B</i>, <b>1984</b>, 40, 218-222</p> <p><math>P2_12_12_1</math> (19)            11.887(2), 12.013(2), 6.861(1) Å, <math>V=979.74</math>  <math>R=0.030</math>  <math>TEM = 295 \text{ K}</math></p> <p>The formula is actually  <math>[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{SO}_4]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}</math></p> </div> </div>												
10	<p>(a) Write an equation for the decay of <math>^{40}\text{K}</math> by loss of a positron.            (b) Determine the volume of gas produced when 1 g of <math>^{40}\text{K}</math> decays according to this equation.            (c) The decay of <math>^{40}\text{K}</math> is the basis of a method for dating rock samples. Suggest how this method works.</p> <p>(a) D. W. Engelkemeir, K. F. Flynn, and L. E. Glendenin, <i>Positron Emission in the Decay of <math>\text{K}40</math></i>, <i>Phys. Rev.</i> <b>1962</b>, 126, 1818–1822.</p> ${}_{19}^{40}\text{K} \xrightarrow{\text{positron emission}} {}_{18}^{40}\text{Ar} + e^+ + \nu_e$ <p>Potassium-40 (<math>^{40}\text{K}</math>) is a radioactive isotope of potassium which has a very long half-life of <math>1.248 \times 10^9</math> years. Potassium-40 is a rare example of an isotope that undergoes all three types of beta decay. About 89.28% of the time, it decays to calcium-40 (<math>^{40}\text{Ca}</math>) with emission of a beta particle (<math>\beta^-</math>, an electron) with a maximum energy of 1.33 MeV and an antineutrino. About 10.72% of the time it decays to argon-40 (<math>^{40}\text{Ar}</math>) by electron capture, with the emission of a 1.460 MeV gamma ray and a neutrino. Very rarely (0.001% of the time) it will decay to <math>^{40}\text{Ar}</math> by emitting a positron (<math>\beta^+</math>) and a neutrino.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>nuclide</th> <th>Z(p)</th> <th>N(n)</th> <th>half-life</th> <th>Decay modes</th> <th>daughter isotopes</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><math>^{40}\text{K}</math></td> <td>19</td> <td>21</td> <td><math>1.248(3) \times 10^9 \text{ y}</math></td> <td><math>\beta^-</math> (89.28%) EC (10.72%)</td> <td><math>^{40}\text{Ca}</math> <math>^{40}\text{Ar}</math></td> </tr> </tbody> </table>	nuclide	Z(p)	N(n)	half-life	Decay modes	daughter isotopes	$^{40}\text{K}$	19	21	$1.248(3) \times 10^9 \text{ y}$	$\beta^-$ (89.28%) EC (10.72%)	$^{40}\text{Ca}$ $^{40}\text{Ar}$
nuclide	Z(p)	N(n)	half-life	Decay modes	daughter isotopes								
$^{40}\text{K}$	19	21	$1.248(3) \times 10^9 \text{ y}$	$\beta^-$ (89.28%) EC (10.72%)	$^{40}\text{Ca}$ $^{40}\text{Ar}$								

$\beta^+ \text{ (0.001\%)}$

(b)

$$A(^{40}\text{K}) = 39.96399848(21)$$

$$\frac{1}{39.96399848} = 0.0250 \text{ mol } ^{40}\text{K} = 0.0250 \text{ mol } ^{40}\text{Ar}$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = n \times 22.4L = \mathbf{0.56 L}$$

(c) Potassium-40 is especially important in potassium–argon (K-Ar) dating. Argon is a gas that does not ordinarily combine with other elements. So, when a mineral forms — whether from molten rock, or from substances dissolved in water — it will be initially argon-free, even if there is some argon in the liquid. However, if the mineral contains any potassium, then decay of the  $^{40}\text{K}$  isotope present will create fresh argon-40, that will remain locked up in the mineral. Since the rate at which this conversion occurs is known, it is possible to determine the elapsed time since the mineral formed by measuring the **ratio of  $^{40}\text{K}$  and  $^{40}\text{Ar}$  atoms contained in it.**

The argon found in Earth's atmosphere is 99.6%  $^{40}\text{Ar}$ ; whereas the argon in the Sun — and presumably in the primordial material that condensed into the planets — is mostly  $^{36}\text{Ar}$ , with less than 15% of  $^{40}\text{Ar}$ . It follows that most of the terrestrial argon derives from potassium-40 that decayed into argon-40, which eventually escaped to the atmosphere.

---

11 A compound **A** was isolated from the reaction between a group 1 metal **M** and  $\text{O}_2$ . **A** reacts with water to give only  $\text{MOH}$ , while **M** reacts in a controlled manner with water giving  $\text{MOH}$  and another product, **B**. Suggest identities for **M**, **A** and **B**. Write equations for the reactions described. Compare the reaction of **M** with  $\text{O}_2$  with those of the other group 1 metals with  $\text{O}_2$ .

All the varieties of oxides are basic and react with water to give the  $\text{OH}^-$  ion by extraction of  $\text{H}^+$  from  $\text{H}_2\text{O}$  in a Lewis acid base reaction:

oxides

$$\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Li}^+(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{Li}(\text{OH})(\text{aq})$$

peroxides

$$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$$

superoxides  $\Rightarrow \text{M: K, Rb, Cs}$

$$2 \text{MO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{M}^+(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$$

Como el único producto es el compuesto A (un hidróxido) M sólo puede ser Li.

$$4\text{Li}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{O}(\text{s})$$

$$2\text{Li}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{LiOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$$


**M: Li; A:  $\text{Li}_2\text{O}$ ; B:  $\text{H}_2$**

G1	Oxide	Synthesis	Estructura	M-O (Å);	polyhedra
Li	$\text{M}_2\text{O}$	$\text{M} + \text{O}_2$ (exc)	anti- $\text{CaF}_2$	2.000; T-4	
Na	$\text{M}_2\text{O}_2$	$\text{M} + \text{O}_2$ (exc)	$\text{Na}_2\text{O}_2$	2.325; 2.369;	TPR-6 (1x2+4)
K	$\text{MO}_2$	$\text{M} + \text{O}_2$ (exc)	$\text{FeS}_2$ (NaCl)	2.839; 2.721;	OC-6 (8eq;2ax)
Rb	$\text{MO}_2$	$\text{M} + \text{O}_2$ (exc)	$\text{BaO}_2$ ( $\text{CaC}_2$ )	2.923; 3.047;	OC-6 (8eq;2ax)
Cs	$\text{MO}_2$	$\text{M} + \text{O}_2$ (exc)	$\text{BaO}_2$ ( $\text{CaC}_2$ )	3.079; 3.221;	OC-6 (8eq;2ax)



12

A group 2 metal, **M**, dissolves in liquid  $\text{NH}_3$ , and from the solution, compound **A** can be isolated. **A** slowly decomposes to **B** with liberation of  $\text{NH}_3$  and a gas **C**. Metal **M** gives a crimson flame test; through blue glass, the flame appears pale purple. Suggest identities for **M**, **A**, **B** and **C**.

	Be	Mg	Ca	Sr		Ba	Ra
mp/ °C	1287	650	842	<b>777</b>		727	700
bp/ °C	2468	1090	1484	<b>1377</b>		1845	1737
Flame color	White	Brilliant white	Brick-red	<b>Crimson</b>		Apple green	Crimson red

The colours of all glowing substances have the same starting point.

- They come from atoms and molecules that have been excited to states of energy.
- Atoms in burning fireworks and stars have become excited by absorbing energy as heat; then convert that energy into coloured light which is emitted.
- The colours shown by an atom depend on how its electrons are configured.
- Thus, by investigating the colours an atoms of an element emit, we can determine its atomic structure and work out which element it is.

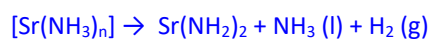
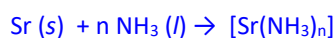
strontium light signature



[What is the use of blue cobalt glass in a flame test?](#)

The cobalt glass had turned everything either blue or purple. The purpose of the cobalt glass is to see if there was yellow in the flame then there was sodium present in the flame.

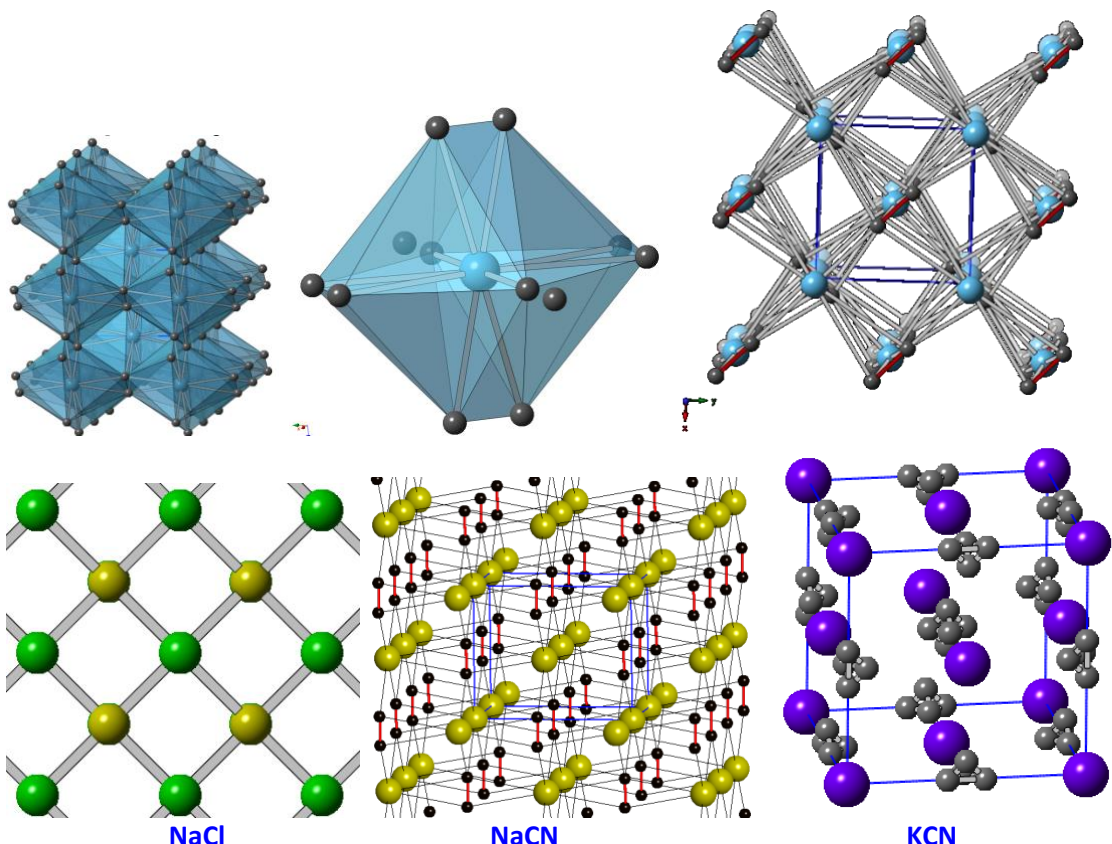
Sodium is so bright of a yellow-orange that it hides all ther colors in the flame. the cobalt glass absorbs the wavelength that sodium emits& allows other flame colors to travel through it to your eyes, in particular we a able to see the light color of a potassium flame come through the glass...



**M: Sr; A:  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_n]$ ; B:  $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ ; C:  $\text{H}_2$**

Strontium ammonium is decomposed under reduced pressure, slowly at 20° C. and rapidly above that temperature, evolving a mixture of ammonia and hydrogen, and leaving a white mass of Strontium Amide,  $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ .

13	<p>0.347 g de un metal <b>A</b> se disolvieron en HNO<sub>3</sub> (dil). Esta disolución da una coloración roja al test de la llama de un mechero Bunsen, y por evaporación produce 0,747 g del óxido metálico <b>B</b>. <b>A</b> también reacciona con nitrógeno para formar un compuesto <b>C</b>, con hidrógeno da el compuesto <b>D</b>. Cuando reaccionan 0.1590 g de <b>D</b> con agua se desprende un gas <b>E</b> y se forma un compuesto ligeramente soluble <b>F</b>, que da una disolución fuertemente básica y que requiere para su neutralización 200 mL de HCl 0.1000 M. Identifique las sustancia <b>A</b> a <b>F</b> y explique las reacciones.</p> <p>Las reacciones:</p> $A + \text{HNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{M}(\text{NO}_3)_x (\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ $2 \text{M}(\text{NO}_3)_x (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{M}_x\text{O}_y (\text{s}) + \dots \quad (\text{B})$ $\text{M} (\text{s}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{M}_x\text{N}_y (\text{s}) \quad (\text{C})$ $\text{M} (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{MH}_x (\text{s}) \quad (\text{D})$ $\text{MH}_x (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{M}(\text{OH})_x (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g}) \quad (\text{E}) + (\text{F})$ <p>Estequimetrías posibles del óxido: (1)A<sub>2</sub>O; (2) AO</p> <p>(1) n moles de A dan ½ moles de A<sub>2</sub>O</p> $\frac{0.347}{A(A)} \times 2 = \frac{0.747}{PM(A_2O)} = \frac{0.747}{2x + 16} \Rightarrow x = 6.94 = A(\text{Li})$ <p>Por lo tanto junto con el dato del color de la llama podemos decir que el elemento es el Litio</p> $2 \text{Li} (\text{s}) + 2 \text{HNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{LiNO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\frac{0.347}{6.939} = 0.050 \text{ mol de Li}$ $4 \text{LiNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{O} (\text{s}) + 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ $\frac{0.747}{PM(M_2O)} \times 2 = 0.050 \text{ mol de M} \Rightarrow PM(M_2O) = \frac{1.494}{0.050} = 29.88 \Rightarrow M = \text{Li}$ $6 \text{Li} (\text{s}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Li}_3\text{N} (\text{s})$ $2 \text{Li} (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{LiH} (\text{s})$ $\text{LiH} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{LiOH} (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g})$ $\frac{0.1590}{PM(\text{LiH})} = 0.2 \text{ L} \times 0.100 \text{ M} \Rightarrow PM(\text{LiH}) = \frac{0.1590}{0.020} = 7.95 \Rightarrow \text{MH} = \text{LiH}$ $\text{LiOH} (\text{aq}) + \text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{LiCl} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ <p><b>A: Li;      B: Li<sub>2</sub>O;      C: Li<sub>3</sub>N;      D: LiH;      E: H<sub>2</sub>;      F: LiOH</b></p>
----	--

14	<p>The first list below contains the formula of a group 1 metal or metal compound. Match these to the descriptions given in the second column.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>List 1</th> <th>List 2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Li<sub>3</sub>N</td> <td>Reacts explosively with water, liberating H<sub>2</sub></td> </tr> <tr> <td>NaOH</td> <td>Sparingly soluble in water</td> </tr> <tr> <td>Cs</td> <td>Basic compound with an antifluorite structure</td> </tr> <tr> <td>Cs<sub>7</sub>O</td> <td>Possesses the highest first ionization energy of the group 1 metals</td> </tr> <tr> <td>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></td> <td>Formed by direct combination of the elements, and possesses a layer structure</td> </tr> <tr> <td>NaBH<sub>4</sub></td> <td>Neutralizes aqueous HNO<sub>3</sub> with no evolution of gas</td> </tr> <tr> <td>Rb<sub>2</sub>O</td> <td>Used as a reducing agent</td> </tr> <tr> <td>Li</td> <td>A suboxide</td> </tr> </tbody> </table> <p>a) Li<sub>3</sub>N      5) Formed by direct combination of the elements, and possesses a layer structure  b) NaOH      6) Neutralizes aqueous HNO<sub>3</sub> with no evolution of gas  c) Cs          1) Reacts explosively with water, liberating H<sub>2</sub>  g) Rb<sub>2</sub>O      3) Basic compound with an antifluorite structure  d) Cs<sub>7</sub>O      8) A suboxide  h) Li          4) Possesses the highest first ionization energy of the group 1 metals  e) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    2) Sparingly soluble in water  f) NaBH<sub>4</sub>    7) Used as a reducing agent</p>	List 1	List 2	Li <sub>3</sub> N	Reacts explosively with water, liberating H <sub>2</sub>	NaOH	Sparingly soluble in water	Cs	Basic compound with an antifluorite structure	Cs <sub>7</sub> O	Possesses the highest first ionization energy of the group 1 metals	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Formed by direct combination of the elements, and possesses a layer structure	NaBH <sub>4</sub>	Neutralizes aqueous HNO <sub>3</sub> with no evolution of gas	Rb <sub>2</sub> O	Used as a reducing agent	Li	A suboxide
List 1	List 2																		
Li <sub>3</sub> N	Reacts explosively with water, liberating H <sub>2</sub>																		
NaOH	Sparingly soluble in water																		
Cs	Basic compound with an antifluorite structure																		
Cs <sub>7</sub> O	Possesses the highest first ionization energy of the group 1 metals																		
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Formed by direct combination of the elements, and possesses a layer structure																		
NaBH <sub>4</sub>	Neutralizes aqueous HNO <sub>3</sub> with no evolution of gas																		
Rb <sub>2</sub> O	Used as a reducing agent																		
Li	A suboxide																		
15	<p>The structure of magnesium carbide, MgC<sub>2</sub>, is of the NaCl type, elongated along one axis. (a) Explain how this elongation arises. (b) What do you infer from the fact that there is no similar elongation in NaCN, which also crystallizes with a NaCl lattice?</p> <p>MgC<sub>2</sub></p>  <p>Tiene una estructura tetragonal elongada, los aniones carburo (C<sub>2</sub><sup>2-</sup>), que no son esféricos como en los Cl<sup>-</sup> del NaCl, se orientan a lo largo de los eje a o b, existen tres tipos de distancias:  corta: Mg1-C1: 2.174 Å</p>																		

	<p>media: Mg1-C1: 2.583  larga: Mg1-C1: 2.847  MgC<sub>2</sub>: P4<sub>2</sub>/mnm (136): 3.9342(7), 3.9342(7), 5.021(1) Å, 90., 90., 90°, V=77.71, Z=2</p> <p>NaCN (295 K): Immm (71) 3.74, 4.71, 5.61 Å, 90., 90., 90°, V=98.82; Z=2  Pero a 4.2 K el NaCN se ordena y cristaliza en una celda ortorrómbica:  NaCN: Pmmns (59): 3.63, 5.45, 4.85 Å, 90., 90., 90°. V=95.95.</p> <p>KCN (295 K): Fm3-m (225) 6.523, 6.52 3, 6.523 Å, 90., 90., 90°, V=277.55, Z=4</p>
16	<p>Marble and limestone buildings are eroded by contact with acid rain. Define the term ‘acid rain’ and discuss the origins of the acidity. Describe the processes by which the marble and limestone are attacked. List the compounds that are used as scrubbers in power plants to minimize emissions implicated in acid rain and describe how they are effective.</p> <p>Despite being recognized as far back as the 1870s, the environmental problems associated with ‘acid rain’ came to the fore in the 1960s with the decline of fish stocks in European and North American lakes. Two of the major contributors towards acid rain are SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. Although SO<sub>2</sub> emissions arise from natural sources such as volcanic eruptions, artificial sources contribute ~90% of the sulfur in the atmosphere. Fossil fuels such as coal contain ~2–3% sulfur and combustion produces SO<sub>2</sub>, and the gas is released when metal sulfide ores are roasted in the production of metals such as Co, Ni, Cu and Zn. Once released, SO<sub>2</sub> dissolves in the atmospheric water vapor, forming H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Acid formation may take several days and involves multistage reactions, the outcome of which is:</p> $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ <p>By the time acid rain falls to the Earth’s surface, the pollutants may have travelled long distances from their industrial sources so, for example, prevailing winds in Europe may carry SO<sub>2</sub> from the UK, France and Germany to Scandinavia.</p> <p>The effects of acid rain can be devastating. The pH of lakes and streams is lowered, although the composition of the bedrock is significant, and in some cases provides a natural buffering effect. A second effect is that acid rain penetrating the bedrock can react with aluminosilicate minerals, or can leach heavy metal ions from the bedrock; as the acid rain makes its way through the bedrock and into waterways, it carries with it the metal pollutants. Acidified and polluted waters not only kill fish, but also affect the food chain. Acid rain falling on soils may be neutralized if the soil is alkaline, but otherwise the lowering of the pH and the leaching of plant nutrients has devastating effects on vegetation. The effects of acid rain on some building materials are all around us: crumbling gargoyles on ancient churches are a sad reminder of pollution by acid rain. Both marble and limestone have been used as building materials and for sculptures. Unfortunately, the material is readily attacked by acid rain; thus World Heritage buildings such as the Parthenon in Greece and the Taj Mahal in India are in danger of corroding away:</p> $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ <p>Reducing nitrogen oxide emission in a utility plant starts during the combustion phase. A procedure called Overfire Air is used to redirect a fraction of the total air in the combustion chamber. This requires the combustion process, which is redirected to an upper furnace. This causes the combustion to occur with less O<sub>2</sub> than required, thus slowing down the transformation of atmospheric nitrogen to nitrogen oxide. After combustion, a system of catalytic reductions are put into effect. This system embraces the injection of ammonia gas upstream of the catalytic reaction chamber. The gas will react with nitrogen oxide by this reaction.</p> $4 \text{NO} + 4 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ <p>Then it will react with NO<sub>2</sub> by the following reaction.</p> $2 \text{NO}_2 + 4 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ <p>The safe nitrogen can be released into the atmosphere.</p> <p>To reduce sulfur dioxide emission utility plants are required to do several steps by the Clean Air Act Amendment. Before combustion, these utilities plants have to go through a process call coal cleaning. This process is performed gravitationally. Meaning, it is successful in removing pyritic sulfur due to its high specific gravity, but it is unsuccessful in removing chemically bound organic sulfur. This cleaning process is only limited by the percent of pyritic sulfur in the coal. Coal with high amount of pyritic sulfur is coal in higher demands. Another way to reduce sulfur dioxide before combustion is by burning coal with low sulfur</p>



18	<p>We have noted that the alkali-metal hydroxides become stronger bases going down the group. However, even sodium hydroxide is considered to be completely ionized in aqueous solution. Could we measure the difference in basicities of the alkali-metal hydroxides in aqueous solution? What other type of solvent might give us additional information about relative basicities of these compounds? <a href="#">Rodgers, 12</a></p> <p>Un disolvente que es capaz de discriminar la basicidad de diferentes bases debe tener una baja tendencia a donar protones, recibe el nombre de disolvente diferenciador de bases. El amoniaco líquido es un buen ejemplo de este tipo de solventes.</p> <p>Los disolventes que tienen poca tendencia a aceptar o donar protones reciben el nombre de disolventes apróticos y pueden servir como disolventes diferenciadores tanto de ácidos como de bases, (benceno, tolueno, hexano).</p>																								
19	<p>Thermodynamically, lithium is less stable in water than sodium, but kinetically, lithium is more stable. Briefly explain the difference. <a href="#">Rodgers, 12</a></p> <p>Although lithium has the most negative <math>E^\circ</math>, its reaction with water is considerably less vigorous than that of sodium, which has the least negative <math>E^\circ</math> among the alkali metals. This behaviour of lithium is attributed to its small size and very high atomization and first potential energies.</p> <p><b>The lower the activation energy, the faster the reaction.</b></p> <p>The reactions become easier as the energy needed to form positive ions falls. This is in part due to a decrease in ionization energy as you go down the Group, and in part to a fall in atomization energy reflecting weaker metallic bonds as you go from lithium to cesium. This leads to lower activation energies, and therefore faster reactions.</p> <p>The reaction of sodium with water produces enough heat to melt it and hydrogen produced ignites in air. Other metals of the group with lower melting points reacts explosively with water. In all cases the reaction with water occurs as :</p> <p><math>M (s) + H_2O (l) \rightarrow M^+ (aq) + OH^- (aq) + \frac{1}{2} H_2 (g)</math> ( M = an alkali metal)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><math>\Delta_A H (M)</math></th> <th><math>\Delta_I H (M)</math></th> <th><math>\Delta_{HYD} H (M^+)</math></th> <th><math>\Delta_F H (M^+aq)</math></th> <th><math>\Delta_R H (M + H_2O)</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Li</td> <td>159</td> <td>520.2</td> <td>-540</td> <td>-278.5</td> <td>-508.4</td> </tr> <tr> <td>Na</td> <td>107</td> <td>495.9</td> <td>-410</td> <td>-239.7</td> <td>-469.6</td> </tr> <tr> <td>OH<sup>-</sup> (aq)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>-229.9</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p><a href="http://www.chemguide.co.uk/inorganic/group1/reacth2o.html">http://www.chemguide.co.uk/inorganic/group1/reacth2o.html</a></p>		$\Delta_A H (M)$	$\Delta_I H (M)$	$\Delta_{HYD} H (M^+)$	$\Delta_F H (M^+aq)$	$\Delta_R H (M + H_2O)$	Li	159	520.2	-540	-278.5	-508.4	Na	107	495.9	-410	-239.7	-469.6	OH <sup>-</sup> (aq)				-229.9	
	$\Delta_A H (M)$	$\Delta_I H (M)$	$\Delta_{HYD} H (M^+)$	$\Delta_F H (M^+aq)$	$\Delta_R H (M + H_2O)$																				
Li	159	520.2	-540	-278.5	-508.4																				
Na	107	495.9	-410	-239.7	-469.6																				
OH <sup>-</sup> (aq)				-229.9																					

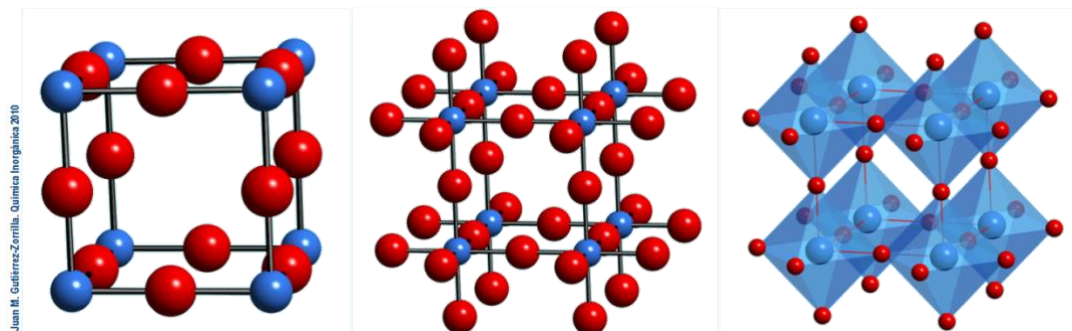
20	<p>Each compound in List 1 has a matching description in List 2</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>List 1</th> <th>List 2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CaCl<sub>2</sub></td> <td>Polymeric in the solid state</td> </tr> <tr> <td>BeO</td> <td>Soda lime</td> </tr> <tr> <td>Be(OH)<sub>2</sub></td> <td>Strong oxidizing agent</td> </tr> <tr> <td>CaO</td> <td>Used in qualitative analysis for sulfates</td> </tr> <tr> <td>BaCl<sub>2</sub></td> <td>Amphoteric</td> </tr> <tr> <td>CaF<sub>2</sub></td> <td>Hygroscopic solid, used for de-icing</td> </tr> <tr> <td>BeCl<sub>2</sub></td> <td>Quicklime</td> </tr> <tr> <td>MgO<sub>2</sub></td> <td>Crystallizes with a wurtzite-type structure</td> </tr> <tr> <td>Ca(OH)<sub>2</sub>/NaOH</td> <td>A prototype crystal structure 2<sup>o</sup></td> </tr> <tr> <td>CaCl<sub>2</sub></td> <td>Hygroscopic solid, used for de-icing</td> </tr> <tr> <td>BeO</td> <td>Crystallizes with a wurtzite-type structure</td> </tr> <tr> <td>Be(OH)<sub>2</sub></td> <td>Amphoteric</td> </tr> <tr> <td>CaO</td> <td>Quicklime</td> </tr> <tr> <td>BaCl<sub>2</sub></td> <td>Used in qualitative analysis for sulfates</td> </tr> <tr> <td>CaF<sub>2</sub></td> <td>A prototype crystal structure 2<sup>o</sup></td> </tr> <tr> <td>BeCl<sub>2</sub></td> <td>Polymeric in the solid state</td> </tr> <tr> <td>MgO<sub>2</sub></td> <td>Strong oxidizing agent</td> </tr> <tr> <td>Ca(OH)<sub>2</sub>/NaOH</td> <td>Soda lime</td> </tr> </tbody> </table>	List 1	List 2	CaCl <sub>2</sub>	Polymeric in the solid state	BeO	Soda lime	Be(OH) <sub>2</sub>	Strong oxidizing agent	CaO	Used in qualitative analysis for sulfates	BaCl <sub>2</sub>	Amphoteric	CaF <sub>2</sub>	Hygroscopic solid, used for de-icing	BeCl <sub>2</sub>	Quicklime	MgO <sub>2</sub>	Crystallizes with a wurtzite-type structure	Ca(OH) <sub>2</sub> /NaOH	A prototype crystal structure 2 <sup>o</sup>	CaCl <sub>2</sub>	Hygroscopic solid, used for de-icing	BeO	Crystallizes with a wurtzite-type structure	Be(OH) <sub>2</sub>	Amphoteric	CaO	Quicklime	BaCl <sub>2</sub>	Used in qualitative analysis for sulfates	CaF <sub>2</sub>	A prototype crystal structure 2 <sup>o</sup>	BeCl <sub>2</sub>	Polymeric in the solid state	MgO <sub>2</sub>	Strong oxidizing agent	Ca(OH) <sub>2</sub> /NaOH	Soda lime
List 1	List 2																																						
CaCl <sub>2</sub>	Polymeric in the solid state																																						
BeO	Soda lime																																						
Be(OH) <sub>2</sub>	Strong oxidizing agent																																						
CaO	Used in qualitative analysis for sulfates																																						
BaCl <sub>2</sub>	Amphoteric																																						
CaF <sub>2</sub>	Hygroscopic solid, used for de-icing																																						
BeCl <sub>2</sub>	Quicklime																																						
MgO <sub>2</sub>	Crystallizes with a wurtzite-type structure																																						
Ca(OH) <sub>2</sub> /NaOH	A prototype crystal structure 2 <sup>o</sup>																																						
CaCl <sub>2</sub>	Hygroscopic solid, used for de-icing																																						
BeO	Crystallizes with a wurtzite-type structure																																						
Be(OH) <sub>2</sub>	Amphoteric																																						
CaO	Quicklime																																						
BaCl <sub>2</sub>	Used in qualitative analysis for sulfates																																						
CaF <sub>2</sub>	A prototype crystal structure 2 <sup>o</sup>																																						
BeCl <sub>2</sub>	Polymeric in the solid state																																						
MgO <sub>2</sub>	Strong oxidizing agent																																						
Ca(OH) <sub>2</sub> /NaOH	Soda lime																																						
21	<p>Complete lo que falta y ajuste todas las reacciones en el siguiente esquema de preparación del litio a partir del espodumeno (Carriedo):</p> $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6) \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{A} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{B} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{C} \xrightarrow{?} \text{Li}$ <p><i>C. Dessemond et al., Minerals 2019, 9, 334</i></p> <p>LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (s) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (l) → 2 HAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (s) + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s)</p> <p>Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (s) + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)</p> <p>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s) + HCl → 2LiCl (s) + CO<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub>O</p> <p>LiCl electrolisis → Li + Cl<sub>2</sub></p>																																						



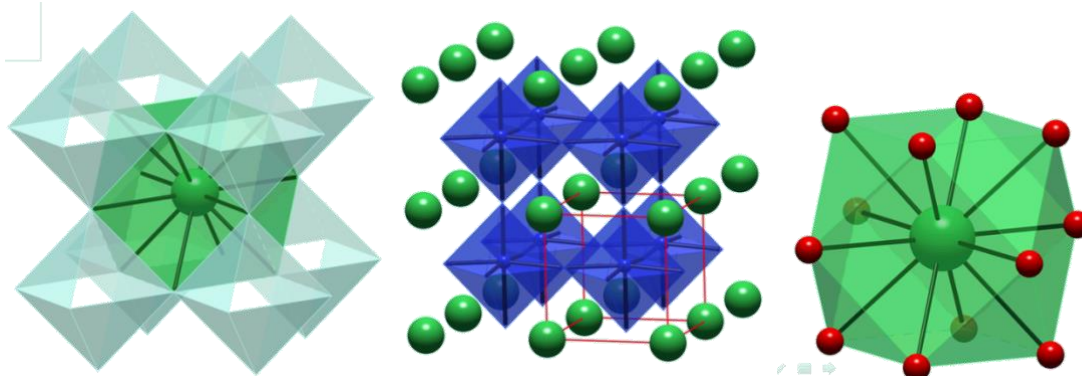
Ex 1  
2014

Explique cómo se deriva la estructura de la perovskita de estroncio, SrTiO<sub>3</sub>, de la de ReO<sub>3</sub> dibuje la celda unidad de la misma, determine el número y tipo de coordinación de los iones metálicos. Determine las distancias de enlace Ti-O y Sr-O y la densidad del compuesto si la celda unidad de SrTiO<sub>3</sub> es una celda cúbica primitiva P m3-m (221), a = 3.845 Å.

La estructura de ReO<sub>3</sub>: Re(VI) basada en octaedros ReO<sub>6</sub> que comparten los 6 vértices. Esta disposición genera un hueco cubo-octaédrico en el centro de la celda (½ ½ ½), que cuando sustituimos el Re(VI) por Ti(IV) debe ser ocupado por un catión bivalente, en este caso Sr(II), para que se mantenga la electroneutralidad del cristal.



La estructura de la perovskita: La coordinación del Ti(IV) es 6 octaédrica y al del Sr(II) es 12 cubooctaédrica.



Determine las distancias de enlace Ti-O y Sr-O y la densidad del compuesto si la celda unidad de SrTiO<sub>3</sub> es una celda cúbica primitiva P m3-m (221), a = 3.845 Å.

$$d(Ti - O) = \frac{a}{2} = 1.9225 \text{ \AA}$$

$$d(Sr - O) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2.719 \text{ \AA}$$

$$D_x = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{1 \times (47.867 + 3 \times 15.999 + 87.62)}{3.845^3 \times 0.6022} = \frac{182.617}{34.232} = 5.334 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d(Ti - O) = \frac{a}{2} = 1.9225 \text{ \AA}$$

$$d(Sr - O) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2.719 \text{ \AA}$$

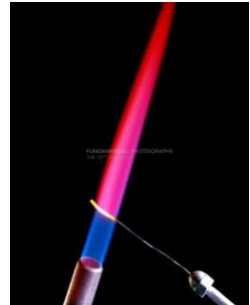
$$D_x = \frac{Z \times PM}{V \times N_A} = \frac{1 \times (47.867 + 3 \times 15.999 + 87.62)}{3.845^3 \times 0.6022} = \frac{182.617}{34.232} = 5.334 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$



Ex 2

Cuando 1.00 g de un sólido blanco **A** se calienta enérgicamente, se obtiene otro sólido blanco **B** y un gas **C**, que ejerció una presión de 209 mm Hg en un balón de 450 mL a 25 °C. Al burbujear este gas sobre una disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  da otro sólido blanco **D**. Si el sólido **B** se añade al agua, la disolución resultante vuelve de color azul el papel de tornasol. La adición de HCl a la disolución de **B** y posterior evaporación a sequedad da 1.055 g de un sólido blanco **E**. Finalmente, cuando la disolución acuosa de **B** se trata con ácido sulfúrico se produce un precipitado blanco **F**. Escriba todas las reacciones e identifique las sustancias **A-F**.

<p>Ex 3 2014</p>	<p>Un metal del bloque s (A) reacciona lentamente con agua fría liberando un gas incoloro e inodoro (B) y una disolución (C). El metal litio reacciona con (B) para dar un sólido (D), el cual produce efervescencia cuando se mezcla con agua dando una disolución fuertemente básica (E). Cuando se burbujea dióxido de carbono a través de la disolución (C), inicialmente se forma un precipitado (F) que se redissuelve para dar una disolución (G) cuando se burbujea más CO<sub>2</sub>. El precipitado (F) entra en efervescencia cuando se humedece con HCl (conc) y da un color carmesí a la llama de un mechero Bunsen.</p> <p>Identifique las sustancias (A) a (G) y escriba las reacciones ajustadas de cada paso.</p> <p>qi2_ex_2P_20140515b</p> <p>Estroncio da llama carmesi.</p> <p>A + H<sub>2</sub>O → B + C    <math>Sr + 2 H_2O \rightarrow H_2 (g) + Sr(OH)_2 (aq)</math></p> <p>Li + B → D            <math>2Li + H_2 (g) \rightarrow 2 LiH (s)</math></p> <p>D + H<sub>2</sub>O → E + gas   <math>LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2 (g)</math></p> <p>C + CO<sub>2</sub> (g) → F (s) + CO<sub>2</sub> (g) → G (aq)</p> <p>                                 <math>Sr(OH)_2 (aq) + CO_2 (g) \rightarrow SrCO_3 (s) + H_2O (l)</math></p> <p>                                 <math>SrCO_3 (s) + CO_2 (g) + H_2O (l) \rightarrow Sr(HCO_3)_2 (aq)</math></p> <p>F (s) + HCl → gas    <math>SrCO_3 (s) + HCl (aq) \rightarrow CO_2 + SrCl_2 (aq) + H_2O</math></p>
----------------------	--



No debemos olvidar que cuando se descubrió el radio nadie sabía que iba a ser útil en hospitales. Era un trabajo de ciencia pura. Y ello es prueba de que el trabajo científico no debe considerarse desde el punto de vista de su uso directo. Se debe realizar por sí mismo, por la belleza de la ciencia y luego siempre existirá la posibilidad de que un descubrimiento científico se convierta, como el radio, en un beneficio para la humanidad.

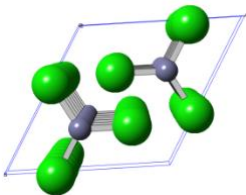
M. Curie

Tema 9. G13: B, Al, Ga, In, Tl, Nh

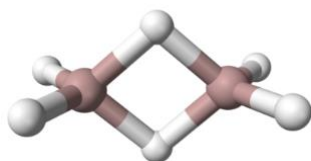
Problemas

RAZONAD TODAS LAS RESPUESTAS

1. Identifique el elemento X en cada uno de los siguientes:
- X forma  $XCl_3$  que es plano.
  - El óxido de X es anfótero.
  - La adición de fluoruro a  $XF_3$  sólo da  $XF_4^-$ .
  - El hidruro  $X_2H_6$  ha sido descubierto recientemente y X tiene un punto de fusión bajo.
  - El cloruro  $XCl_3$  es oxidante, sin embargo  $XCl$  es estable e insoluble en agua.
- a) Elementos del grupo 13: B, Al, Ga, In, Tl y el único que forma una molécula  $XCl_3$  plana es el **boro**.  
Cloruros de los elementos del grupo 13:

	Estructura	X coordinación	Estructura de $BCl_3$
$BCl_3$	(g)	TP-3	
$AlCl_3$	(s) $RhBr_3$	OC-6	
$GaCl_3$	(s) $Al_2Br_6$	T-4	
$InCl_3$	(s) $RhBr_3$	OC-6	
$TlCl_3$	(s) $RhBr_3$	OC-6	

- b) Los óxidos de los elementos del grupo 13 son:  
 $B_2O_3$ : ácido  
 **$Al_2O_3$ : anfótero**  
 **$Ga_2O_3$ : anfótero**  
 $In_2O_3$ : débilmente básico  
 $Tl_2O$ : básico
- c) La adición de iones fluoruro a  $XF_3$  para dar únicamente  $XF_4^-$  sólo en el caso del **boro**, que no puede violar la regla del octeto, el resto de los elementos del grupo pueden adicionar más de un ligando hasta alcanzar un número de coordinación de 6.
- d) El hidruro  $X_2H_6$  que ha sido descubierto "recientemente" (1989) es el de **Galio**, que además es un elemento con un punto de fusión bastante bajo (302.9 K).



- e) El tricloruro de talio,  $TlCl_3$ , es oxidante y el cloruro de talio (I),  $TlCl$ , es más estable, debido a los efectos relativistas que afectan a la energía de los electrones 6s:  
 $TlCl_3$ : estructura en capas con coordinación octaédrica del Tl.  
 $TlCl$ : estructura tipo CsCl, con coordinación cúbica del Tl, es posible que sea poco soluble debido a la alta energía reticular del compuesto.

2. Usando las reglas de Wade prediga las estructuras de los siguientes clústeres (dibújelas):

- a)  $[B_6H_6]^{2-}$       b)  $B_{10}C_2H_{12}$       c)  $B_4H_{10}$

Type	Formula	Skeletal Electron Pairs	Examples
<b>Closo</b>	$[B_nH_n]^{2-}$	$n + 1$	$[B_5H_5]^{2-}$ to $[B_{12}H_{12}]^{2-}$
<b>Nido</b>	$B_nH_{n+4}$	$n + 2$	$B_2H_6$ , $B_5H_9$ , $B_6H_{10}$
<b>Arachno</b>	$B_nH_{n+6}$	$n + 3$	$B_4H_{10}$ , $B_5H_{11}$
<b>Hypho</b>	$B_nH_{n+8}$	$n + 4$	
<b>Klado</b>	$B_nH_{n+10}$	$n + 5$	

**a) [B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>**

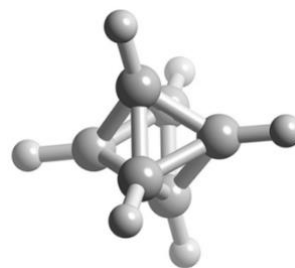
$$n_T = 6 \times 3 + 6 \times 1 + 2 = 26 \text{ e-}$$

$$n^\circ \text{ grupos B-H} = 6$$

$$n^\circ \text{ de electrones esquelatales} = 26 - 6 \times 2 = 14$$

$$\Rightarrow 7 \text{ pares de electrones esquelatales (SEP)}$$

$$7(\text{SEP}) = 6(\text{B}) + 1 \Rightarrow \text{SEP} = n + 1 \Rightarrow \text{c} \text{loso} \Rightarrow 6 \text{ v\u00e9rtices} = \text{octaedro}$$



**b) B<sub>10</sub>C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>**

$$n_T = 10 \times 3 + 12 \times 1 + 2 \times 4 = 50 \text{ e-}$$

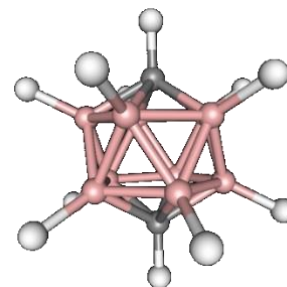
$$n^\circ \text{ grupos E-H} = 12$$

$$n^\circ \text{ de electrones esquelatales} = 50 - 12 \times 2 = 26$$

$$\Rightarrow 13 \text{ pares de electrones esquelatales (SEP)}$$

$$13(\text{SEP}) = 12(\text{B}) + 1 \Rightarrow \text{SEP} = n + 1 \Rightarrow \text{c} \text{loso} \Rightarrow 12 \text{ v\u00e9rtices} =$$

icosaedro



**c) B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>**

$$n_T = 4 \times 3 + 10 \times 1 = 22 \text{ e-}$$

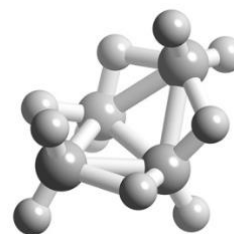
$$n^\circ \text{ grupos B-H} = 4$$

$$n^\circ \text{ de electrones esquelatales} = 22 - 4 \times 2 = 14$$

$$\Rightarrow 7 \text{ pares de electrones esquelatales (SEP)}$$

$$7(\text{SEP}) = 4(\text{B}) + 3 \Rightarrow \text{SEP} = n + 3 \Rightarrow \text{ar} \text{achno} \Rightarrow 6 \text{ v\u00e9rtices} =$$

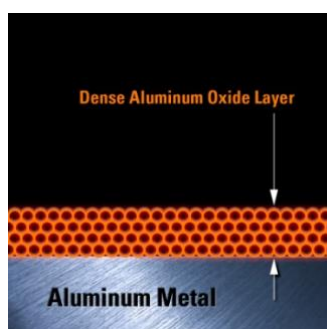
octaedro divacante



**3. Explain why...**

a) ...sheets of aluminum do not oxidize completely to aluminum oxide even though aluminum is a highly reactive metal.

El aluminio se pasiva, es decir se recubre de una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que queda adherida a la superficie del metal e impide el posterior ataque del ox\u00edgeno



Pure aluminium naturally forms a thin surface layer of aluminium oxide on contact with oxygen in the atmosphere through a process called oxidation, which creates a physical barrier to corrosion or further oxidation in most environments.

Aluminium alloys, however, offer little protection against corrosion. There are three main ways to passivate these alloys: *alclading*, *chromate conversion coating* and *anodizing*. Alclading is the process of metallurgically bonding a thin layer of pure aluminium to the aluminium alloy. Chromate conversion coating is a common way of passivating not only aluminium, but also zinc, cadmium, copper, silver, magnesium, and tin alloys. Anodizing forms a thick oxide coating. This finish is more robust than the other processes and also provides good electrical insulation, which the other two processes do not.

b) ...solutions of aluminum chloride are strongly acidic.

El aluminio tiene un Z<sup>2</sup>/r de 0.17, cati\u00f3n fuertemente \u00e1cido,



c) ...aqueous solutions of Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> are acidic, but solutions of TlNO<sub>3</sub> are not.



Características de los iones que se forman:

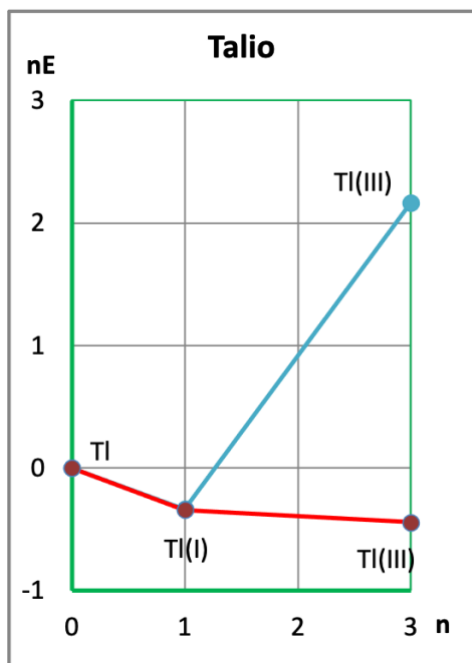
M	Z	r <sub>ion</sub>	χ <sub>Pauling</sub>	Z <sup>2</sup> /r
Al <sup>3+</sup>	3	53	1.61	0.17
Tl <sup>+</sup>	1	150	1.80	0.007

Cationes no ácidos son aquellos cuyo Z<sup>2</sup>/r es menor de 0.01 como es el caso del Talio(I)

Cationes fuertemente ácidos: 0.16 < Z<sup>2</sup>/r < 0.22, que es el caso del aluminio(III), cuya reacción de hidrólisis es:



4. ¿Por qué el compuesto TlCl<sub>3</sub> contiene el ión Tl<sup>3+</sup>, pero el compuesto TlI<sub>3</sub> no?



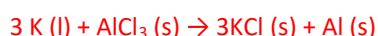
El cloro es más electronegativo que el yodo y por lo tanto es capaz de estabilizar los estados de oxidación altos muchos elementos más electropositivos con los que reacciona, el yodo en cambio al no ser tan electronegativo no es capaz de estabilizar los estados de oxidación elevados, además tiene una fuerte tendencia a formar aniones polinucleares como el I<sub>3</sub><sup>-</sup>, que es el que forma la sal con el ion Tl(I), que es la especie más estable del talio. El Tl(III) es una especie muy oxidante, otro ejemplo de los efectos relativistas.

Thallium(I) has a low charge density and thus behaves as a typical ionic species (like an alkali metal ion). Thallium(III) is a smaller, high charge ion; thus its high charge density favors covalent behavior.

5. Write balanced chemical equations for the following chemical reactions:

a) liquid potassium metal with solid aluminum chloride

Metallic aluminum was first prepared by Hans Oersted, a Danish chemist, in 1825. He obtained the metal by heating dry aluminum chloride with potassium metal.



b) solid diboron trioxide with ammonia gas at high temperature

Boron nitride has not been found in nature and therefore is produced synthetically. Hexagonal boron nitride is obtained by the reacting boron trioxide (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) or boric acid, B(OH)<sub>3</sub>, with ammonia (NH<sub>3</sub>) or urea, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, in a nitrogen atmosphere [S. Rudolph (2000). "Boron Nitride (BN)". *American Ceramic Society Bulletin* **79**: 50]:



c) aluminum metal with hydroxide ion



Aluminum reacts with potassium hydroxide and water forming potassium ions, tetrahydroxyaluminate ions and hydrogen gas.

d) tetraborane, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, and dioxygen



Because it is easily oxidized it must be kept under vacuum. Tetraborane ignites when it comes in contact with air, oxygen, and nitric acid.

6. El compuesto borazina reacciona con tres equivalentes mol de HCl para dar un material con la fórmula química  $B_3N_3H_9Cl_3$ . (a) ¿Cuál es la estructura del producto? (b) ¿Cómo reacciona el benceno (isoelectrónico de la borazina) con HCl?

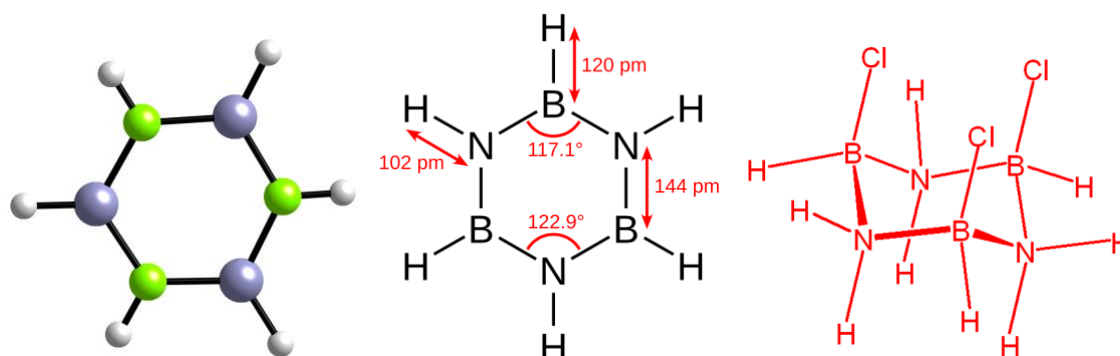
Es una reacción de adición al doble enlace B=N, el boro actúa de ácido de Lewis y en nitrógeno de base de Lewis.



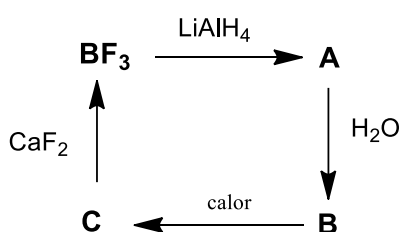
El enlace B-N está polarizado. En el N con una carga parcial negativa, pues es el más electronegativo, es donde se une el protón, mientras que el ion cloruro se une al elemento menos electronegativo, que soporta la carga parcial positiva.

En cambio, en el benceno los enlaces C-C no están polarizados y la adición de HCl no tiene lugar.

Borazine is more reactive than benzene. It reacts with hydrogen chloride in an addition reaction. Benzene, in contrast, is unreactive toward HCl.



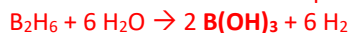
7. Identifique los compuestos A, B y C



**A.** El compuesto  $LiAlH_4$  es un agente reductor que se emplea para preparar hidruros a partir de los correspondiente haluros:



**B.** La hidrólisis del diborano produce ácido bórico:



**C.** La deshidratación mediante el calor de ácido bórico conduce a la formación de óxido bórico:



El óxido bórico reacciona con fluorita para dar el compuesto de partida  $BF_3$ :

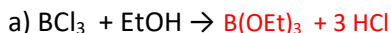


**A:**  $B_2H_6$

**B:**  $B(OH)_3$

**C:**  $B_2O_3$

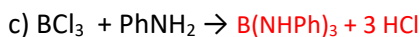
8. Sugerir los productos probables para las siguientes reacciones:



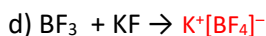
reacción de protólisis.



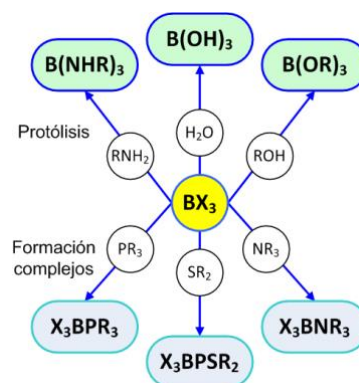
El  $\text{BF}_3$  es un ácido de Lewis más débil que el  $\text{BCl}_3$  y da una reacción de formación de aducto.



reacción de protólisis



formación de aducto.

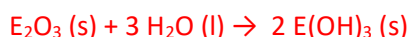


9. El compuesto **A** es un hidruro de un elemento del grupo 13 y es un gas incoloro e inestable a temperatura ambiente. Cuando 250 mL de **A** (medidos a 25 °C y 100 kPa) arden en el aire dan un sólido blanco **B**, éste absorbe agua lentamente para dar 1.250 g de un sólido molecular en forma de escamas **C**, que requirieron para su neutralización 20 mL de una disolución 1.010 M de NaOH. Cuando **C** reacciona con metanol en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se produce **D**, un líquido volátil cuyo color del ensayo a la llama es característico del elemento. Cuando un mol de **A** reacciona con agua se produce el compuesto **C** y se desprenden 6 moles del gas **E**. Si hacemos reaccionar el gas **A** con amoníaco se forma un compuesto de adición **F**. Este es un sólido blanco que al calentar produce el compuesto **G**, que es un líquido incoloro. Escriba todas las reacciones e identifique los compuestos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y **G**. Explique el enlace en **A**, **F** y **G** y la estructura cristalina de **C**.

A:  $\text{B}_2\text{H}_6$  (g),  $\text{AlH}_3$  (s),  $\text{Ga}_2\text{H}_6$  (g),  $\text{InH}_3$  (s), por lo tanto A podría ser diborano o digalano

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{100 \times 0.25}{8.314 \times 298} = 1.01 \times 10^{-2} \text{ mol de A}$$

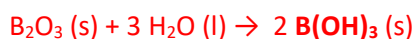


1 mol de A da 1 mol de B cuando arde en aire y este da 2 moles de C cuando absorbe agua

$$PM(C) = \frac{1.250}{2 \times 1.01 \times 10^{-2}} = 61.881 = A(E) + 3 \times A(O) + 3 \times A(OH)$$

$$A(E) = 61.881 - 3 \times 1.008 - 3 \times 15.999 = 10.86 \Rightarrow \text{Por lo tanto E es el boro}$$

Reacciones



A: borano  $\text{B}_2\text{H}_6$

B: óxido de boro  $\text{B}_2\text{O}_3$

C: ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$

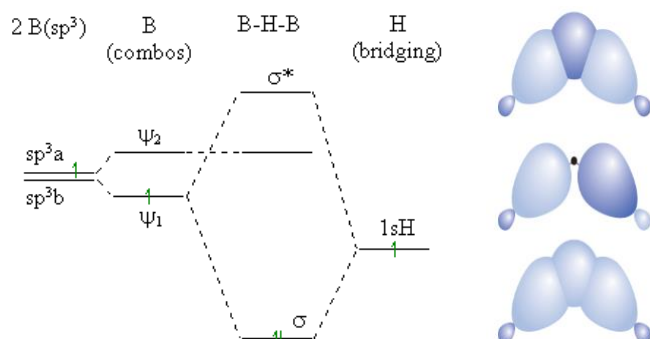
D: borato de trimetilo  $\text{B(OCH}_3)_3$

E: hidrógeno H<sub>2</sub>

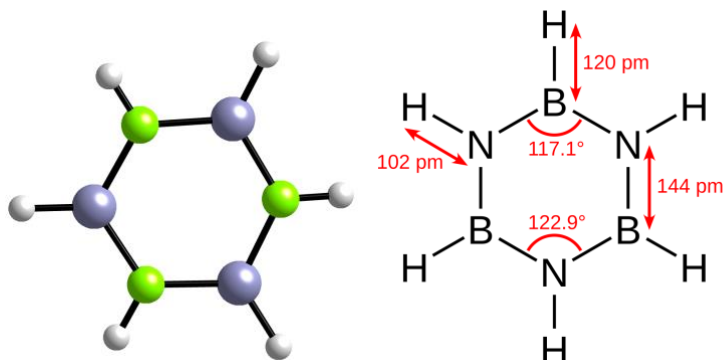
F: borazano BH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>

G: borazina B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Enlace de A: 3 centros-2 electrones



Borazine is made up of boron (electropositive: Lewis acid) and nitrogen (electronegative: Lewis base). Therefore, its pi electron cloud is "lumpy," with the electrons spending more time near the nitrogens than near the borons. Note that although the electrons in the cloud spend more time near the nitrogens, the nitrogens have a positive formal charge! This should reinforce your understanding of formal charge as a book-keeping system only. It does give us valuable insight; nitrogen does get less electron density than it would like for having to share. Still, though, its natural electronegativity assures that it will get the lions share of the pi cloud. We can see this from the resonance possibilities: one of the resonance structures has the electrons fully localized on nitrogen. Since benzene's electron cloud is more fully delocalized, and since electron delocalization is what gives aromatic molecules their special stability, benzene would be more stable than borazine.



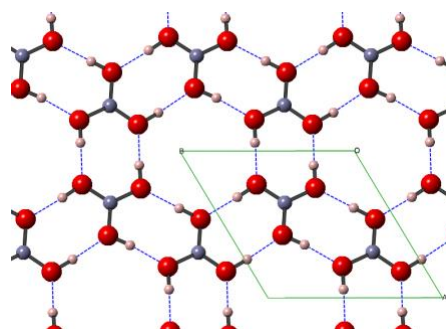
R. Boese, A. H. Maulitz P. Stellberg. Solid - State Borazine: Does it Deserve to be Entitled "Inorganic Benzene" ?. *Chem. Ber.* **1994**,127,1887- 1889

B. Chiavarino† M. E. Crestoni, A. Di Marzio, S.Fornarini, :M. Rosi. Gas-Phase Ion Chemistry of Borazine, an Inorganic Analogue of Benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11204-11210

### Estructura de C

Gajhede, M.;Larsen, S.;Rettrup, S. Electron density of orthoboric acid determined by X-ray diffraction at 105 K and ab initio calculations.*Acta Crystallographica, Section B: Structural Science* **1986**, 42, 545-552

```
#H3 B1 O3 :: P-1 :: CC=61354
2
7.0187 7.035 6.5472 92.49 101.46 119.76
14
B 1 2i 0.64860 0.42643 0.26043
B 2 2i 0.30896 0.75819 0.23916
O 1 2i 0.42575 0.30116 0.26380
O 2 2i 0.77240 0.32667 0.25093
O 3 2i 0.74622 0.65016 0.26318
O 4 2i 0.53521 0.88525 0.24894
O 5 2i 0.21322 0.53555 0.24351
O 6 2i 0.17963 0.85396 0.22843
H 1 2i 0.3606 0.3931 0.2662
H 2 2i 0.6848 0.1714 0.2582
H 3 2i 0.9012 0.7201 0.2542
H 4 2i 0.6106 0.8022 0.2631
```





H 5 2i 0.058 0.463 0.2513  
 H 6 2i 0.2619 1.013 0.2362

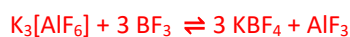
Estructura bidimensional formada por enlaces de hidrogeno del H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> con 3 moléculas vecinas dando lugar a un ordenamiento 2D.

10. Comentar: AlF<sub>3</sub> es casi insoluble en HF anhidro, pero se disuelve si está presente KF. El paso de BF<sub>3</sub> por la disolución resultante vuelve a precipitar AlF<sub>3</sub>.

AlF<sub>3</sub> es insoluble en HF anhidro. El HF es un ácido débil que forma la base conjugada [F-H-F]<sup>-</sup>, esta especie no forma aducto con el ácido de Lewis AlF<sub>3</sub>. Si se añade a la disolución KF, esta sal se disocia y libera iones fluoruro, F<sup>-</sup>, que si forman un aducto aniónico con el AlF<sub>3</sub> y por lo tanto se solubiliza al ser una especie con carga:



Si se añade BF<sub>3</sub>, esta especie reacciona mejor con los iones fluoruro, para dar BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, así que al retirar fluoruros del equilibrio de arriba lo estamos desplazando hacia la izquierda y por consiguiente se produce la precipitación del AlF<sub>3</sub> de nuevo:

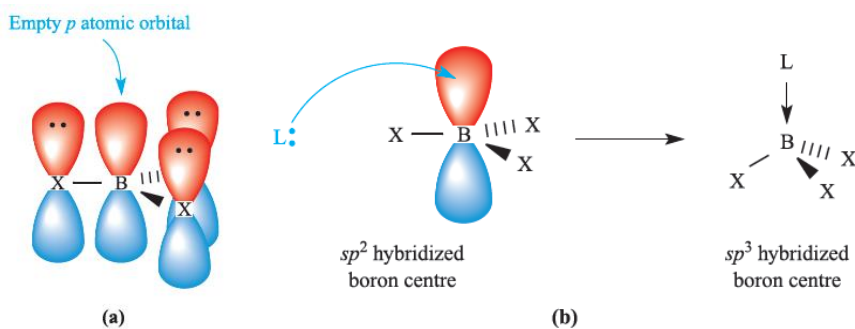


11. En el compuesto BF<sub>3</sub>, la distancia de enlace B-F es de 130 pm, pero en BF<sub>4</sub><sup>-</sup> es ~ 145 pm. Explica estas diferencias en las longitudes de enlace B-F.

	B-F (pm)	B hibridación
BF <sub>3</sub>	130	sp <sup>2</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	145	sp <sup>3</sup>

La distancia tan corta en el BF<sub>3</sub> indica que existe una importante contribución π al enlace por parte del flúor.

En el BF<sub>4</sub><sup>-</sup> existen 4 enlaces B-F sencillos, que permiten al boro completar el octeto, además la hibridación sp<sup>3</sup> del mismo impide cualquier contribución p por parte de los átomos de flúor.



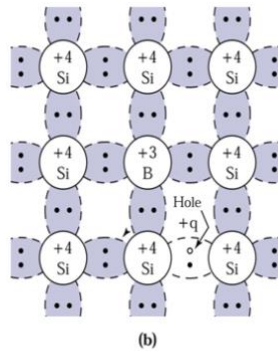
12. ¿Qué tipo de semiconductores se forman dopando Si con boro o galio? Usando la teoría de bandas explique cómo las propiedades semiconductoras del Si se ven alteradas por la presencia de impurezas de B o Ga.

Configuración electrónica de los electrones de valencia:

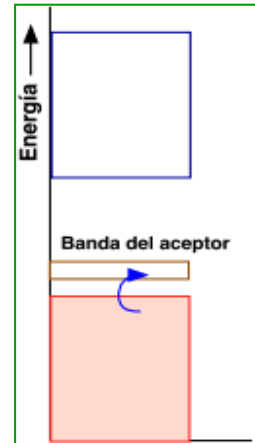
Si:  $[3s^2 3p^2]$       B:  $[2s^2 2p^1]$       Ga:  $[3s^2 4p^1]$

Se forman semiconductores tipo p, ya que la presencia de impurezas de elementos del grupo 13 (3 electrones de valencia) en una red de silicio genera la formación de vacantes electrónicas (holes), que son portadores de carga positiva y su movimiento a través de la banda de valencia.

*Concepto de agujero.* En los semiconductores, por cada electrón excitado en la banda de conducción se forma una vacante en un estado electrónico de la banda de valencia. Bajo la influencia de un campo eléctrico, la posición de la vacante dentro de la red cristalina puede considerarse en movimiento debido a sucesivas ocupaciones por otros electrones.



• **P-type Extrinsic:** ( $p \gg n$ )



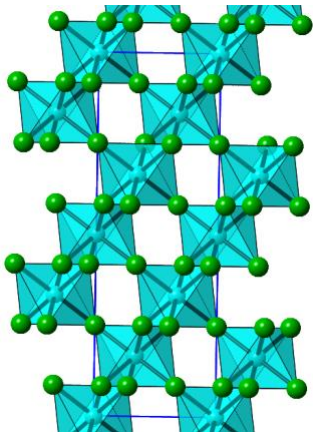
13. Gallium(III) fluoride,  $\text{GaF}_3$ , sublimes at  $950^\circ\text{C}$ , while gallium(III) chloride,  $\text{GaCl}_3$ , melts at  $78^\circ\text{C}$ . Suggest an explanation for the significant difference.

**GaF<sub>3</sub>**

Sólido iónico. F. intermol.: Iónico (con carácter covalente)

**BCS File Format**

```
#F3 Ga1 :: R-3CH :: CC=409507
167
5.012 5.012 12.99 90. 90. 120.
2
Ga 1 6b 0 0 0
F 1 18e 0.0591 -0.2742 0.0833
```

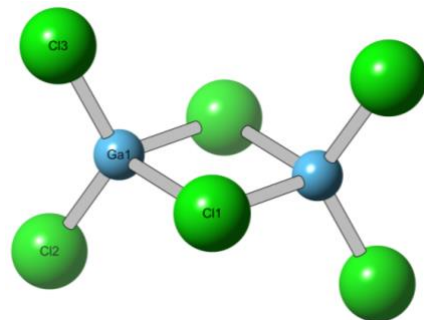


**GaCl<sub>3</sub>**

Sólido molecular. F. intermol.: London

**BCS File Format**

```
#Cl3 Ga1 :: C12/M1 :: CC=413455
12
11.948 6.855 7.050 90. 125.69 90.
4
Ga 1 4i 0.34131 0 0.76998
Cl 1 4i 0.30765 0 0.4409
Cl 2 4i 0.17873 0 0.8047
Cl 3 4g 0.5 0.2369 0
```

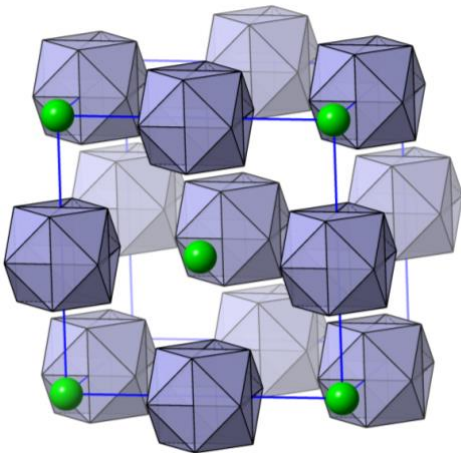


14.

Zirconium forms a boride of formula  $ZrB_{12}$ , which adopts a sodium chloride lattice structure. Is it more likely that the compound is ionic  $[Zr^{4+}][B_{12}^{4-}]$  or simply based on zirconium atoms and a neutral  $B_{12}$  cluster? Metallic radius, Zr = 159 pm; ionic radius,  $Zr^{4+}$  = 72 pm; covalent radius, B = 88 pm. Explain your reasoning.

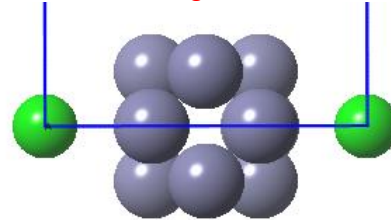
**BCS File Format**

```
#B12 Zr1 :: FM-3M :: CC=409635
225
7.4075 7.4075 7.4075 90. 90. 90.
2
Zr 1 4a 0 0 0
B 1 48i 0.5 0.66981 0.66981
```

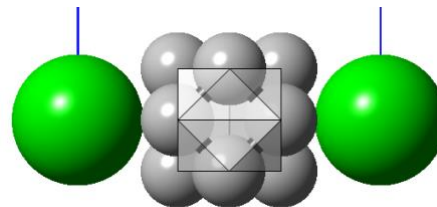


$a = r(Zr) \times 2 + r(B) \times 6 = 7.407 \text{ \AA}$   
 Zr radio metálico,  $r(Zr) = 1.59 \text{ \AA}$   
 Zr radio iónico,  $r(Zr) = 0.72 \text{ \AA}$   
 B radio covalente,  $r(B) = 0.88 \text{ \AA}$

Modelo de esferas rígidas



$[Zr^{4+}][B_{12}^{4-}]$   $a = 0.72 \times 2 + Y = 7.407 \text{ \AA}$   
 $Y = 5.97 \text{ \AA}$



$[Zr][B_{12}]$   $a = 1.59 \times 2 + Y = 7.407 \text{ \AA}$   
 $Y = 4.23 \text{ \AA}$   
 $Y$ : diametro del grupo  $B_{12}$ .  
 $Y = 0.88 \times 2 + 1.76 \times \sqrt{2} = 4.25 \text{ \AA}$

$$a = r(Zr) \times 2 + r(B) \times 2 + 2r(B)\sqrt{2} = r(Zr) \times 2 + 0.88 \times 2 + 1.76\sqrt{2} = 7.43 \text{ \AA}$$

$$r(Zr) = \frac{7.43 - 1.76(1 + \sqrt{2})}{2} = 1.59 \text{ \AA}$$

Por lo tanto la estructura se ajusta mejor a un modelo de átomos de Zr especies neutras  $B_{12}$ .

15

Cuando se bombardea con núcleos de  $^{70}\text{Zn}$  un blanco de  $^{209}\text{Bi}$  se forma  $^{278}\text{Nh}$ . este sufre una cadena de desintegraciones alfa hasta llegar al isótopo dubnio-262, que se desintegra mediante un proceso de autofisión.

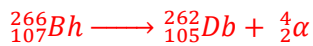
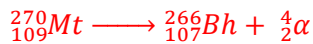
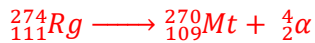
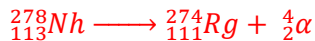
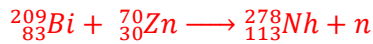
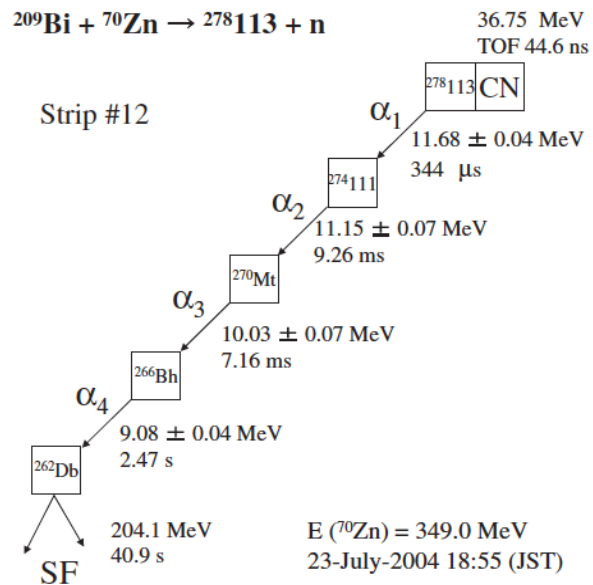
Escriba todas las ecuaciones de la cadena de desintegración e identifique los isótopos que se forman.

Este experimento se llevo a cabo según el procedimiento descrito por Morita y col.:

*A  $^{70}\text{Zn}$  ion beam of 352.6 MeV was extracted from RILAC. The beam energy was determined by measuring magnetic rigidity in a  $90^\circ$  bending magnet and by a time-off light method. The absolute accuracy was  $\pm 0.6$  MeV. The drift in the beam energy during the whole beam time was  $\pm 0.3$  MeV. The beam intensity was monitored by measuring projectiles elastically scattered by the targets with a PIN photodiode mounted at  $45^\circ$  with respect to the incident beam direction at a distance of 1.28m from the target position. The typical beam intensity on the target was  $2.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Targets were prepared by vacuum evaporation of metallic bismuth onto carbon backing foils of  $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  thickness. The thickness of the bismuth layer was about  $450 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . The targets were covered by  $10\text{-}\mu\text{g}/\text{cm}^2$ -thick carbon to protect them from sputtering. The energy loss of the beam in the target was estimated to be 5.4 MeV using range and stopping power tables. Beam energy at the half-depth of the targets was estimated to be 349.0 MeV. Sixteen targets were mounted on a rotating wheel of 30 cm diameter. The wheel was rotated during irradiation at 2000 rpm.*

*The reaction products were separated in-flight from the beam using a gas-filled recoil ion separator, GARIS and were guided into a detector box placed at the focal plane of GARIS.*

The convincing candidate event of the isotope of the 113th element,  $^{278}113$ , and its daughter nuclei,  $^{274}111$  and  $^{270}Mt$ , were observed, for the first time, in the  $^{209}Bi + ^{70}Zn$  reaction at a beam energy of 349.0 MeV with a total dose of  $1.7 \times 10^{19}$ . Alpha decay energies and decay times of the candidates,  $^{278}113$ ,  $^{274}111$ , and  $^{270}Mt$ , were  $(11.68 \pm 0.04 \text{ MeV}, 0.344 \text{ ms})$ ,  $(11.15 \pm 0.07 \text{ MeV}, 9.26 \text{ ms})$ , and  $(10.03 \pm 0.07 \text{ MeV}, 7.16 \text{ ms})$ , respectively.

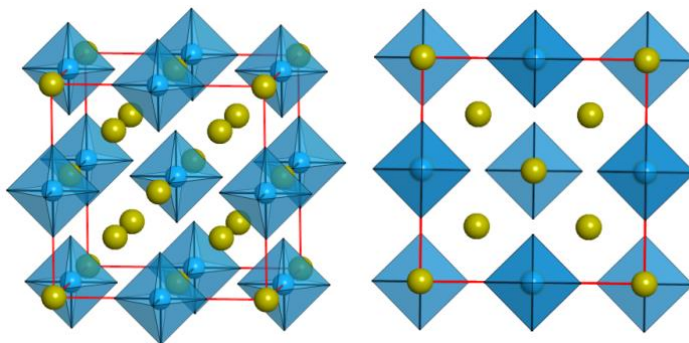


*Journal of the Physical Society of Japan*, 2004, 73, 2593–2596

16.

Describe the structure of cryolite ( $Na_3AlF_6$ ) that is shown in the attached figures (ICSD 99660 T: 873 K). Is this structure compatible with the stoichiometry of the compound? Determine the shortest Al-Na, Al-Al.

[Zhou Qing Di; Kennedy, B.J., High-temperature powder synchrotron diffraction studies of synthetic cryolite  $Na_3AlF_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* (2004) 177, 654-659]



```

Al1 F6 Na3 :: FM-3M ::
CC=99660
225
7.935 7.935 7.935 90 90 90
4
Na 1 4a 0 0 0
Al 1 4b 0.5 0.5 0.5
Na 2 8c 0.250 0.250 0.250
F 1 24e 0.000 0.000 0.2828

```

The crystal structure of the compound  $Na_3AlF_6$  can be described as a cubic close packing of  $Na^+$  ions (vertices and centers of the faces) where all the tetrahedral voids would also be occupied by  $Na^+$  ions and all the octahedral voids would be occupied by  $AlF_6^{3-}$  ions. As for a close packing of N ions we have 2N tetrahedral voids and N octahedral voids:

$Na^+$ : N (cubic close packing) + 2N (tetrahedral voids) = 3N

$AlF_6^{3-}$ : N (octahedral voids)

Therefore, the stoichiometry is compatible with the proposed structure.

Otra forma de calcularlo es a partir del contenido de la celda unidad:

Otra forma de calcularlo es a partir del contenido de la celda unidad:

$$Z(\text{Na}^+) = 8 \times \frac{1}{8} (\text{vértices}) + 6 \times \frac{1}{2} (\text{caras}) + 8(T_d) = 12$$

$$Z(\text{AlF}_6^{3-}) = 12 \times \frac{1}{4} (\text{aristas}) + 1(\text{centro de la celda}) = 4$$

$$d(\text{Al} - \text{Al}) = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 7.935 \times \frac{\sqrt{2}}{2} = 5.611 \text{ \AA}$$

$$d(\text{Al} - \text{Na}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{7.935\sqrt{3}}{4} = 3.436 \text{ \AA}$$

**Ex 2.**

La reacción de Ga metal con fluoruro amónico a 620 K libera hidrógeno y amoníaco y produce una sal de amonio **X** en la que el galio esta como Ga(III). La estructura en estado sólido de **X** es bidimensional y consiste en cationes discretos situados entre las capas de octaedros GaF<sub>6</sub> que comparten vértices (sólo en un plano). Sugiera la identidad de **X**. Escriba la ecuación ajustada de la reacción entre Ga y NH<sub>4</sub>F para dar **X**. Explique con ayuda de un diagrama cómo se mantiene la estequiometria de X en estado sólido.

FINAL: 2014.05.23

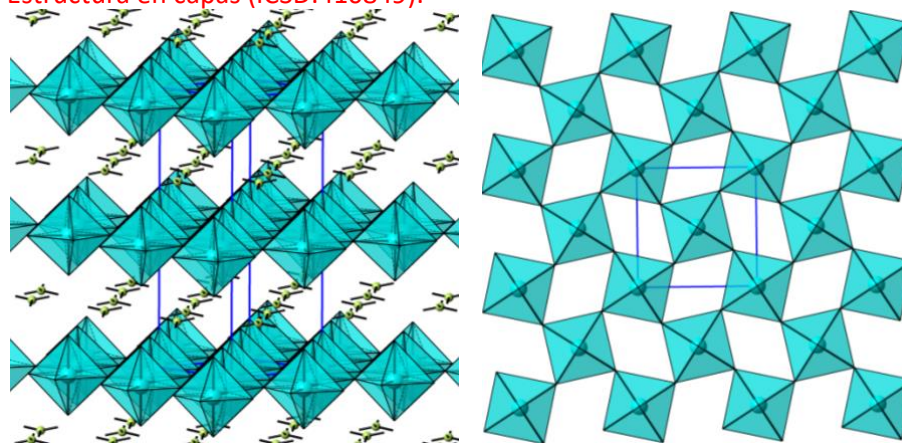
#### BCS File Format

```
#H4 F4 Ga1 N1 :: I4/MCM :: CC=410849
140
5.271 5.271 12.816 90. 90. 90.
5
Ga 1 4c 0 0 0
F 1 8h -.1956 -.3044 0
F 2 8f 0 0 0.1431
N 1 4b 0 0.5 0.25
H 1 16l 0.104 0.396 0.237
```

Reacción de síntesis:



Estructura en capas (ICSD:410849):

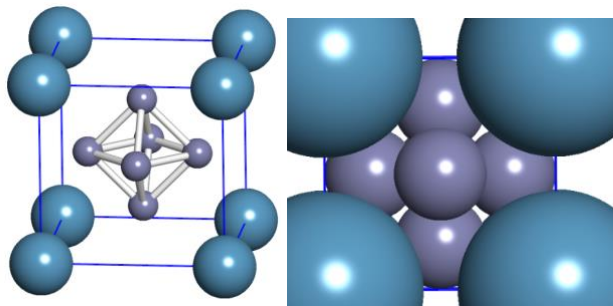


En una capa cada octaedro GaF<sub>6</sub> comparte con sus vecinos 4 de los 6 F<sup>-</sup>, por lo tanto el contenido de F<sup>-</sup> por Ga es: 4x0.5 + 2 = 4, y la carga de cada octaedro es n=+3-(4x0.5 + 2)= -1. Por eso la fórmula es NH<sub>4</sub>[GaF<sub>4</sub>].

**Ex 1.**  
**puzz**

En las figuras adjuntas se muestran la estructura cristalina del compuesto  $\text{CaB}_6$ . Describa la estructura. ¿Es esta estructura compatible con la estequiometría del compuesto? Calcule la densidad del compuesto. Determine la distancia de enlace B-Ca sabiendo que la distancia B-B mide  $1.756 \text{ \AA}$ .

[Grsoy, Murat., *Synthese, Charakterisierung und thermoelektrische Eigenschaften ausgewählter Metallboride, Borcarbide und Carborbide*. Dissertation Technische Universität Darmstadt (2015) 2015, 1-211]



**BCS File Format**

```
#B6 Ca1 :: PM-3M :: CC=196516
221
4.1537 4.1537 4.1537 90. 90.
90.
2
Ca 1 1a 0 0 0
B 1 6f 0.5 0.5 0.201
```

La celda unidad del compuesto  $\text{CaB}_6$  es cúbica primitiva, donde los iones  $\text{Ca}^{2+}$  ocupan los vértices de la misma y el anión octaédrico  $\text{B}_6^{2-}$  está situado en el centro  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

El contenido de la celda unidad es:

$$Z(\text{Ca}^{2+}) = 8 \times \frac{1}{8} (\text{vértices}) = 1$$

$$Z(\text{B}_6^{2-}) = 1$$

$$D_x = \frac{Z \times \text{PM}}{V \times N_A} = \frac{1 \times (6 \times 10.814 + 1 \times 40.078)}{71.66 \times 10^{-24} \times 6.022 \times 10^{23}} = 2.434 \text{ g. cm}^{-3}$$

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 + (0.201a)^2} = a\sqrt{0.540} = 3.053 \text{ \AA}$$

**Ex 3.**  
**puz**

A. Comente y complete las tablas de propiedades de los elementos del grupo 13.

FINAL: 2013.06.10; 2P: 2018.05.23

a)

- Al observar los potenciales de ionización podemos afirmar que los elementos de este grupo poseen 3 electrones de valencia y como es un grupo representativo (bloques s o p) será el grupo 13: B, Al, Ga, In, Tl, y Nh.

Propiedades atómicas

- Elementos del bloque p, grupo 3  $\Rightarrow$  tienen 3 electrones de valencia:  $ns^2np^1$ .
- Número atómico impar, todos excepto el Al presentan 2 isótopos estables, sus pesos atómicos con tres cifras decimales, excepto el aluminio que está determinado con mucha precisión (1 isótopo).
- Los potenciales de ionización (PI) confirman que estos elementos sólo tienen 3 electrones de valencia ya que el cuarto potencial de ionización es varias veces superior al 3º ya que estaríamos arrancando un electrón del core.
- Se cumple la tendencia de los PI, que disminuyen al descender el grupo, ya que los electrones de valencias se sitúan cada vez en orbitales de mayor n. Solamente se observa unos valores anómalos para el Ga y el Tl. En el caso del Ga se debe al *efecto de alternancia* que surge del pobre apantallamiento que ejercen los electrones 3d sobre los electrones de valencia 4s y 4p que hace que los electrones alojados en estos orbitales estén más fuertemente unidos. En el caso del Tl se deben a los *efectos relativistas* que afectan a los electrones s de elementos con un gran número de protones en el núcleo, se produce una estabilización extra de los electrones ns y  $np_x$ .
- El boro presenta una afinidad electrónica baja, como todos los del segundo periodo (debido a su pequeño tamaño).
- La electronegatividad de Pauling disminuye al descender en el grupo, el repunte que se observa en el Ga se debe al *efecto de alternancia*.
- El tamaño de los átomos e iones aumenta al descender en el grupo, el Ga tiene un tamaño ligeramente menor que el Al por la presencia de electrones d en el core, que hace que los electrones 4s y 4p estén más fuertemente unidos (menos apantallados, más cerca del núcleo).



### Propiedades físicas

- Son sólidos a temperatura ambiente con puntos de fusión altos, La dimensionalidad de los no metales del grupo 13 es: 18-13 = 5, que solo la cumple el boro, cuya estructura se basa en icosaedros B12 de boro conectados en 3 D. El punto de fusión de los elementos por debajo de Al es bajo, debido a la contracción de las series d, no así su punto de ebullición.
- Los datos de conductividad indican que excepto el B todos son metales.
- El estado de oxidación +3 se hace inestable a medida que descendemos en el grupo.
- Conviene destacar el amplio intervalo de temperaturas en el que el galio permanece en estado líquido

### Datos estructurales

Cada elemento cristaliza en un tipo de grupo espacial diferente, no hay isoestructuralidad entre los componentes de este grupo. La densidad aumenta al descender en el grupo.

- b) Indique qué isótopo se produce en la desintegración radiactiva del elemento más pesados del grupo.



- c) Determine las densidades, o el contenido de la celda unidad y las distancias de enlace de los dos elementos en los que no se han indicado dichos valores.

Distancia Al-Al

$$d(\text{Al} - \text{Al}) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 287.0 \text{ pm}$$

Distancias In-In

$$d(\text{In} - \text{In}) = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \frac{c^2}{4}} = 337.6 \text{ pm}; d(\text{In} - \text{In}) = a = 325.1 \text{ pm}$$

Tabla 1. Propiedades atómicas de los elementos del grupo 13.

	B	Al	Ga	In	Tl	Nh
Número atómico, Z	5	13	31	49	81	113
Conf. electrónica	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	[Hg]6p <sup>1</sup>	[Cn]7p <sup>1</sup>
Nº isótopos naturales	2	1	2	2	2	(286) 19.6 s (α)
Peso atómico (IUPAC)	[10.806; 10.821]	26.9815385(7)	69.723(1)	114.818(1)	[204.382; 204.385]	286
ΔH <sub>i</sub> kJ·mol <sup>-1</sup>						
[]ns <sup>2</sup> np <sup>1</sup> → []ns <sup>2</sup> I <sub>1</sub>	800.64	577.54	578.84	558.30	589.36	714
[]ns <sup>2</sup> → []ns <sup>1</sup> I <sub>2</sub>	2427.07	1816.68	1979.41	1820.72	1971.03	2240
[]ns <sup>1</sup> → [core] I <sub>3</sub>	3659.74	2744.78	2964.59	2705.85	2880.28	3200
[core] <sup>n</sup> → [core] <sup>n-1</sup> I <sub>4</sub>	25025.54	11577.50	6101.83	5350.11	4934.26	4350
ΔH <sub>AE</sub> kJ·mol <sup>-1</sup>	-26.98	-41.747	-41.474	-28.935	-36.375	
χ <sub>Pauling</sub>	2.04	1.61	1.81	1.8	1.80	
r <sub>cov</sub> (CSD) pm	84(3)	121(4)	122(3)	142(5)	145(7)	
r <sub>MET</sub> (NC 12) pm	97.5	143.2	136.6	155	172.9	170
r <sub>ION</sub> (M <sup>3+</sup> ) pm	27	53.5	62	94	98	
(M <sup>+</sup> )			120	140	150	140

Tabla 2. Propiedades físicas de los elementos del grupo 13

	B	Al	Ga	In	Tl	Nh
Punto de fusión °C	2077	660	29.76	157	304	430
Punto de ebullición °C	4000	2519	2229	2072	1473	1130
Entalpía de atomización kJ·mol <sup>-1</sup>	563	326	277	243	182	140
Densidad (20 °C) g·cm <sup>-3</sup>	2.466	2.698	5.905	7.29	11.85	16
Conductividad eléctrica Ω <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>	6.7 x 10 <sup>-5</sup>	3.77x10 <sup>7</sup>	3.88x10 <sup>6</sup>	1.195x10 <sup>7</sup>	5.5x10 <sup>6</sup>	
E <sup>0</sup> (M <sup>3+</sup> , M) V	-0.89	-1.68	-0.53	-0.34	+1.26*	
E <sup>0</sup> (M <sup>+</sup> , M) V			-0.79	-0.18	-0.336	0.6

Tabla 3. Datos estructurales

	B	Al	Ga	In	Tl
ICSD	94429	43492	43388	64794	44508
Sistema cristalino	romboédrico	cúbico	ortorrómbico	tetragonal	hexagonal
GE	<i>R-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Cmca</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
a Å	4.9179	4.0592(1)	4.523	3.251	3.455
b			7.661		
c	12.5805		4.524	4.945	5.519
V Å <sup>3</sup>	263.50	66.89	156.76	52.26	57.05
Z	3 (B <sub>12</sub> )	4	8	2	2
Dx g·cm <sup>-3</sup>	2.452	2.679	5.909	7.297	11.900
E-E pm	167–181	287	248–273	325	345–350

B. Describa un compuesto de uno de los elementos de este grupo que presente alguna aplicación.

Ex 4. Complete y comente la figura siguiente:

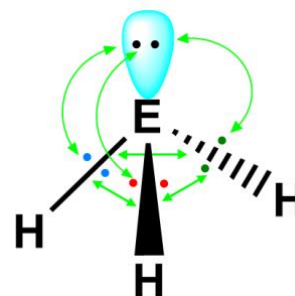
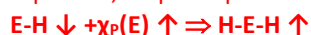




1. Racionalice la tendencia en el valor de los ángulos de enlace H-E-H de la serie de hidruros: NH<sub>3</sub> (107°); PH<sub>3</sub> (93.5°); AsH<sub>3</sub> (92°), SbH<sub>3</sub> (91.5°).

	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>	BiH <sub>3</sub>
	Ammonia (azane)	Phosphine (phosphane)	Arsine (arsane)	Stibine (stibane)	Bismuthane
$\chi_p(E)$	3.040	2.190	2.180	2,050	1.90
$\mu /D$	1.47	0.57	0.20	0.12	
E-H bond distance /pm	101.7	142.0	151.9	170.7	177.6
Angle H-E-H/°	107.8	93.5	91.8	91.7	90.5

Cuanto menor sea la distancia de enlace y mayor sea la electronegatividad de E, más cerca estarán entre sí los pares enlazantes de los enlaces E-H y por lo tanto mayor será su repulsión, lo que implica un mayor ángulo H-E-H.



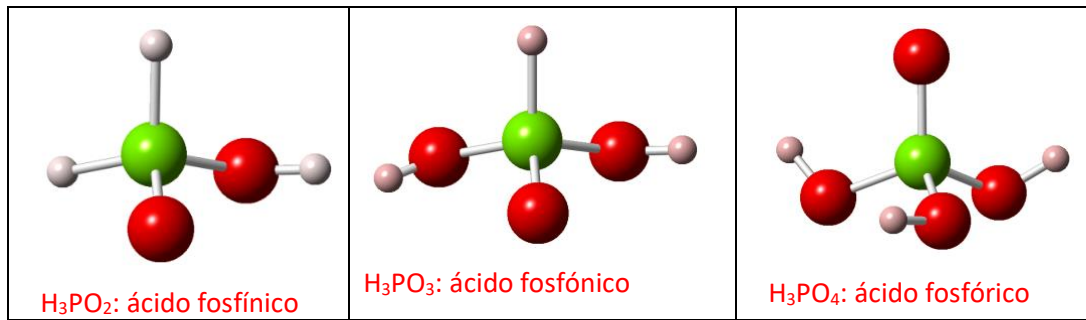
La hibridación s-p se vuelve menos eficiente para los elementos de los periodos 3-6 como resultado de sus funciones radiales cada vez más dispares, siendo esta la principal razón por la que el enlace se establece a través de los orbitales p no hibridados.

2. Identifique el elemento X en cada uno de los siguientes casos:

- a) P, As, Sb y Bi presentan varias formas alotrópicas cada uno, en cambio el nitrógeno está presente sólo en forma de N<sub>2</sub> molecular. Sus óxidos son bien conocidos:

	N <sub>2</sub> O	NO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Melting point / °C	-90.86	-163.6	-100.6		-11.2	
Boiling point / °C	-88.48	-151.8	d 3.5		21.15	
$\Delta H_f^\circ(298 K) / kJ mol^{-1}$	82.0	90.2	86.6	34.19	11.1	11.3 (g)-43.:
Dipole moment /D	0.166	0.15				

b) El fósforo es el elemento del grupo 15 que forma los oxoácidos  $H_3PO_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ):



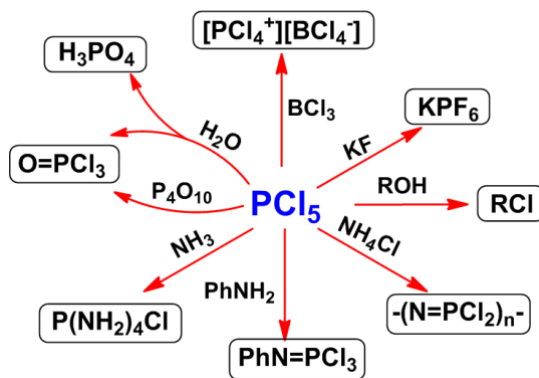
c) Un  $EX_3$  explosivo,  $EX_5$  no existe: el único elemento del G15 que no puede violar la regla del octeto es el nitrógeno y forma el triyoduro,  $NI_3$ , que es explosivo.

d) El hidruro más inestable de los elementos del grupo 15 es el de bismuto

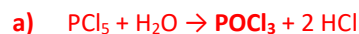
	$NH_3$	$PH_3$	$AsH_3$	$SbH_3$	$BiH_3$
Melting point /K	195.5	140	157	185	206
Boiling point /K	240	185.5	210.5	256	290
$\Delta H_{vap}(bp) / kJ mol^{-1}$	23.3	14.6	16.7	21.3	
$\Delta H_f^0(298 K) / kJ mol^{-1}$	-45.9	5.4	66.4	145.1	277

..

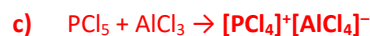
3. Escriba ecuaciones químicas ajustadas para las reacciones de los reactivos siguientes con  $PCl_5$  e indique la estructura de los productos: (a) agua (1:1); (b) agua en exceso; (c)  $AlCl_3$ ; (d)  $NH_4Cl$



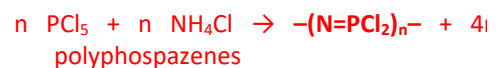
$PCl_5$  reacts violently with water to give  $HCl$  and but in equimolar amounts the reaction is moderated to give  $POCl_3$ , (phosphorus oxychloric



In hot water, hydrolysis proceeds completely to *ortho*-phosphoric acid



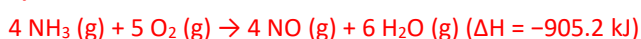
d) When heated with  $NH_4Cl$  the phosphonitrilic chlorides are obtained:



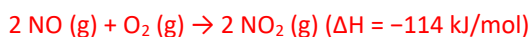
4. A partir de  $NH_3$  (g) y los reactivos que sean necesarios, dé las reacciones químicas y las condiciones de síntesis para preparar: (a)  $HNO_3$ , (b)  $NO_2^-$ , (c)  $NH_2OH$ , (d)  $N_3^-$ .

Commercial grade nitric acid solutions are usually between 52% and 68% nitric acid. Production of nitric acid is via the Ostwald process. In this process, anhydrous ammonia is oxidized to nitric oxide, in the presence of platinum or rhodium gauge catalyst at a high temperature of about 500K and a pressure of 9 bar.

a)  $HNO_3$



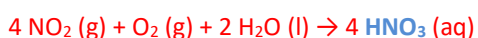
Nitric oxide is then reacted with oxygen in air to form nitrogen dioxide.



This is subsequently absorbed in water to form nitric acid and nitric oxide.

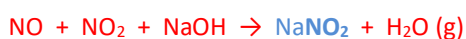
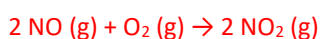


The nitric oxide is cycled back for reoxidation. Alternatively, if the last step is carried out in air:



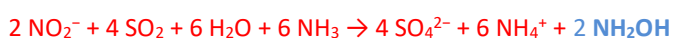
The aqueous  $\text{HNO}_3$  obtained can be concentrated by distillation up to about 68% by mass.

#### b) $\text{NO}_2^-$



#### c) $\text{NH}_2\text{OH}$

$\text{NH}_2\text{OH}$  can be produced via several routes. The main route is via **Raschig synthesis**: The net reaction is:



#### d) $\text{N}_3^-$ .

The principal source of the azide moiety is sodium azide. Sodium azide is made industrially by the reaction of  $\text{N}_2\text{O}$  with  $\text{NaNH}_2$ , in liquid ammonia as solvent.



5. When methylammonium chloride,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+\text{Cl}^-$ , is dissolved in heavy water,  $\text{D}_2\text{O}$ , only half of the hydrogen atoms in the compound are replaced by deuterium. Explain why this happens.

Only the hydrogen atoms attached to the ammonium unit are replaceable:



*Rainer, 15.68*

7. El ion  $\text{N}_3^-$  es isoelectrónico con el  $\text{CO}_2$ . Dar otras tres especies que también sean isoelectrónicas del ion aziduro. Describir su enlace en términos de la teoría de OM.

El ion  $\text{N}_3^-$  es isoelectrónico con el  $\text{CO}_2$ .

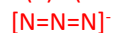


$$n_T = 3 \times 5 + 1(-) = 16 \text{ e}$$

$$n_D = 16 - 4 = 12$$

$$n_N = 6 \times 2 + 4 = 16$$

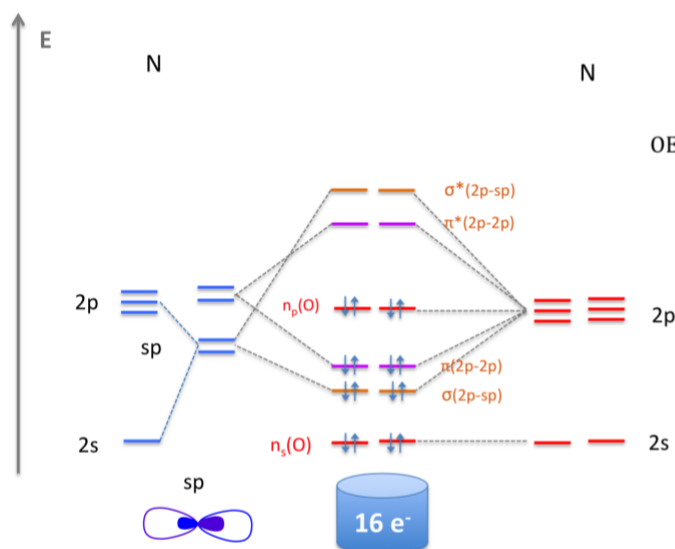
$$n(=) = (16 - 12) / 2 = 2$$



$$n_{\text{est}} = 2 \Rightarrow \text{hibridación: } sp \Rightarrow \text{molécula lineal}$$



### Formación de orbitales $\sigma$ y $\pi$



$$OE(A - B) = \frac{n^{\circ}e_{\text{enlazantes}} - n^{\circ}e_{\text{antier}}}{2}$$

$$n^{\circ} \text{ enlaces } A - B$$

Orden de enlace

$$OE(B-N) = [(8-0)/2]/2 = :$$

B	3	$\text{CBN}^{4+}$ , $\text{BN}_2^{3-}$
C	4	$\text{C}_3^{4+}$ , $\text{CN}_2^{2-}$ , $\text{NCO}^-$ , $\text{NCF}$ , $\text{CO}_2$
N	5	$\text{CNO}^-$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{NNO}$ , $\text{NO}_2^+$
O	6	
F	7	

	A-B-C	A-B (pm)	B-C (pm)	nombre	ejemplos
$\text{CBN}^{4+}$	C=B=N	142.3	136.5	ion carburonitruroborato	$\text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{CBN}$
$\text{BN}_2^{3-}$	N=B=N	130.2	130.2	ion dinitruroborato	$\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$
$\text{C}_3^{4+}$	C=C=C	133.2	133.2	ion aliluro	$\text{Mg}_2\text{C}_3$
$\text{CN}_2^{2-}$	N=C=N	123.2	123.2	ion carbodiimida	$\text{CuCN}_2$ , $\text{K}_2\text{CN}_2$
$\text{NCO}^-$	N=C=O	117.1	121.4	ion cianato, isocianato	$\text{AgNCO}$
$\text{CO}_2$	O=C=O	116.3	116.3	dióxido de carbono	$\text{CO}_2$
$\text{NCF}$	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{F}$	114.5	124.1	fluoruro de cianógeno	$\text{NCF}$
$\text{CNO}^-$	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$	115.4	125.9	ion fulminato	$\text{AgCNO}$
$\text{N}_3^-$	$\text{N}=\text{N}=\text{N}$	115.7	115.7	ion aziduro	$\text{NaN}_3$
$\text{NNO}$	$\text{N}\equiv\text{N}-\text{O}$	112.6	118.6	óxido nitroso	$\text{N}_2\text{O}$
$\text{NO}_2^+$	$\text{O}=\text{N}=\text{O}$	115.4	115.4	ion nitronio	$\text{N}_2\text{O}_5$ ; $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$

8. On warming, phosphorus pentachloride dissociates into phosphorus trichloride and dichlorine; however, phosphorus pentafluoride does not dissociate. Use bond energy arguments to explain the different behavior of the two pentahalides.

Assuming that the P-Cl bond has about the same energy in  $\text{PCl}_5$  and  $\text{PCl}_3$ , the dissociation energy is =  $412 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . For the decomposition of  $\text{PF}_5$ , the energy change will be =  $825 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Rainer, 15.57

10. Comente el ángulo de enlace O-N-O las siguientes especies: ion nitronio, dióxido de nitrógeno, ion nitrito.

	$n_T$	$N_D$	$N_N$	Tipo	GP	Geometría	O-N-O (°)	N-O (pm)
$[\text{O-N-O}]^-$	18	14	16	$\text{AB}_2\text{E}$	$\text{C}_{2v}$	Angular	117	125
$\text{O-N-O}$	17	13	17	$\text{AB}_2\text{E}$	$\text{C}_{2v}$	Angular	134	118
$[\text{O-N-O}]^+$	16	12	18	$\text{AB}_2$	$\text{D}_{\infty h}$	Lineal	180	108

$\text{NO}_2^-$		Molécula angular con un orbital no enlazante en el N central ocupado por 2 electrones. La repulsión que ejerce sobre los pares enlazantes N-O hace que el ángulo O-N-O sea menor de 120°.
$\text{NO}_2$		Molécula angular con un orbital no enlazante en el N central ocupado por 1 electrón, por lo que la repulsión con los pares enlazantes N-O será menor que la que existe entre estos.
$\text{NO}_2^+$		Molécula lineal, isoelectrónica con el $\text{CO}_2$ , N central no soporta ningún par solitario.

11. When gaseous phosphine is bubbled into liquid hydrogen chloride, a conducting solution is formed. The product reacts with boron trichloride to give another ionic compound. Suggest the identity of each product. Write a balanced equation for each reaction and identify each reactant as a Lewis acid or base.

$\text{PH}_4^+$  and  $\text{Cl}^-$ , then  $\text{BCl}_4^-$ .



LB + LA ( $\text{H}^+$ )  $\rightarrow$  adduct

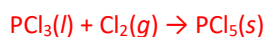
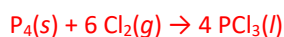
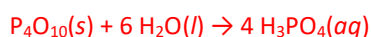
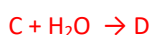
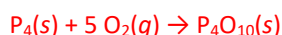
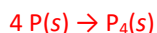


LB + LA ( $\text{BCl}_3$ )  $\rightarrow$  adduct

*Rainier, 15.43*

12. A red substance (A), when heated in the absence of air, vaporized and recondensed to give a yellow waxy substance (B). (A) did not react with air at room temperature, but (B) burned spontaneously to give clouds of a white solid (C). (C) dissolved exothermically in water to give a solution containing a triprotic acid (D). (B) reacted with a limited amount of chlorine to give a colorless fuming liquid (E), which in turn reacted further with chlorine to give a white solid (F). (F) gave a mixture of (D) and hydrochloric acid when treated with water. When water was added to (E), a diprotic acid (G) and hydrochloric acid were produced.

Identify substances (A) to (G) and write equations for all reactions.

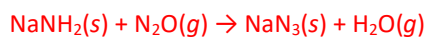
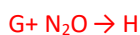
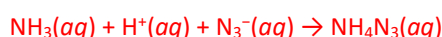
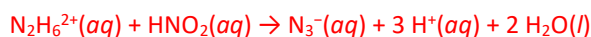
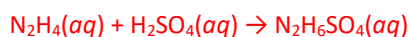
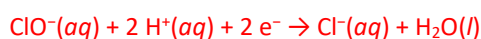
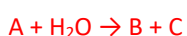
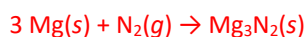
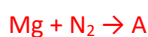


[A] Red phosphorus; [B] white phosphorus; [C] tetraphosphorus decaoxide; [D] phosphoric acid; [E] phosphorus trichloride; [F] phosphorus pentachloride; [G] phosphorous/phosphonic acid.

*Rainer, 15.61*

15. When magnesium metal is heated in nitrogen gas, a pale gray compound (A) is formed. Reaction of (A) with water gives a precipitate of (B) and a gas (C). Gas (C) reacts with hypochlorite ion to form a colorless liquid (D) of empirical formula  $\text{NH}_2$ . Liquid (D) reacts in a 1:1 ratio with sulfuric acid to produce the ionic compound (E) of empirical formula  $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ . An aqueous solution of (E) reacts with nitrous acid to give a solution that, after neutralization with ammonia, produces a salt (F), with empirical formula  $\text{NH}$ . The compound (F) contains one cation and one anion per formula unit. The gas (C) reacts with heated sodium metal to give a solid (G) and hydrogen gas. When the solid (G) is heated with dinitrogen oxide in a 1:1 mole ratio, a solid (H) and water are produced. The anion in (H) is the same as that in (F).

Identify substances (A) to (H).



[A] Magnesium nitride; [B] magnesium hydroxide; [C] ammonia; [D] hydrazine; [E] hydrazinium sulfate; [F] ammonium azide; [G] sodium amide; [H] sodium azide. (*Rainer, 15.62*)

16. A. ¿Por qué la reactividad del nitrógeno difiere de la del fósforo?

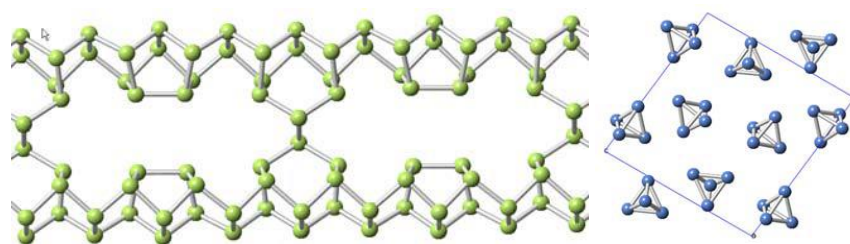
El  $\text{N}_2$  es un gas inerte ya que está formado por 2 átomos de N unidos por un enlace triple. Esto hace que se requiera una gran energía para romper dicho enlace ( $E_a$  muy altas). El fósforo está formado por tetraedros  $\text{P}_4$  que bien pueden estar aislados o formando cadenas complejas donde la conectividad del P es 3. Liberar 2 mol átomos de N cuesta  $946 \text{ kJ} \rightarrow 473 \text{ kJ/N}$ , liberar 4 mol de átomos P  $1254 \text{ kJ} \rightarrow 313 \text{ kJ/P}$

- B. El incremento en las dimensiones atómicas desde el As al Bi es pequeño comparado con el de N a P. Justifique su respuesta

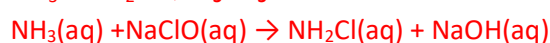
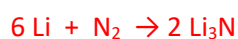
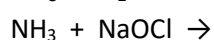
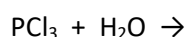
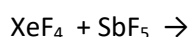
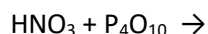
Contracción del bloque d, efecto de alternancia.

- C. ¿Por qué el fósforo rojo es menos reactivo que el fósforo blanco

El P rojo presenta una estructura de dobles cadenas, el P blanco son tetraedros  $\text{P}_4$  aislados con mayor reactividad



17. Completa las siguientes ecuaciones



18

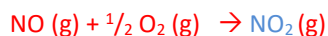
Ex 2013

Una sustancia **A** es un gas con una densidad de vapor de 8.5. Cuando se oxida a alta temperatura con un catalizador de platino da un gas incoloro **B**, el cual se vuelve rápidamente marrón en aire, formando un gas **C**. Los gases **B** y **C** condensan juntos para dar la sustancia **D**, que reacciona con agua para dar un ácido **E**. Cuando **E** se trata con una disolución acidificada de KI se desprende el gas **B**, pero cuando **E** se trata con una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se desprende un gas incoloro estable **F**. Este gas **F** no soporta la combustión, pero el magnesio continua ardiendo en él dando el compuesto **G**. Este compuesto es hidrolizado por el agua formando una disolución de la sustancia **A**, la cual vuelve amarillo el reactivo de Nessler. Identifique las sustancias **A** a **G** y escriba las reacciones implicadas.

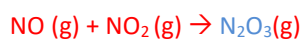
Como es un compuesto de grupo 15, un gas con peso molecular 17 es el amoníaco, (A:  $\text{NH}_3$ );



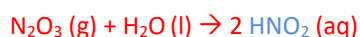
(B: **NO**) redox combinación



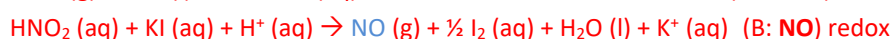
(C: **NO<sub>2</sub>**) redox combinación



(D: **N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**) redox combinación



(E: **HNO<sub>2</sub>**) no-redox comb.

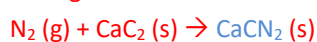


(B: **NO**) redox

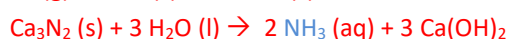


(F: **N<sub>2</sub>**) redox comproporción

El magnesio reacciona con nitrógeno para dar nitruro de magnesio



(G: **CaCN<sub>2</sub>**) redox combinación



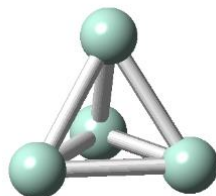
(A: **NH<sub>3</sub>**) no-redox metátesis

19

Ex.

A. ¿Por qué las moléculas de nitrógeno tienen la fórmula  $N_2$  y las de fósforo  $P_4$ ?

	E-E	E≡E
<b>N</b>	160	946
<b>P</b>	209	490



N y P tienen conectividad 3.

Una molécula  $P_4$  tiene una energía de enlace total de  $6 \times 209 = 1254$  kJ/mol (313/P); una molécula  $P_2$  tiene 490 kJ/mol (245/P). Una molécula  $N_4$  tendría  $160 \times 6 = 960$  kJ/mol (240/N) mientras que el  $P_2$  tiene  $946/2 = 473$ /P.

B. Los compuestos de N(V) y Bi(V) son oxidantes más energéticos que los estados de oxidación +5 de los elementos intermedios. Explicar.

El nitrógeno es un elemento de 2º periodo muy electronegativo, por lo tanto el estado de oxidación +5 sólo lo alcanzará si se combina con elementos más electronegativos que él, es decir O y F. Esto supone aplicar condiciones oxidantes energéticas. Así, el ión  $NVO_3^-$  resultará ser una especie oxidante.

El bismuto pertenece al conjunto de elementos del bloque p de 6º periodo, todos estos elementos vienen afectados por los efectos relativistas, "efecto del par inerte", los electrones 6s tienen potenciales de ionización muy elevados y por lo tanto se necesitan condiciones oxidantes fuertes para arrancarlos, convirtiendo así a los compuestos de Bi(V) en especies oxidantes.

C. En fase sólida, el  $PCl_5$  forma  $(PCl_4)^+(PCl_6)^-$ . Sin embargo, el  $PBr_5$  forma  $(PBr_4)^+Br^-$ . Sugiera alguna razón por la que el compuesto de bromo tiene diferente estructura.

Steric hindrance by bromine around P center. (Rainer, 15.31)

"For more than 40 years I have selected my collaborators on the basis of their intelligence and their character and not on the basis of their grandmothers, and I am not willing to change this method which I have found so good." (Haber, Nobel Prize 1918)



1. ¿Cómo se espera que sean los puntos de ebullición de los derivados orgánicos  $\text{Me}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) en comparación con los correspondiente hidruros,  $\text{H}_2\text{E}$ ?

Compuesto	p.f. (°C)	p.e. (°C)	$\mu$ (D)	PM	F. Intermol
$\text{Me}_2\text{O}$	-141.5	-24.0	1.30	46.07	dipolo-dipolo
$\text{H}_2\text{O}$	0.0	100.0	1.85	18.02	EH
$\text{Me}_2\text{S}$	-98.4	37.3		62.13	dipolo-dipolo
$\text{H}_2\text{S}$	-85.5	-60.7	0.97	34.08	dipolo-dipolo
$\text{Me}_2\text{Se}$	-87.2	57		109.03	dipolo-dipolo
$\text{H}_2\text{Se}$	-65.7	-41.3	0.62	80.98	dipolo-dipolo
$\text{Me}_2\text{Te}$	-10	82	0.2	157.67	dipolo-dipolo
$\text{H}_2\text{Te}$	-49	-2		129.62	dipolo-dipolo

Los puntos de fusión y ebullición de estos compuestos están de acuerdo con lo que se espera para moléculas polares que no pueden formar enlaces de hidrógeno fuertes y que sus pf y pe dependen de su peso molecular (a mayor PM mayor polarizabilidad y mayor pf).

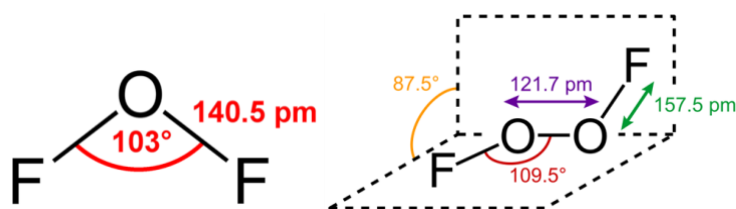
En comparación con los correspondientes compuestos  $\text{H}_2\text{E}$ , sus pf y pe son mayores, excepto en el agua, ya que es la una sustancia que forma enlaces de hidrógeno fuertes.

2. Identifique el elemento X del grupo 16 en cada uno de los siguientes casos:

a) X tiene un estado de oxidación máximo de +2.

La configuración electrónica de los elementos del G16 es  $ns^2np^4$ , lo que significa que sus estados de oxidación varían entre -2 y +6. Los elementos más electronegativos no suelen adoptar estados de oxidación positivos excepto cuando se combinan con otros más electronegativos.

En este caso el único elemento del grupo G16 que no alcanza el estado de oxidación +6 es el **oxígeno**, que es el segundo elemento más electronegativo, después del flúor. Es precisamente en sus combinaciones con este elemento con el que adopta estados de oxidación positivos:  $\text{OF}_2$  (+2) y  $\text{O}_2\text{F}_2$  (+1).



b) Los oxoácidos y oxoaniones de X tienen un átomo X hexacoordinado

A medida que se desciende en el grupo el tamaño de los elementos aumenta y normalmente también lo hace su número de coordinación. En este caso en sus oxoácidos y oxoaniones el telurio suelen presentar un número de coordinación 6. Por lo tanto es el telurio que forma el ácido  $\text{Te}(\text{OH})_6$ .

c) Los óxidos  $\text{XO}_2$  y  $\text{XO}_3$  son ambos poliméricos a temperatura ambiente

son los óxidos de telurio:  $\text{TeO}_2$  presenta una estructura 2D y  $\text{TeO}_3$  una 3D

	TeO <sub>2</sub>	TeO <sub>3</sub>
	3D	3D (FeO <sub>3</sub> )
E-coordination	VOC-4	OC-6
E-O distance / pm	187.7 - 264.0	191.8
O-E-O angle/ °	78.0-167.9	89-91

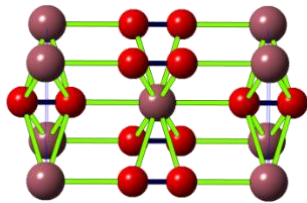
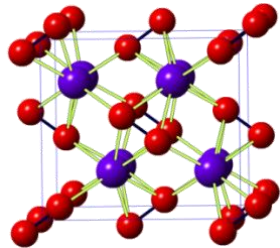
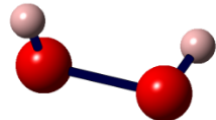
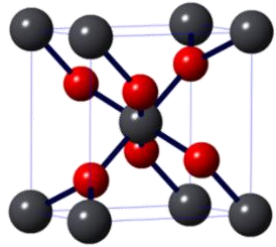
d) El elemento forma un catión O<sub>2</sub><sup>+</sup>

La molécula de **dioxígeno** se puede ionizar.: Neil Bartlett while experimenting with fluorine and platinum, he had accidentally produced a deep-red solid whose exact chemical composition remained a mystery. With the assistance of his graduate student Derek Lohmann, he vigorously pursued the identity of the red solid. After much research, they eventually found that the known gaseous fluoride, platinum hexafluoride (PtF<sub>6</sub>), was able to oxidize oxygen and produce the red solid, which he and Lohmann had identified as O<sub>2</sub><sup>+</sup>PtF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

e) Todos los isótopos de X son radiactivos

Los únicos elementos radiactivos del grupo 16 son **polonio** y **livermorio**

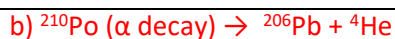
3. ¿Cuáles de los siguientes compuestos contiene el ion peróxido: BaO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>?

BaO <sub>2</sub>	compuesto iónico formado por los iones: Ba <sup>2+</sup> y O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (peróxido). [B:O-6; 4η <sup>2</sup> , 2η <sup>1</sup> ]	
K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	compuesto iónico formado por los iones K <sup>+</sup> y O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (peróxido)[K:T-4; 2η <sup>2</sup> , 2η <sup>1</sup> ]	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	molécula covalente discreta, GP: C <sub>2</sub>	
PbO <sub>2</sub>	Óxido tridimensional formado por los iones Pb <sup>2+</sup> y O <sup>2-</sup> . [Pb: OC-6]	

4. Escriba a) la reacción de formación de polonio-210 a partir de bismuto-209; b) la de descomposición del polonio-210.

a) Po is obtained when <sup>209</sup>Bi is bombarded by neutrons to give <sup>210</sup>Bi, the parent of polonium:



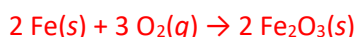


<http://www.nucleonica.net/polonium210.aspx>

The element polonium was first discovered by Mme. Curie in 1898 while seeking the cause of radioactivity of pitchblende (uranium ore). The element is named after Poland, Mme Curie's native country. There are now 35 known radioactive isotopes of the element polonium – there are no stable isotopes. Polonium-210 (Po-210) is a naturally occurring radioactive material. Although it decays to stable lead-206, it is constantly being produced in nature from the decay of uranium-238 – the main component of uranium in the earth. Due to this “equilibrium”, the concentration of Po-210 in nature is approximately 75  $\mu\text{g}$  of Po-210 for every ton of uranium-238.

5. Write balanced chemical equations for the following chemical reactions:

a) finely divided iron with dioxygen



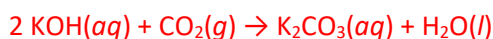
b) solid barium sulfide with trioxygen



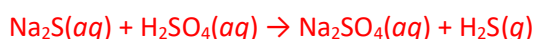
c) solid barium dioxide (2-) and water



d) potassium hydroxide solution with carbon dioxide



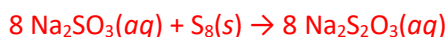
e) sodium sulfide solution with dilute sulfuric acid



f) sodium sulfite solution and sulfuric acid



g) sodium sulfite solution with *cyclo*-octasulfur



6. Establezca si los siguientes óxidos son ácidos, básicos, neutros o anfóteros:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ .

	Grupo	Periodo	Propiedades	Especie en agua
$\text{CO}_2$	14	2	ácido débil	$\text{HCO}_3^-$
$\text{P}_2\text{O}_5$	15	3	ácido moderadamente fuerte	$\text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{SO}_3$	15	3	ácido fuerte	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{MgO}$	2	3	base fuerte	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
$\text{Tl}_2\text{O}$	13	6	base fuerte	$\text{TlOH}$
$\text{CO}$	14	2	no ácido no base	$\text{CO}$

7. La entalpía de la conversión de  $S_8$  (g) en  $4 S_2$  (g) es de 401 kJ y la energía de enlace promedio en la molécula  $S_8$  es de  $210.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calcule la energía de enlace (E) de la molécula  $S_2$ . ¿Es este valor consistente con que la forma alotrópica del azufre a TA sea el  $S_8$ ?

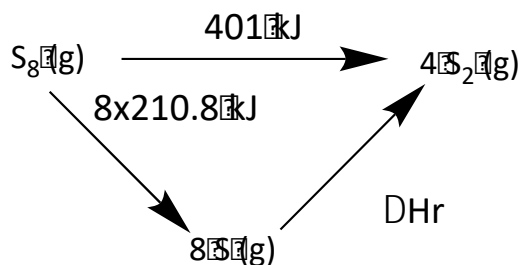
$$\Delta_r H (S_8 \rightarrow 4S_2) = \Delta_r H (S_8 \rightarrow 8 S) + \Delta_r H (8 S \rightarrow 4 S_2)$$

$$\Delta_r H (S_8 \rightarrow 4S_2) = 8 \cdot BE (S-S) + 4 \cdot BE (S=S) = 8 \cdot 210.8 + 4 \cdot BE (S=S) = 401 \text{ kJ}$$

$$4 \cdot BE (S=S) = 401 - 8 \cdot 210.8 = 1285.4 \text{ kJ}$$

$$BE(S=S) = 1285.4/4 = \mathbf{321.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Este valor es menos del doble de un enlace sencillo S-S en el  $S_8$ ; así que un enlace doble S=S es menos estable que dos enlaces sencillos en el  $S_8$ , y por lo tanto el alótropo  $S_8$  es la forma más estable a TA.



8. Comentar los siguientes valores de momento dipolar (D) en fase gaseosa:  $SeF_6$  (0);  $SeF_4$  (1.78);  $SF_4$  (0.64);  $SCl_2$  (0.36);  $SOCl_2$  (1.45);  $SO_2Cl_2$  (1.81).

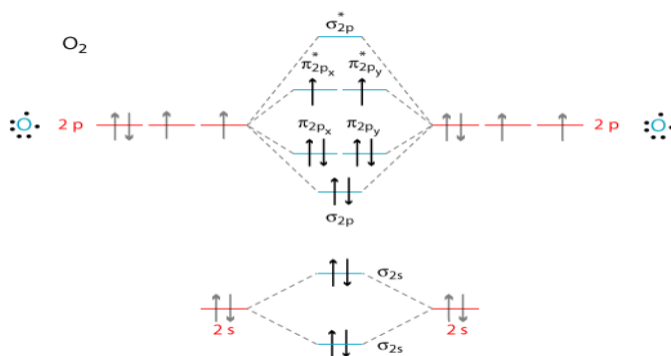
	$\mu$ (D)	geometría	PM	$T_{FUS}$ (°C)	$T_{BOIL}$ (°C)		E-X (pm)	X-E-X (°)
<b>SeF<sub>6</sub></b>	0	AB <sub>6</sub> OC-6 O <sub>h</sub>	192.95	-34	-46 (sub)			
<b>SeF<sub>4</sub></b>	1.78	AB <sub>4</sub> E SS-4 C <sub>2v</sub>	154.95	-9.5	101.6		167 eq 180 ax	96.9 eq 169.3 ax
<b>SF<sub>4</sub></b>	0.64	AB <sub>4</sub> E SS-4 C <sub>2v</sub>	108.07	-121	-38		155 eq 164 ax	
<b>SCl<sub>2</sub></b>	0.36	AB <sub>2</sub> E <sub>2</sub> A-2 C <sub>2v</sub>	102.97	-121	59			
<b>SOCl<sub>2</sub></b>	1.45	AB <sub>2</sub> B'E TPY-3 C <sub>s</sub>	118.97	-104.5	74.6			
<b>SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	1.81	AB <sub>2</sub> B' <sub>2</sub> T-4 C <sub>2v</sub>	134.96	-54.1	69.4			

$SeF_4$ ,  $SF_4$ : La primera posee un mayor momento dipolar porque las distancias E-F son mayores y el Se posee un par solitario más voluminoso que el S por lo que el ángulo F-Se-F axial sea menor que en el caso del  $SF_4$ , con lo que los momentos dipolares de enlace Se-F axiales contribuirán más a momento total. Todo ello teniendo en cuenta que S y Se tienen una electronegatividad Pauling muy similar.

En el caso del grupo de moléculas  $SCl_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$  se van sustituyendo los 2 pares solitarios del azufre por átomos de oxígeno muy electronegativos que contribuyen a incrementar el momento dipolar en su dirección.

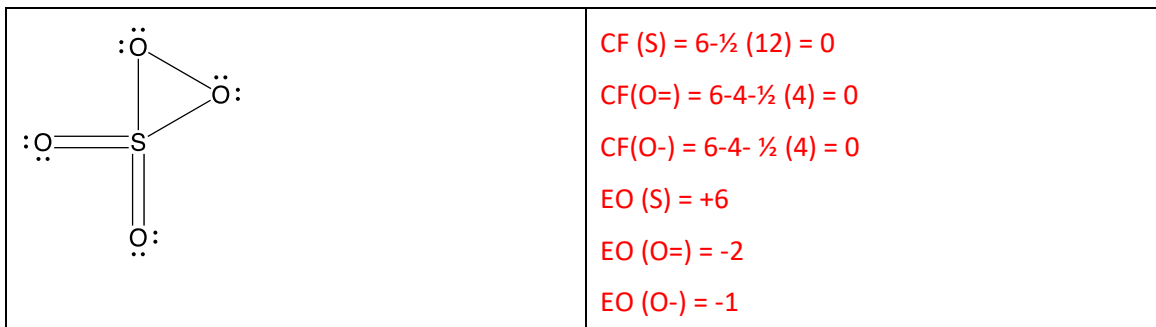
9. A. Las entalpías de vaporización (en el punto de ebullición) de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  son 40.6, 18.7, 19.7, 19.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente. Explicar la tendencia de estos valores.
- B. What would happen on this planet if hydrogen bonding ceased to exist between water molecules?
- A. La entalpía de vaporización una sustancia es la energía necesaria para pasar de líquido a gas un mol de dicha sustancia. El fenómeno físicamente consiste en romper las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas en el líquido y liberarlas en fase gas como especies individuales. Por lo tanto, el valor la entalpía de vaporización estará relacionado con la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que actúan en estado líquido. En el caso de los compuestos que nos ocupan, las fuerzas intermoleculares son interacciones dipolo-dipolo, excepto en el caso del agua que también presenta enlaces de hidrógeno fuertes. Por eso su entalpía de vaporización es tan elevada en comparación con el resto del grupo.
- B The most apparent difference would be the vaporization of the waters in the seas, lakes, and rivers, as non-hydrogen bonded water would be expected to have a boiling point of about  $-90^\circ\text{C}$ .

10. Las distancias de enlace en  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$  y  $\text{O}_2^{2-}$  son 121, 112 y 149 pm, respectivamente. Describa el enlace en estas especies en términos de la teoría de OM y use esta para explicar las diferencias en las longitudes de enlace.



	Configuración electrónica	O-O (pm)	Orden de enlace
$\text{O}_2$	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\sigma_{2p}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^2$	121	2
$\text{O}_2^+$	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\sigma_{2p}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^1$	112	2.5
$\text{O}_2^{2-}$	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\sigma_{2p}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4$	149	1

11. The unstable molecule  $\text{SO}_4$  contains a three-membered ring of the sulfur atom and two oxygen atoms. The other two oxygen atoms are doubly bonded to the sulfur atom. Draw an electron-dot formula for the compound. Then derive the oxidation states of each atom in this molecule and show that no abnormal oxidation states are involved.



#### FORMAL CHARGE "RULES"

Here are some rules for determining the Formal Charge on each atom in a molecule or polyatomic ion:

1. Electrons within a Lone Pair on an atom are assigned exclusively to that atom.
2. Half of the electrons in each bond around an atom are assigned to that atom.
3. The Formal Charges on all atoms in a molecule must sum to zero; for a polyatomic ion the Formal Charges must sum to the charge on the ion (which may be positive or negative).

#### OXIDATION NUMBERS

We have also discussed electronegativity, which gives rise to polarity in bonds and molecules. Thus, sometimes it is helpful for us to define another somewhat artificial device - invented by chemists, not by molecules - which enables us to keep track of electrons in complicated reactions where electrons rearrange into new bonds.

We can obtain oxidation numbers by arbitrarily assigning the electrons of each covalent bond to the **more electronegative atom in the bond**.

12. Suggest an explanation why sulfur hexafluoride sublimates at  $264^\circ\text{C}$  while sulfur tetrafluoride boils at  $238^\circ\text{C}$ .

Sulfur tetrafluoride is polar and thus possesses dipole-dipole attractions between neighboring molecules. Sulfur hexafluoride is nonpolar and possesses only dispersion (London) forces

13. Identify each of the following reactants, writing balanced chemical equations for each reaction.

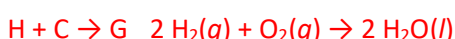
- a) A metal (A) reacts with water to give a colorless solution of compound (B) and a colorless gas (C). Common dilute diprotic acid (D) is added to (B), forming a dense white precipitate (E).

[A] Barium; [B] barium hydroxide; [C] dihydrogen; [D] sulfuric acid; [E] barium sulfate.



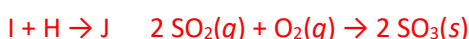
- b) A solution of (F) slowly decomposes to give a liquid (G) and a colorless gas (H). Gas (H) reacts with colorless gas (C) to give liquid (G).


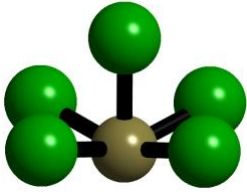

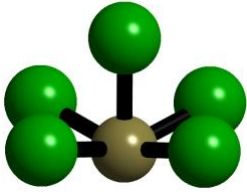

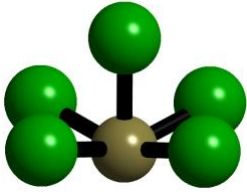
[F] Hydrogen peroxide; [G] water; [H] dioxygen.



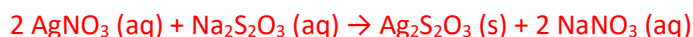
- c) Under certain conditions, colorless acidic gas (I) will react with gas (H) to give a white solid (J). Addition of (G) to (J) gives a solution of acid (D).

[I] Sulfur dioxide; [J] sulfur trioxide.

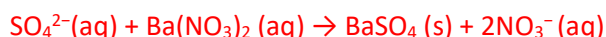


	<p><math>G + J \rightarrow D \quad SO_3(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)</math></p> <p>d) (A) burns in excess gas (H) to give compound (K). Compound (K) dissolves in water to produce a solution of (B) and (F).</p> <p>[K] Barium dioxide(2-).</p> <p><math>A + H \rightarrow K \quad Ba(s) + O_2(g) \rightarrow BaO_2(s)</math></p> <p><math>K + H_2O \rightarrow B + F \quad BaO_2(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)_2(aq) + H_2O_2(aq)</math></p>				
14.	<p>A gas (A) was bubbled into a solution of a common monovalent hydroxide (B) to give a solution of the salt (C). The cation of (B) gives a precipitate with the tetraphenylborate ion. Heating yellow solid (D) with a solution of (C) and evaporating the water gives crystals containing anion (E). Addition of iodine to a solution of anion (E) gives iodide ion and a solution of anion (F). Addition of hydrogen ion to a solution of anion (E) initially produces acid (G), which decomposes to form solid (D) and gas (A). Identify (A) through (G), writing balanced equations for each step.</p> <p>[A] Sulfur dioxide; [B] potassium hydroxide; [C] potassium sulfite; [D] sulfur; [E] thiosulfate ion; [F] tetrathionate ion; [G] thiosulfuric acid.</p> <p><math>A + B \rightarrow C \quad SO_2(g) + 2 KOH(aq) \rightarrow K_2SO_3(aq)</math></p> <p><math>M(B) + [B(C_6H_5)_4]^- \rightarrow M[B(C_6H_5)_4] \quad K^+(aq) + [B(C_6H_5)_4]^- (aq) \rightarrow K[B(C_6H_5)_4](s)</math></p> <p><math>C + D \rightarrow E \quad K_2SO_3(aq) + S(s) \rightarrow K_2S_2O_3(aq)</math></p> <p><math>E + I_2 \rightarrow F \quad 2 S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2 I^-(aq)</math></p> <p><math>E + H^+ \rightarrow G \quad S_2O_3^{2-}(aq) + 2 H^+(aq) \rightarrow H_2S_2O_3(aq)</math></p> <p><math>G \rightarrow D + A + H_2O \quad H_2S_2O_3(aq) \rightarrow H_2O(l) + S(s) + SO_2(g)</math></p>				
15.	<p>Discutir la interpretación de cada una de las siguientes observaciones:</p> <p>(a) Cuando Cu metal se calienta en <math>H_2SO_4</math> (conc), además de formarse <math>CuSO_4</math> y <math>SO_2</math>, también se obtienen pequeñas cantidades de <math>CuS</math>.</p> <p><math>Cu + 2 H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + 2 H_2O + SO_4^{2-} + Cu^{2+}</math></p> <p><math>Cu + SO_2 + 2 H^+ \rightarrow CuS + H_2O</math></p> <p>(b) El anión <math>[TeF_5]^-</math> pertenece al grupo puntual de simetría <math>C_{4v}</math>, y presenta un valor del ángulo de enlace <math>F_{ap}-Te-F_{ba} = 80^\circ</math>.</p> <p><math>N_T = 6+7 \times 5+1 = 42 \rightarrow N_D = 42-10 = 32 \rightarrow N_N = 30</math></p> <p>Molécula: <math>AB_5E \rightarrow</math> Disposición octaédrica de los pares <math>\rightarrow</math> Molécula con Grupo puntual: <math>C_{4v}</math>. El ángulo es menor de <math>90^\circ</math> porque el par solitario repele más los cuatro pares enlazantes basales que el par enlazante <math>Te-F_{ap}</math>.</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> <td> <p>Te1- F1 = 1.8990 Å (ap)</p> <p>Te1-F2 = 1.9812 Å (ba)</p> <p>Te1- F3 = 1.9392 Å (8ba)</p> </td> <td> <p>F1- Te1-F3 79.456°</p> <p>F1- Te1- F2 77.949°</p> <p>F1- Te1- F2 77.949°</p> <p>F1- Te1- F3 79.456°</p> </td> </tr> </tbody> </table>			<p>Te1- F1 = 1.8990 Å (ap)</p> <p>Te1-F2 = 1.9812 Å (ba)</p> <p>Te1- F3 = 1.9392 Å (8ba)</p>	<p>F1- Te1-F3 79.456°</p> <p>F1- Te1- F2 77.949°</p> <p>F1- Te1- F2 77.949°</p> <p>F1- Te1- F3 79.456°</p>
		<p>Te1- F1 = 1.8990 Å (ap)</p> <p>Te1-F2 = 1.9812 Å (ba)</p> <p>Te1- F3 = 1.9392 Å (8ba)</p>	<p>F1- Te1-F3 79.456°</p> <p>F1- Te1- F2 77.949°</p> <p>F1- Te1- F2 77.949°</p> <p>F1- Te1- F3 79.456°</p>		

(c) El nitrato de plata da un precipitado blanco cuando se añade a una disolución acuosa de tiosulfato de sodio, el precipitado se disuelve en un exceso de anión  $[S_2O_3]^{2-}$ . Si el precipitado se calienta con agua se vuelve negro y el líquido sobrenadante da un precipitado blanco cuando se añade una disolución acidificada de  $Ba(NO_3)_2$ .



El precipitado es de tiosulfato de plata que se redissuelve en exceso de tiosulfato por formación de un anión complejo

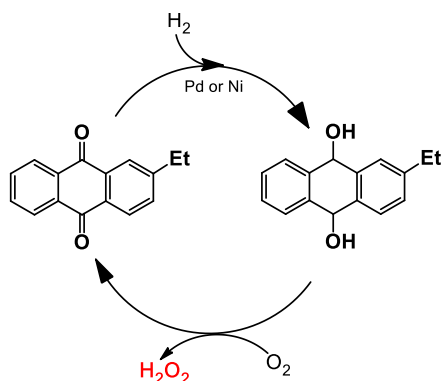
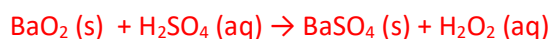


16

Ex. 1

Describe un método de obtención del peróxido de hidrógeno. Dibuje y explique la estructura del  $H_2O_2$  en fase gaseosa. Escriba ecuaciones ajustadas para la reacción de  $H_2O_2$  con:

A catalytic cycle is used in the industrial manufacture of **hydrogen peroxide**:  $O_2$  is converted to  $H_2O_2$  during the oxidation of the organic alkyl-anthraquinol. The organic product is reduced by  $H_2$  in a Pd- or Ni-catalysed reaction.



a) una disolución ácida (HCl) de  $KMnO_4$



b)  $HI (aq)$



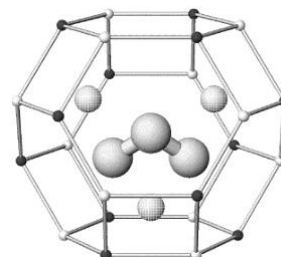
c) una disolución alcalina de  $Cl_2$



17.

Ex. 2

Azul ultramar, azul ultramarino (Ultramarine) es el nombre dado a los pigmentos utilizados para obtener el color del mismo nombre, presenta una estructura basada en la de la sodalita con iones sodio y aniones a base de azufre ocupando las cavidades, tiene la fórmula  $Na_x[Al_6Si_6O_{24}]_2(S_3)_2$  donde el azufre está como ion trisulfide,  $S_3^-$ . Determine el valor de x y explique su color.



Tarling et al., *Acta Cryst.* (1988). B44, 128-135





	<p>O: <math>24 \times 2 \times (-2) = -96</math>; <math>S_3^-: 2 \times (-1) = -2</math>  Na: <math>48 + 36 - 96 - 2 = -14 \rightarrow x = 14</math></p> <p>The radical anion <math>S_3^-</math> has an intense blue colour. The ion is also called thiozonide, by analogy with the ozonide anion, <math>O_3^-</math>. The gemstone lapis lazuli and the mineral lazurite (from which the pigment ultramarine is derived) contain <math>S_3^-</math>. International Klein Blue, developed by Yves Klein, also contains the <math>S_3^-</math> radical anion. This is valence isoelectronic with the ozonide ion. T. Chivers, I. Drummond, <i>Inorg. Chem.</i>, 1972, 11, 2525.</p> <p>The spectrum of the colour shows a strong absorption band at 610–620 nm or 2.07 eV. The blue colour is due to the <math>C^2A_2</math> transition to the <math>X^2B_1</math> electronic state in the ion.</p> <p>The intense blue color is due to the presence of the <math>S_3^-</math> radical anion in the crystal.[11] An electronic excitation of one electron from the highest doubly filled molecular orbital (No. 24) into the lowest singly occupied orbital (No. 25)[12] results in a very intense absorption line at <math>\lambda_{max} \sim 617</math> nm</p>
18.	<p>Cuando se bombardea con núcleos de <math>^{48}\text{Ca}</math> un blanco de <math>^{248}\text{Cm}</math> se forma <math>^{292}\text{Lv}</math> este sufre una cadena de desintegraciones alfa hasta llegar al isótopo darmstatio-280, que se desintegra mediante un proceso de autofisión.</p> <p>Escriba todas las ecuaciones de la cadena de desintegración e identifique los isótopos que se forman.</p> <p>Este experimento se llevo a cabo según el procedimiento descrito por Oganessian y col.:</p> <p><i>A beam of <math>^{48}\text{Ca}^{5+}</math> ions was delivered by the U400 cyclotron at FLNR, JINR, operated with the ECR-4M ion source. The average beam intensity at the target was <math>0.7 \mu\text{A}</math> at the consumption rate of the <math>^{48}\text{Ca}</math> material of <math>0.3 \text{ mg h}^{-1}</math>. The <math>32\text{-cm}^2</math> rotating target consisted of the enriched isotope <math>^{248}\text{Cm}</math> (96.3%) in the form of <math>\text{CmO}_2</math> deposited onto <math>1.5\text{-}\mu\text{m}</math> Ti foils to a thickness of <math>0.32 \text{ mg cm}^{-2}</math>.</i></p> <p><i>We chose the bombarding energy for <math>^{48}\text{Ca}</math> ions of 240 MeV in the middle of the target. With the 1.5-MeV beam energy resolution, variation of the beam energy during irradiation (<math>\pm 0.9 \text{ MeV}</math>), and energy losses in the target (2.8 MeV), we expected the resulting compound nucleus <math>^{296}116</math> to have an excitation energy between 30.4 MeV and 35.8 MeV. Thus, the compound nuclei should deexcite most probably by the evaporation of three or four neutrons and <math>\gamma</math> rays which would result in the production of isotopes of element 116 with neutron numbers <math>N = 176</math> and 177. Alpha decays of the nuclides <math>^{292,293}116</math> lead to the known isotopes of element 114 which were produced in our recent experiments via the reactions <math>^{244}\text{Pu} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{288,289}114 + 3 - 4 n</math>. Their chains of sequential decays should be observed, following <math>\alpha</math>-particle emission from the parent nuclei with <math>Z = 116</math>.</i></p> <p>"Observation of the decay of <math>^{292}116</math>". <i>Physical Review</i> 2000. C. 63(1): 011301.  doi:10.1103/PhysRevC.63.011301</p>

1

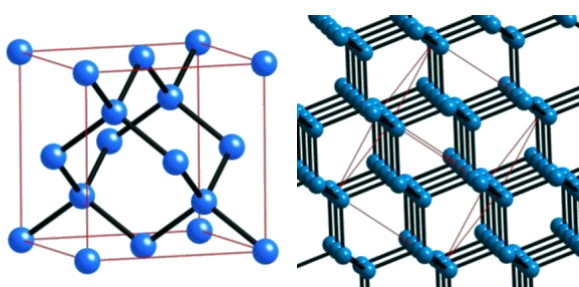
A) Los puntos de fusión del diamante y grafito son superiores a 3550 °C, pero el C<sub>60</sub> sublima entre 450 y 500 °C. Explique esta observación.

B) Explain why the boiling point of SnCl<sub>2</sub> is 652 °C but that of SnCl<sub>4</sub> is 114 °C.

A) Las dos formas alotrópicas del carbono que presentan estructuras infinitas son el diamante y el grafito, y por lo tanto habrá que romper enlace covalentes C-C para evaporar dichas sustancias.

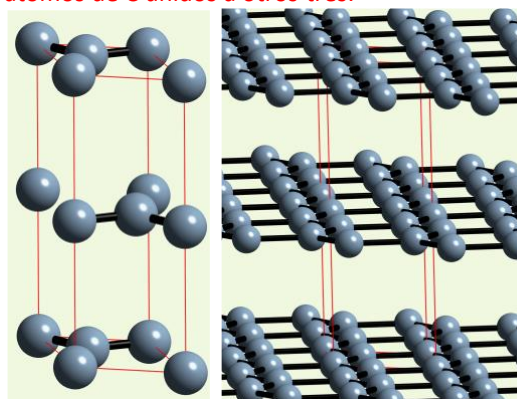
**Diamante**

Estructura 3D,  
C tetraédricamente coordinado a otros cuatro.

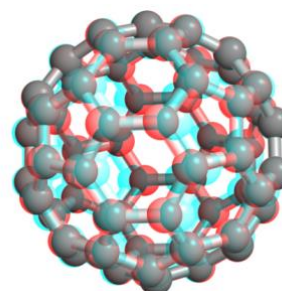


**Grafito**

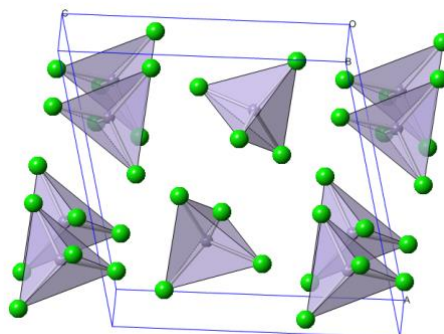
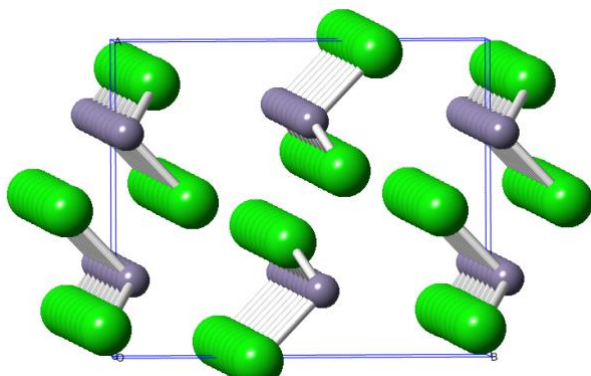
Estructura 2D, capas hexagonales formadas por átomos de C unidos a otros tres.



El C<sub>60</sub> es una molécula discreta, las uniones que es necesario romper para vaporizar la sustancias son fuerzas de Van der Waals.



B) El SnCl<sub>2</sub> presenta una estructura 1D, cadenas, (tipo PbCl<sub>2</sub>), donde Sn<sup>2+</sup> adopta una coordinación SPY-4. La estructura cristalina del compuesto SnCl<sub>4</sub> está constituida por moléculas discretas (SnCl<sub>4</sub>) donde el Sn<sup>4+</sup> está tetraédricamente coordinado a 4 Cl (T-4).



2

Identifique el elemento X en cada uno de los siguientes casos:

- a) El óxido  $XO_2$  tiene un elevado punto de fusión, y es muy abundante en la Naturaleza.  
 b) X forma 3 óxidos:  $XO$ ,  $XO_2$ ,  $X_3O_2$ .  
 c) X forma compuestos principalmente en estado de oxidación +2, aunque existen algunos compuestos con estado de oxidación +4.  
 d) X presenta varias formas alotrópicas, incluido una molecular.

- a) El **silicio** es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre y junto con el oxígeno, el más abundante, forma un gran número de compuestos, sílice, silicatos, etc.,  
 El cuarzo,  $SiO_2$ , es un óxido con un elevado punto de fusión.

	Abund. corteza (ppm)	Prod. anual (Tm)
C	200	8 600 000 000
Si	282 000	7 290 000
Ge	1.5	118
Sn	2.3	277 000
Pb	14	4 400 000

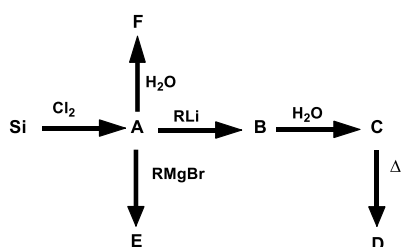
- b) El único elemento que forma óxidos con la siguiente estequiometría es el **carbono**:

	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Melting point /K	-205	-57	-112
Boiling point /K	-191	(sub) -79	6.7
$\Delta_f H^\circ(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-110.5	-393.5	+97.8
$D(\text{C-O}) / \text{kJ mol}^{-1}$	1075	806	
C-O bond distance /pm	112.8	116.0	114.4-114.8
C-C bond distance /pm			128
Dipole moment /D	0.11	0	0

- c) Los elementos pesados del bloque p se ven afectados por los efectos relativistas, que hace que en sus compuestos más estables presenten un estado de oxidación 2 unidades menos que el resto de los elementos del grupo. Por lo tanto X es el **plomo**.  
 d) El elemento que presenta varias formas alotrópicas es el carbono:  
 Diamond, Graphite, Lonsdaleite, fullerenes ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , ...,  $C_{540}$ ), carbon nanotubes (SWNT, MWNT)

3

Identifique los compuestos A-F:

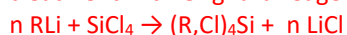


#### Compound A

In the laboratory,  $SiCl_4$  can be prepared by treating silicon with chlorine, it was first prepared by Berzelius in 1823:  
 $Si + 2 Cl_2 \rightarrow SiCl_4$

#### Compounds B

Silicon tetrachloride is a classic electrophile in its reactivity, it forms a variety of organosilicon compounds upon treatment with Grignard reagents and organolithium compounds:



#### Compounds C



	<p><math>\text{RSiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSi(OH)}_3 + 3 \text{HCl}</math></p> <p><b>Compounds D</b> La deshidratación de los organosilanos produce especies poliméricas:  <math>\text{R}_3\text{Si-OH} \rightarrow \text{-R}_3\text{Si-O-}</math> terminal group  <math>\text{R}_2\text{Si(OH)}_2 \rightarrow \text{-O-SiR}_2\text{-O-}</math> chain forming group  <math>\text{RSi(OH)}_3 \rightarrow \text{-RSi(O-)}_3</math> branching and bridging group</p> <p><b>Compounds E</b> Silicon tetrachloride forms a variety of organosilicon compounds upon treatment with Grignard reagents and organolithium compounds:  <math>\text{SiCl}_4 + \text{RMgBr} \rightarrow (\text{R,Cl})_4\text{Si} + n \text{MgX}_2</math></p> <p><b>Compounds F</b> Silicon tetrachloride reacts readily with water:  <math>\text{SiCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)}_4 + 4 \text{HCl}</math></p>
4	<p>Write complete, balanced equations for the processes indicated.</p> <p>a) The combustion of silane  b) The preparation of <math>\text{PbO}_2</math>  c) The reaction of <math>\text{CaO}</math> with <math>\text{SiO}_2</math> at high temperature  d) The preparation of <math>\text{GeCl}_2</math>  e) The reaction of <math>\text{SnCl}_4</math> with water  f) The preparation of tetraethyllead</p> <p><b><u>(a) The combustion of silane</u></b>  At room temperature, silane is a gas, and is pyrophoric — it undergoes spontaneous combustion in air, without the need for external ignition  <math>\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><b><u>(b) The preparation of <math>\text{PbO}_2</math></u></b>  Lead dioxide is produced commercially by several methods, which include oxidation of <math>\text{Pb}_3\text{O}_4</math> in alkaline slurry in a chlorine atmosphere, reaction of lead(II) acetate with calcium chloride, or reacting <math>\text{Pb}_3\text{O}_4</math> with dilute nitric acid:  <math>\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbO}_2 + 2 \text{Pb(NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><b><u>(c) The reaction of <math>\text{CaO}</math> with <math>\text{SiO}_2</math> at high temperature</u></b>  Se pueden obtener diferentes silicatos de calcio variando la proporción de sílice y óxido de calcio:  <math>3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2</math>, <math>\text{Ca}_3\text{SiO}_5</math>  <math>2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2</math>, <math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math>  <math>3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2</math>, <math>\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7</math>  <math>\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2</math>, <math>\text{CaSiO}_3</math> (<math>\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3</math>)</p> <p><b><u>(d) The preparation of <math>\text{GeCl}_2</math></u></b>  Solid <math>\text{GeCl}_2</math> can be produced by passing <math>\text{GeCl}_4</math> over <math>\text{Ge}</math> metal at <math>650^\circ\text{C}</math>.  <math>\text{GeO}_2 + \text{HCl (conc)} \rightarrow \text{GeCl}_4</math>  <math>\text{GeCl}_4 + \text{Ge} \rightarrow 2\text{GeCl}_2</math></p> <p><b><u>(e) The reaction of <math>\text{SnCl}_4</math> with water</u></b>  <math>\text{SnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{HCl}</math></p> <p><b><u>(f) The preparation of tetraethyllead</u></b>  TEL is produced by reacting chloroethane with a sodium–lead alloy.  <math>4 \text{NaPb} + 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb} + 4 \text{NaCl} + 3 \text{Pb}</math></p>

**5** Explicar el hecho de que cuando se añade una disolución acuosa de KCN a una disolución de sulfato de aluminio, se forma un precipitado de  $\text{Al(OH)}_3$ .

La disolución de KCN en agua produce la disociación del compuesto en iones  $\text{K}^+$  y iones  $\text{CN}^-$ .  
 El ion  $\text{K}^+$  es un catión no ácido, el anión cianuro es la base conjugada del ácido débil HCN.

$\text{KCN} \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$   
 $\text{CN}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$   
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$   
 $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_3(\text{s})$

**6** A) Describe the trend in band gap energy,  $E_g$ , for the elements carbon (diamond) to tin (grey).

For group 14 elements with the diamond structure, atoms and band gap energies are:

Material		$E_g$ (eV)	Description
Diamond	C	5.47	Excellent thermal conductivity. Superior mechanical and optical properties. Extremely high mechanical quality factor.
Silicon	Si	1.11	Most common semiconductor, easy to fabricate. Good electrical and mechanical properties. Forms high quality thermal oxide for insulation purposes.
Germanium	Ge	0.67	Used in early radar detection diodes and first transistors; requires lower purity than silicon. A substrate for high-efficiency multijunction photovoltaic cells. Very similar lattice constant to gallium arsenide. High-purity crystals used for $\gamma$ spectroscopy. May grow whiskers, which impair reliability of some devices.
Grey tin, $\alpha$ -Sn	Sn	0.00, 0.08	Low temperature allotrope (diamond cubic lattice).

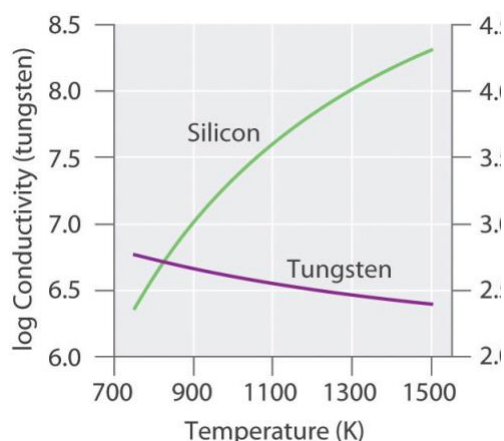
(a) Diamond                      (b) Silicon                      (c) Germanium

What if the difference in energy between the highest occupied level and the lowest empty level is intermediate between those of electrical conductors and insulators? This is the case for silicon and germanium, which have the same structure as diamond. Because Si–Si and Ge–Ge bonds are substantially weaker than C–C bonds, the energy gap between the filled and empty bands becomes much smaller as we go down group 14 (part (b) and part (c) of Figure 12.23 "Energy-Band Diagrams for Diamond, Silicon, and Germanium").

The valence-band structure of diamond, for example, is shown in part (a) in Figure 12.23. Because diamond has only 4 bonded neighbors rather than the 6 to 12 typical of metals, the carbon 2s and 2p orbitals combine to form two bands in the solid, with the one at lower energy representing bonding molecular orbitals and the one at higher energy representing antibonding molecular orbitals. Each band can accommodate four electrons per atom, so only the lower band is occupied. Because the energy gap between the filled band and the empty band is very large (530 kJ/mol), at normal temperatures thermal energy cannot excite electrons from the filled level into the empty band. Thus there is no pathway by which electrons can move through the solid, so diamond has one of the lowest electrical conductivities known.

B) Does the electrical conductivity of silicon increase or decrease when its temperature is changed from 20°C to 40°C?

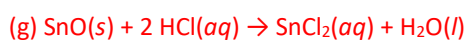
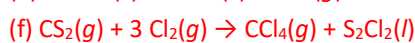
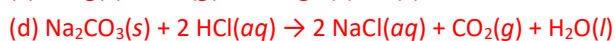
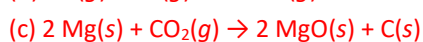
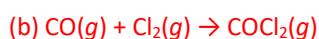
Because thermal energy can excite electrons across the band gap in a semiconductor, increasing the temperature increases the number of electrons that have sufficient kinetic energy to be promoted into the conduction band. The electrical conductivity of a semiconductor therefore increases rapidly with increasing temperature, in contrast to the behavior of a purely metallic crystal. In a metal, as an electron travels through the crystal in response to an applied electrical potential, it cannot travel very far before it encounters and collides with a metal center. The more often such encounters occur, the slower the *net* motion of the electron through the crystal, and the *lower* the conductivity. This effect is, however, substantially smaller than the increase in conductivity with temperature exhibited by semiconductors. For example, the conductivity of a tungsten wire decreases by a factor of only about two over the temperature range 750–1500 K, whereas the conductivity of silicon increases approximately 100-fold over the same temperature range.



7

Write balanced chemical equations corresponding to the following chemical reactions:

- solid beryllium carbide with water
- carbon monoxide with dichlorine
- hot magnesium metal with carbon dioxide
- solid sodium carbonate with hydrochloric acid
- heating barium carbonate
- carbon disulfide gas and chlorine gas
- tin(II) oxide with hydrochloric acid



8

Ultramarine, the beautiful blue pigment used in oil-based paints, has the formula  $\text{Na}_x[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_3^-$ , where the sulfur is present as the trisulfide radical ion,  $\text{S}_3^-$ . Determine the value of  $x$  and describe the crystal structure.

$$x \times (\text{Na}^+) + 6 \times (\text{Al}^{3+}) + 6 \times (\text{Si}^{4+}) + 24 \times (\text{O}^{2-}) + 2 \times (\text{S}_3^-) = 0$$

$$x(+1) + 6(+3) + 6(+4) + 24(-2) + 2(-1) = 0 = x+18+24-48-2 = x-8 \Rightarrow x = 8$$

ICSD: 63022

'I -4 3 m' (217)

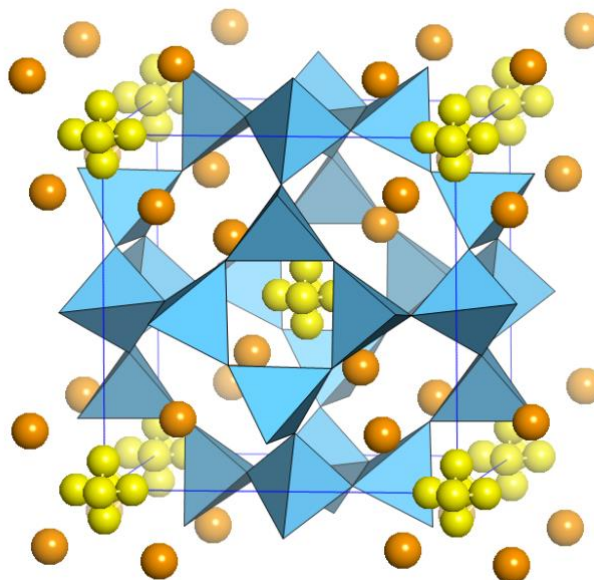
a 9.0338(12) Å

V 737.2407 Å<sup>3</sup>

Z 1

Tarling, S.E.; Barnes, P.; Klinowski, J.,

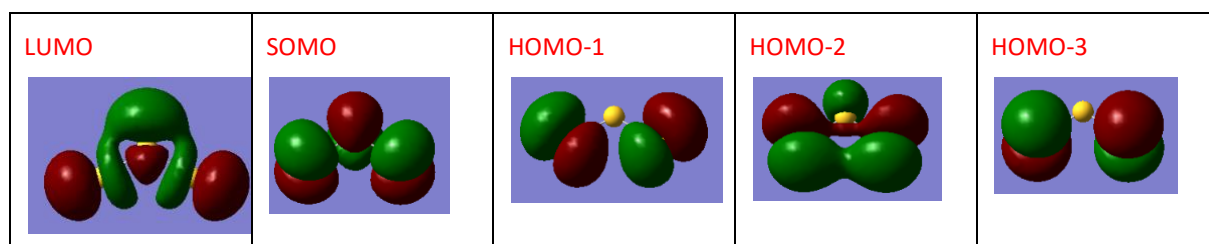
*Acta Cryst.* **1988**, *B44*, 128



Ultramarine is the aluminosilicate [zeolite](#) with the [sodalite](#) structure. Sodalite consists of interconnected aluminosilicate cage. Some of these cages contain polysulfide]] ( $\text{S}_x^-$ ) groups that are the chromophore (color centre). The negative charge on these ions is balanced by  $\text{Na}^+$  ions that also occupy these cages.

The framework structure is that of sodalite, and the pigments may be obtained synthetically by furnacing a mixture of the appropriate amounts of kaolin, sulfur, sodium carbonate and minor ingredients. The search for the precise nature of the intensely blue colour group continued in the 1960's and 1970's, and involved extensive spectroscopic studies of the various ultramarines and sulfur-containing systems (doped alkali halides, sodalites etc.).  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_3^-$ ,  $\text{S}_4^-$  were considered to be likely contenders. Opinions in favour of  $\text{S}_3^-$  gradually hardened (Morton, 1969), and a quantum-mechanical calculation (Cotton, Harmon & Hedges, 1976) on the  $\text{S}_3^-$  radical identified an antibonding  $2b_2$  to non-bonding  $1a_2$  transition at  $13190 \text{ cm}^{-1}$  which compared well with the spectroscopic observation ( $13500 \text{ cm}^{-1}$ ) for a  $\text{C}_{2v}$  S-S-S configuration with S-S distances between 2.0 and 2.1 Å, and an S-S-S angle of about  $110^\circ$ . Thus the current picture of the ultramarine blue chromophore is that of an  $(\text{S}-\text{S}-\text{S})^-$  group trapped in the sodalite cage and isotropically disordered at room temperature.

Frontier orbitals of  $\text{S}_3^-$





<p>9</p>	<p>Tin(IV) chloride reacts with an excess of ethyl magnesium bromide, <math>(C_2H_5)MgBr</math>, to give two products, one of which is a liquid (Y). Compound (Y) contains only carbon, hydrogen, and tin. 0.1935 g of (Y) was oxidized to give 0.1240 g of tin(IV) oxide. Heating 1.41 g of (Y) with 0.52 g of tin(IV) chloride gives 1.93 g of liquid (Z). When 0.2240 g of (Z) was reacted with silver nitrate solution, 0.1332 g of silver chloride was formed. Oxidation of 0.1865 g of (Z) gave 0.1164 g of tin(IV) oxide. Deduce the empirical formulas of (Y) and (Z). Write a balanced chemical equation for the reaction of (Y) with tin(IV) chloride to give (Z).</p> <p><math>Y + O_2(g) \rightarrow SnO_2</math></p> $0.1240g \frac{1 \text{ mol } SnO_2}{150.7g} \cdot \frac{1 \text{ mol } Sn}{1 \text{ mol } SnO_2} = 8.22 \cdot 10^{-3} \text{ moles Sn}$ <p>Calculamos el peso molecular del compuesto:</p> $\frac{0,1935g}{8,22 \cdot 10^{-3} \text{ moles Sn}} = 235.17 \frac{g}{mol}$ <p>El compuesto contiene únicamente un mol de Sn ya que su peso atómico es 118,7 y con mas unidades nos pasamos de la masa moléculas por tanto si al peso total le restamos el del estaño obtenemos el peso de etilo <math>235.17 - 118.70 = 116.47g</math></p> <p>Esto entre 29.0 g/mol de etilo obtenemos 4 unidades de etilo</p> <p>La reacción es la siguiente:</p> $SnCl_4 + 4MgBr(C_2H_5) \rightarrow Sn(C_2H_5)_4 + 4 MgBrCl$ <p>Y: <math>Sn(C_2H_5)_4</math></p> $Sn(C_2H_5)_4(l) + SnCl_4 \rightarrow SnCl_x(C_2H_5)_{4-x}(l)$ <p style="margin-left: 100px;">(Y)            (Z)</p> $SnCl_x(C_2H_5)_{4-x}(l) + AgNO_3 \rightarrow x AgCl + \dots$ $PM(SnCl_x(C_2H_5)_{4-x}) = 118.71 + x35.45 + (4-x)29.06 = 234.95 + 6.39x$ $0.1332 g / (PM(AgCl):143.318) = 9.294 \times 10^{-4} \text{ mol AgCl}$ $1 \text{ mol (Z)} \rightarrow x \text{ mol (AgCl)}$ $0.2240 / (234.95 + 6.39x) \text{ mol (Z)} \rightarrow 9.294 \times 10^{-4} \text{ mol AgCl}$ $0.2240x / (234.95 + 6.39x) = 9.294 \times 10^{-4}$ $x = 1$ <p>Z: <math>SnCl(C_2H_5)_3</math></p>
<p>10</p>	<p>A. Calculate the electrical resistivity of germanium at 300 K. Calculate its electrical conductivity at 425°C.</p> <p>The electrical resistivity of germanium at 300 K can be calculated based upon the number of conduction electrons per unit volume, the electron charge, and the mobility values.</p> $\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{n_i q (\mu_n + \mu_p)}$ $= \frac{1}{\left( \frac{2.4 \times 10^{19} \text{ carriers}}{m^3} \right) \left( \frac{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}}{\text{carrier}} \right) \left( \frac{0.39 \text{ m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} + \frac{0.19 \text{ m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right)} = 0.45 \Omega \cdot \text{m}$ <p>B. A semiconductor is made by adding boron to silicon to give an electrical resistivity of <math>1.90 \Omega \cdot \text{m}</math>. Calculate the concentration of carriers per cubic meter in the material.</p> $p_p = \frac{1}{\rho q \mu_p} = \frac{1}{(1.90 \Omega \cdot \text{m}) (1.60 \times 10^{-19} \text{ C}) [0.048 \text{ m}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})]} = 6.85 \times 10^{19} \text{ holes/m}^3 \text{ is:}$



<p><b>11</b></p>	<p>A flammable gas (A) is reacted at high temperature with a molten yellow element (B) to give compounds (C) and (D). Compound (D) has the odor of rotten eggs. Compound (C) reacts with a pale green gas (E) to give as a final product compound (F) and element (B). Compound (F) can also be produced by the direct reaction of (A) with (E). Identify each species and write balanced chemical equations for each step.</p> <p><b>A = CH<sub>4</sub>; B = S; C = CS<sub>2</sub>; D = H<sub>2</sub>S; E = Cl<sub>2</sub>; F = CCl<sub>4</sub></b></p> <p><b>A + B → C + D    CH<sub>4</sub>(g) + 4 S(s) → CS<sub>2</sub>(g) + 2 H<sub>2</sub>S(g)</b></p> <p><b>C + E → F + B    CS<sub>2</sub>(g) + 2 Cl<sub>2</sub>(g) → CCl<sub>4</sub>(g) + 2 S(s)</b></p> <p><b>A + E → F + ...    CH<sub>4</sub>(g) + 4 Cl<sub>2</sub>(g) → CCl<sub>4</sub>(g) + 4 HCl(g)</b></p>
<p><b>12</b></p>	<p>Magnesium silicide, Mg<sub>2</sub>Si, reacts with hydronium ion to give magnesium ion and a reactive gas (X). A mass of 0.620 g of gas (X) occupied a volume of 244 mL at a temperature of 25°C and a pressure of 100 kPa. The sample of gas decomposed in aqueous hydroxide ion solution to give 0.730 L of hydrogen gas and 1.200 g of silicon dioxide. What is the molecular formula of (X)? Write a balanced chemical equation for the reaction of (X) with water.</p> <p>We can find the moles of gas X using the Ideal Gas Equation, PV = nRT:</p> $n(X) = \frac{PV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.244 \text{ L})}{(8.31 \text{ kPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298 \text{ K})} = 9.85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $\text{molar mass (X)} = \frac{0.620 \text{ g}}{9.85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 62.9 \text{ g mol}^{-1}$ <p>Next we calculate the moles of hydrogen gas:</p> $n(\text{H}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.730 \text{ L})}{(8.31 \text{ kPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298 \text{ K})} = 2.95 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ <p>and the moles of silicon:</p> $n(\text{Si}) = \frac{m}{M(\text{SiO}_2)} = \frac{1.200 \text{ g}}{60.1 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ <p>Thus in 1 mol of gas X, there are</p> $\frac{2.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol (Si)}}{9.85 \cdot 10^{-3} \text{ mol (X)}} : \frac{2.95 \cdot 10^{-2} \text{ mol (H}_2\text{)}}{9.85 \cdot 10^{-3} \text{ mol (X)}} = 2.03 \text{ mol (Si)} : 2.99 \text{ mol (H}_2\text{)}$ <p><b>Molecular formula = Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b></p> <p><b>Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (g) + 8 H<sub>2</sub>O (l) → 2 Si(OH)<sub>4</sub> (s) + 7 H<sub>2</sub> (g)</b></p>

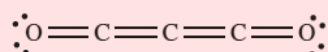
13

Draw a Lewis structure for linear  $C_3O_2$ . (b) Consider possible Lewis structures for linear and non-linear (bent at the central atom)  $[OCNCO]^+$  and  $[NCNCN]^-$ . Comment on these structures in view of the following X-ray diffraction crystallographic data:

$[OCNCO]^+[Sb_3F_{16}]^-$  Ang.: C-N-C:  $131^\circ$ ; N-C-O:  $173^\circ$ ; Dist.: C-O: 112 pm; C-N: 125 pm

$Cs[NCNCN]$  Ang.: C-N-C:  $124^\circ$ ; N-C-N:  $172^\circ$ ; Dist.: C-N<sub>t</sub>: 115 pm; C-N<sub>c</sub>: 128 pm

(a) A Lewis structure for  $C_3O_2$  is:

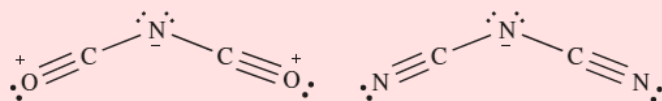


(b) Possible Lewis structures can be drawn by considering isoelectronic relationships between C and  $N^+$ , O and  $N^-$ , and N and  $O^+$ .

Therefore starting from linear  $C_3O_2$ , Lewis structures for linear  $[OCNCO]^+$  and  $[NCNCN]^-$  are:



However, the observed bond angles at the central atom show that the ions are non-linear in the solid state salts studied. For each ion, if a negative charge is localized on the central N atom, then a Lewis structure consistent with a non-linear structure can be drawn:

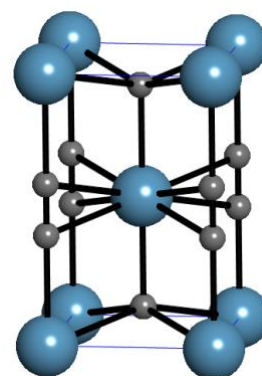


The observed bond lengths in salts of  $[OCNCO]^+$  and  $[NCNCN]^-$  are consistent with the above Lewis structures.

14

Las distancias C-C en carburos de fórmula  $MC_2$  están en el rango 119 a 124 pm cuando M es un elemento del grupo 2. Pero la distancia se hace más larga (128-130 pm) cuando M es un metal del grupo 3 o un lantánido. Explique este hecho sabiendo que todos los compuestos cristalizan en una estructura tipo  $CaC_2$ , donde M: Ca, Sr, Ba; Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

10 Miessler



Los elementos metálicos con orbitales d capaz de interactuar con los orbitales  $\pi$  del acetileno van a formar enlaces más fuertes que los elementos del bloque s. como parte de la densidad electrónica de los orbitales  $\pi$  se emplea en interactuar con los orbitales d del metal el orden de enlace C-C en el acetileno disminuye y por lo tanto su distancia aumenta.

The bonding of an alkyne to a transition metal is similar to that of an alkene.

Alkynes are more electropositive and therefore tend to bind more tightly to a transition metal than alkenes.

An alkyne can act as either a 2 or 4 electron donor.

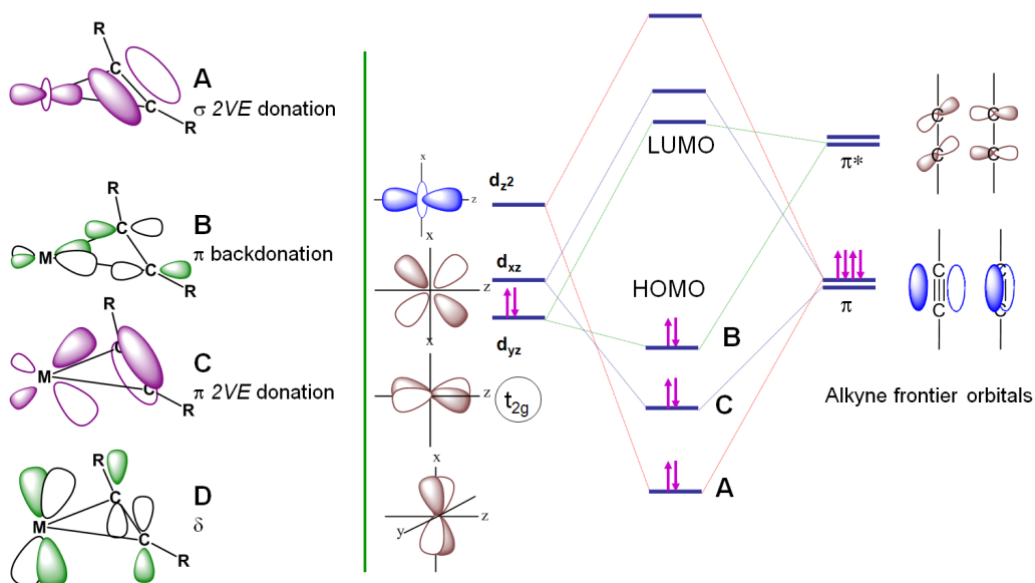
Alkynes have **two** sets of mutually orthogonal p-orbitals. These p-orbitals of alkynes can bind to the transition metal in a)  $\sigma$ -type fashion (**A**), b)  $\pi$ -backbond (**B**)

The orthogonal set can also bind in a  $\pi$ -type fashion using an orthogonal metal d-orbital (**C**)

The back-donation to the antibonding orbital (**D**) is a  $\delta$ -bond and the degree of overlap is quite small as the two orbitals meet side-to-side rather than engaging in direct overlap. Therefore, the contribution of **D** to the bonding of alkynes is minimal at best.



## Metal-alkyne orbital interactions



15

Un posible nuevo alótropo de carbono que podría ser interesante por sus propiedades eléctricas es el carbino  $^1_\infty[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]$ , el cual contiene alternativamente enlaces sencillos y triples. (a) ¿Cuántos enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  por átomo de carbono tiene este alótropo? (b) ¿Cuál es el alótropo más estable de carbono? ¿Cuántos enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  por átomo tiene? (c) calcule la entalpía para la conversión de 6 mol de átomos de carbono de la nueva hipotética forma alotrópica a la forma alotrópica más estable. ¿Está favorecida la reacción?

(a, b) El alótropo más estable del carbono es el grafito:  $^2_\infty[\text{C}]$

carbino: enlaces  $\sigma/\text{C} = 1$ ; enlaces  $\pi/\text{C} = 1$

grafito: enlaces  $\sigma/\text{C} = 1.5$ ; enlaces  $\pi/\text{C} = \frac{1}{2}$

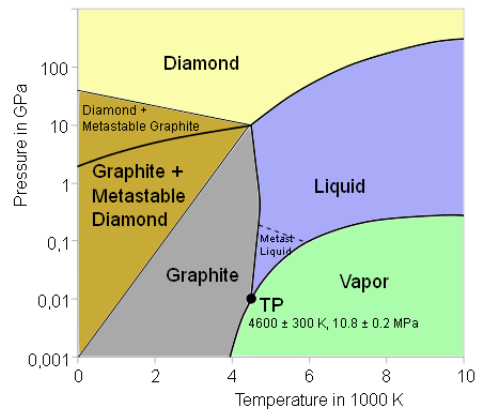
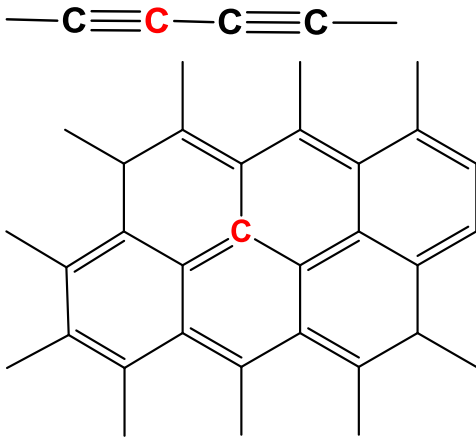
(c)  $^1_\infty[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-] \rightarrow ^2_\infty[\text{C}]$

carbino  $\rightarrow$  grafito

La reacción convierte  $\frac{1}{2}$   $\pi/\text{C}$  en  $\frac{1}{2}$   $\sigma/\text{C}$ :

$$6 \cdot [0.5 \cdot (+256)] + 6 \cdot [0.5 \cdot (-346)] = -270 \text{ kJ}$$

**La reacción está favorecida**



Enlace	D(kJ/mol)	D ( $\sigma$ ) + D( $\pi$ )	r (pm)
C-C	346	346 + 0	154
C=C	602	346 + 256	134

16

Clasifique cada uno de los siguientes silicatos en función de su estructura: (a) bustamita  $\text{CaMn}(\text{SiO}_3)_2$ ; (b) espodumeno  $\text{LiAlSiO}_3$ ; (c) tremolita  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ ; (d) cofinita  $\text{USiO}_4$ ; (e) kaolinita  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$

Silicato	Descripción	Fórmula	Si:O ratio
Nesosilicatos	o <b>ortosilicatos</b> , poseen tetraedros aislados conestados a través de cationes intersticiales	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	1:4
Sorosilicatos	poseen grupos aislados de dos tetraedros	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	2:7
Ciclosilicatos (anillo)	poseen tetraedros unidos formando anillos de 3 ( $\text{T}_3\text{O}_9$ ) <sup>6-</sup> y 6 ( $\text{T}_6\text{O}_{18}$ ) <sup>12-</sup> miembros	$[\text{Si}_x\text{O}_{3x}]^{2x-}$	1:3
Inosilicatos (cadena)	tienen cadenas entrelazadas de tetraedros de silicato, ya sean simples o dobles	$[\text{SiO}_3]^{2x-}$ $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_x^{6x-}$	1:3 4:11
Filosilicatos (capa)	o <b>silicatos laminares</b> , forman capas paralelas de tetraedros de silicato	$[\text{Si}_2\text{O}_5]_x^{2x-}$	2:5
Tectosilicatos (armazón)	tienen un <b>armazón 3D de tetraedros de silicato</b> . Representan el 75% de los silicatos de la corteza terrestre. Los tectosilicatos, a excepción del cuarzo, son aluminosilicatos	$[\text{SiO}_2]_x$	1:2

- (a) bustamita  $\text{CaMn}(\text{SiO}_3)_2$  inosilicato (cadena simple)  
 (b) espodumeno  $\text{LiAlSiO}_3$  inosilicato (cadena simple)  
 (c) tremolita  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$  inosilicato, anfíboles (cadena doble)  
 (d) cofinita  $\text{USiO}_4$  nesosilicatos (tetraedros aislados)  
 (e) kaolinita  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$  filosilicato (láminas de tetraedros)

Ex 1

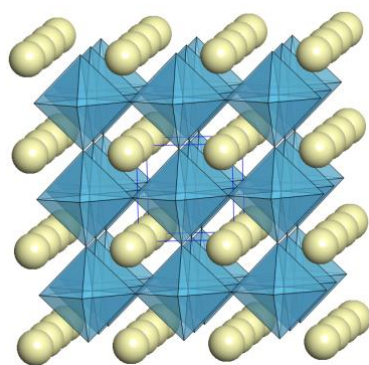
A. ¿La conductividad eléctrica del silicio aumenta o disminuye con la temperatura?

La conductividad de un semiconductor aumenta con la temperatura ya que al aumentar T aumentamos la concentración de electrones libres en la banda de conducción y por ende la concentración de huecos en la banda de valencia.

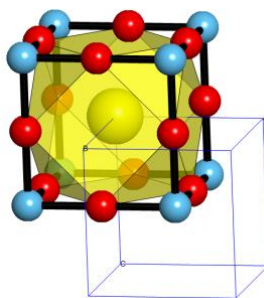
$$n \times p = 4 \cdot \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right) \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$$

B. Above 328 K,  $\text{CsGeCl}_3$  adopts a perovskite structure; at 298 K, the structure is distorted, but remains based on perovskite. Does solid  $\text{CsGeCl}_3$  contain discrete  $[\text{GeCl}_3]^-$  ions?

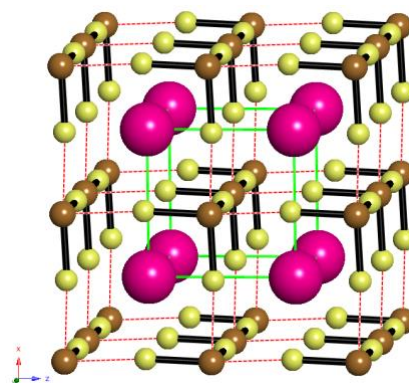
No y Si. La estructura de este compuesto se basa en una red 3D de octaedros  $[\text{GeCl}_6]^{3-}$  (Fig. A) que comparten vértices y los iones  $\text{Cs}^+$  se colocan en los huecos cuboctaédricos (Fig. B). Aunque a TA la estructura está distorsionada lo suficiente como para que cada Ge esté unido a 3 Cl a 2.41 Å ya otros 3 a 3.04 Å (semicoordinación) con lo que podría describirse la estructura como un sistema de cationes  $\text{Cs}^+$  y aniones piramidales  $[\text{GeCl}_3]^-$  discretos, (Fig. C).



(A)



(B)



(C)

C. Explain why  $PbX_2$  halides are more stable than  $PbX_4$  halides.

Two types of halide for this group are known:  $MX_2$  and  $MX_4$ . The M(IV) halides dominate the top of the group while the M(II) halides dominate at the bottom. All the M(IV) halides  $MX_4$  ( $M = C, Si, Ge$ ;  $X = F, Cl, Br, I$ ) are all known for the three elements carbon, silicon, and germanium at the top of the group. However, as the group is descended, the stability of the M(II) state increases relative to the M(IV) state. None of the dihalides  $MX_2$  exist independently for carbon or silicon while most of the divalent halides  $MX_2$  are known for germanium in addition to the germanium tetrahalides. At the bottom of the group the most stable lead halides are  $PbX_2$  and the only known tetrahalide seems to be  $PbCl_4$  (this decomposes exothermically to  $PbCl_2$  and chlorine gas).  $CX_2 \ll SiX_2 < GeX_2 < SnX_2 < PbX_2$

Stability :  $PbX_2 > PbX_4$  ( $PbF_4$ ) is the only stable example

$PbCl_4$  is a yellow oil and at 50 °C it decomposes to  $PbCl_2$

mp for  $PbX_2$  where  $X = F$  (818 °C); Cl (500 °C); Br ( 367 °C); I (400 °C)

Kaupp, JACS, 1993, 115, 1061

The traditional "inert-pair effect" implies that the s-orbitals of the central atom are too low in energy to participate in bonding.

D. In a sequence of rock samples arranged from oldest to the youngest, should the  $^{206}Pb/^{204}Pb$  ratio increase, decrease, or stay constant? Justify your answer.

Atendiendo a las series de desintegración radiactiva. Los únicos isótopos que se forman en ellas son: plomo-208; plomo-207 y plomo-206, es decir no se forma en ninguna de las series plomo-204. Por lo tanto, las más antiguas contendrán un mayor ratio  $^{206}Pb/^{204}Pb$ .

Número másico	Serie	Padre	Vida media (yr)	Producto final
4n	Torio	$^{222}_{90}Th$	$1.41 \times 10^{10}$	$^{208}_{82}Pb$
4n+1	Neptunio	$^{237}_{93}Np$	$2.14 \times 10^6$	$^{205}_{81}Tl$
4n+2	Uranio	$^{238}_{92}U$	$4.51 \times 10^9$	$^{206}_{82}Pb$
4n+3	Actinio	$^{235}_{92}U$	$7.07 \times 10^8$	$^{207}_{82}Pb$

Ex 2

¿Cómo es que la estructura del grafito explica

(a) su uso como lubricante

El grafito presenta una estructura laminar formada por capas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente, la distancia entre estas capas es de 3.35 Å, distancia de fuerzas de Van der Waals, que permite el deslizamiento de una con respecto a otras.

(b) el diseño de electrodos de grafito

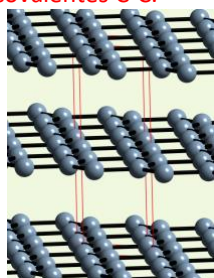
Cada C presenta una hibridación  $sp^2$ , quedando un orbital p sin hibridar que es el que forma la nube pi que permite deslocalizar electrones y por lo tanto cierta conductividad electrónica.

(c) que posea un enlace C-C más fuerte que el diamante.

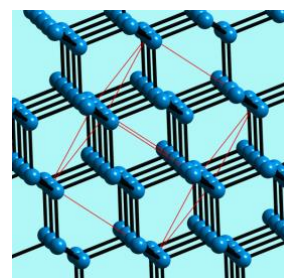
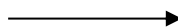
El orden de enlace C-C en cada capa de grafito es 1.5 con una distancia de 1.42 Å, que es menor que la distancia C-C en el diamante (1.54 Å).

y (d) el hecho de el alótropo de carbono más estable a altas presiones sea el diamante.

La densidad del diamante es 3.567 y la del grafito 2.439 Mg·m<sup>3</sup>. Por lo tanto al aumentar la presión las capas de grafito se aproximan lo suficiente como para transformar las fuerzas de Van der Waals en enlaces covalentes C-C.



altas presiones



17

Cuando se bombardea con núcleos de <sup>48</sup>Ca un blanco de <sup>240</sup>Pu se forma <sup>285</sup>Fl. este sufre una cadena de desintegraciones alfa hasta llegar al isótopo rutherfordio-265, que se desintegra mediante un proceso de autofisión.

Escriba todas las ecuaciones de la cadena de desintegración e identifique los isótopos que se forman.

Este experimento se llevo a cabo según el procedimiento descrito por Utyonkov y col.:

*The experiments were performed at the Dubna Gas-Filled Recoil Separator using the <sup>48</sup>Ca beam accelerated at the U400 cyclotron of the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR. The <sup>48</sup>Ca ion beam was delivered to the target with a maximum intensity of 1.3 particle μA. The beam energy was determined with a systematic uncertainty of 1 MeV by a time-of-flight system placed in front of the DGFRS.*

*The target materials were provided by Oak Ridge National Laboratory (ORNL) (<sup>240</sup>Pu, enrichment of 98.97%) and JINR (<sup>239</sup>Pu and <sup>240</sup>Pu, enrichment of 98.2% and 92%, respectively). The impurities in the <sup>239</sup>Pu and <sup>240</sup>Pu targets mainly consisted of <sup>240</sup>Pu and <sup>239</sup>Pu, respectively. The average thicknesses of the targets for the main isotopes were 0.50 ± 0.05 mg/cm<sup>2</sup> for <sup>239</sup>Pu and 0.39 ± 0.04 mg/cm<sup>2</sup> for mixed ORNL/JINR <sup>240</sup>Pu material in the ratio 1/5 (given uncertainties correspond to standard deviations of thicknesses measured for six sectors of each target). The targets were manufactured by depositing PuO<sub>2</sub> oxide onto 0.71–0.72 mg/cm<sup>2</sup> Ti foils. Each target had an area of 5.4 cm<sup>2</sup> in the shape of an arc segment with an angular extension of 60° and an average radius of 60 mm. The segments were mounted on a disk that was rotated at 1700 rpm such that the target was perpendicular to the direction of the incoming beam. In the course of the bombardment with the <sup>48</sup>Ca beam, the target layers were systematically monitored by counting α particles from the decay of the target isotopes.*

Experiments on the synthesis of superheavy nuclei <sup>284</sup>Fl and <sup>285</sup>Fl in the <sup>239,240</sup>Pu+<sup>48</sup>Ca reactions. *PHYSICAL REVIEW C*, 2015, C 92, 034609; DOI: 10.1103/PhysRevC.92.034609



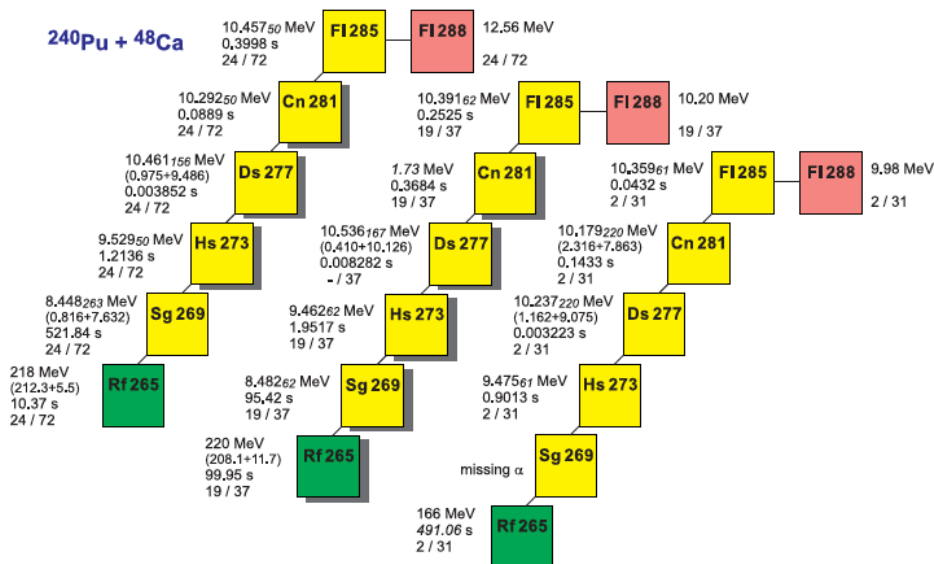


FIG. 1. (Color online) Decay properties of  $^{285}\text{Fl}$  and descendant nuclei observed in the  $^{240}\text{Pu}+^{48}\text{Ca}$  reaction at projectile energy of 245 MeV. The upper-right rows for each chain show ER (in pink) energies and strip numbers (front and back). The left rows provide energies, time intervals between events, and their strip numbers for  $\alpha$  decay (in yellow) and SF (in green). Energies of summed signals are given in parentheses. Events marked with a shadow were registered during the beam-off periods. The  $\alpha$ -particle-energy errors are shown by smaller italic numbers. The time interval for a SF event following a “missing  $\alpha$ ” was measured from the preceding registered event and is shown in italics.

Rep. Prog. Phys. 78 (2015) 036301 (22pp) doi:10.1088/0034-4885/78/3/036301

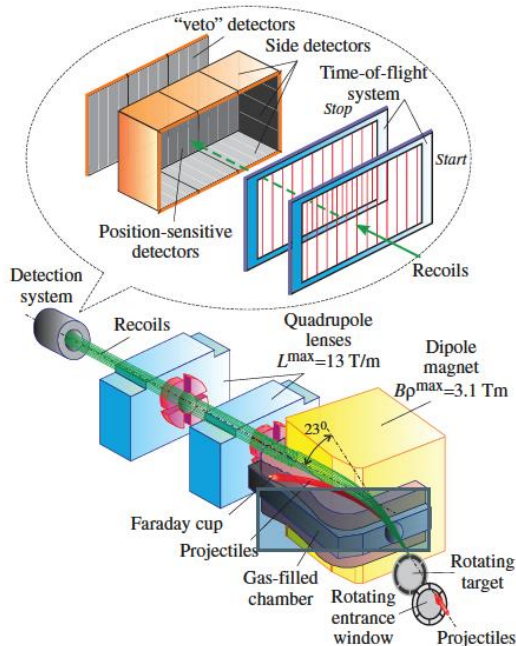


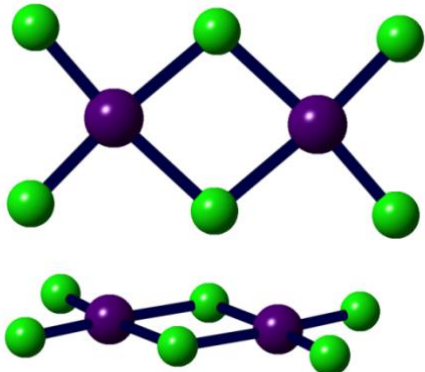
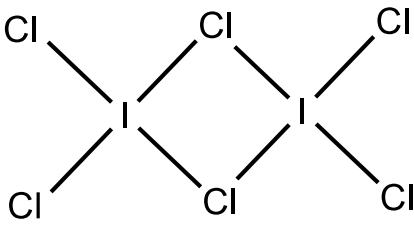
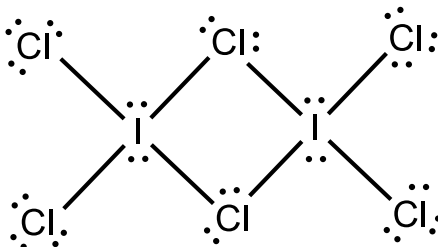
Figure 4. Layout of the DGFRS and detection system.  $L^{\max}$  and  $B\rho^{\max}$  are maximum field gradient and magnetic rigidity, respectively.

$$n \times p = 4 \cdot \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right) \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$$



1 El único interhalógeno poliatómico conocido de cloro es el  $\text{ICl}_3$ , que cristaliza como dímero  $\text{I}_2\text{Cl}_6$ . Prediga la forma de este compuesto usando VSEPR y dibuje su estructura.

$n_T = 7 \times 8 = 56 \text{ e}$   
 $n_D = 56 - 2 \cdot 8 = 40 \text{ e}$   
 $n_N = 6 \cdot 4 + 4 \cdot 2 = 32 \text{ e}$   
 $n_D - n_N = 40 - 32 = 8 \text{ e}$   
 $\Rightarrow 4$  pares a repartir entre los dos I.  
 $n^{\text{a}}$  estérico (I): 6  $\Rightarrow$  cada centro I:  $\text{AB}_4\text{E}_2$   
 $\Rightarrow$  geometría molecular: plano cuadrada.

2 Identifique el elemento X del grupo 17 en cada uno de los siguientes casos:

- X tiene el enlace X-X más fuerte de todos los elementos del grupo  
F-F ( $158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), **Cl-Cl (242)**, Br-Br (193), I-I (151)
- X forma oxoaniones  $\text{XO}_n^-$  donde n es 1, 2, 3 ó 4, fluoruros  $\text{XF}_n$  donde n es 1,3, 5 o 7  
Interhalogenados: IF, IF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub>, IF<sub>7</sub>  
Oxoaniones: IO<sup>-</sup>, IO<sub>2</sub><sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.
- X es el más electronegativo de todos los elementos
- X forma óxidos que son poco o menos estables que los elementos situados por encima y por debajo de él.  
El elemento más electronegativo de la tabla periódica es el flúor.  
El elemento de este grupo que forma los óxidos menos estables es el bromo, parece ser que la aparición de los electrones 3d tiene cierta influencia (efecto de alternancia o contracción d)

<b>Br</b>	<b>+1</b>	<b>Br<sub>2</sub>O</b>	-17	+2.0	+110	Brown liquid
	+3	<b>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-40 (d)			orange
	+5	Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-20 (d)			Red liquid

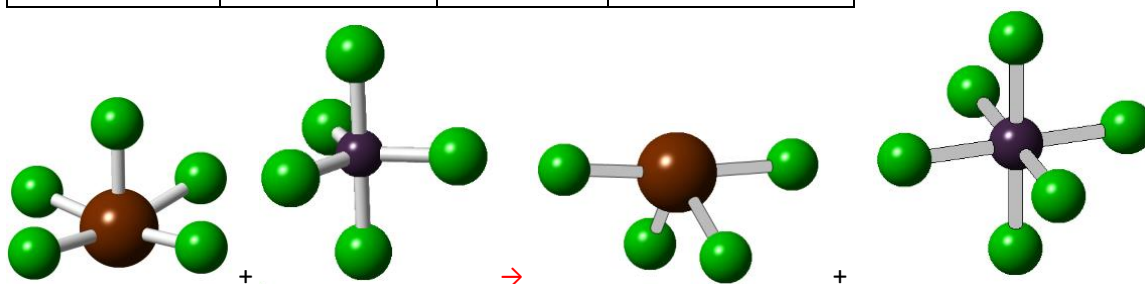
3

Tanto el  $\text{BrF}_5$  (l) como el  $\text{AsF}_5$  (l) son pobres conductores de la electricidad, pero una mezcla de ambos líquidos es mucho más conductora. Explicar.

- Ácido de Lewis  $\text{AsF}_5$  es un poderoso aceptor de haluros
- Base de Lewis  $\text{BrF}_5$  es un poderoso agente fluorante
- $\text{BrF}_5 + \text{AsF}_5 \rightarrow \text{BrF}_4^+ + \text{AsF}_6^-$

Azeem, M. et al., *Can. J. Chem.*, 1969, 47, 4159

	$\text{BrF}_5$	$\text{AsF}_5$	$[\text{BrF}_4^+][\text{AsF}_6^-]$
<b>ICSD code</b>	31690	65477	
<b>X coord.</b>	VOC-5	TBPY-5	
<b>X-Y / pm</b>	ap: 167.8 bs: 174-182	ax: 170 eq: 165	
<b>Y-X-Y / °</b>	167-171 80-87	180 120	



4

A) Demuestre que la desproporción de cloro a cloruro y clorato(I) está favorecida en medio básico.  
B)  $\text{IF}$  sufre fácilmente desproporción en  $\text{I}_2$  e  $\text{IF}_5$ . Escriba una ecuación ajustada para la reacción y calcule la entalpía de la reacción.

DATOS:  $\Delta_f H^\circ (\text{IF}_5) = -822 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ (\text{IF}) = -94.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

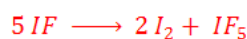
	+7	+5	+4	+3	+1	0	-1
			1.29				
acidic solution	1.20	1.18	1.19	1.67	1.63	1.36	
		1.18		1.66			
			1.49				
			1.28				
basic solution	0.37	-0.48	1.07	-0.68	0.42	1.358	
		0.30		0.89			
			0.49				
			0.62				

A) Las dos semirreacciones que ocurren en medio básico:



El potencial de la reacción global es positivo, por lo tanto la desproporción de cloro está favorecida en medio básico.

B) La ecuación de desproporción del  $\text{IF}$  es la siguiente:



$$\Delta_r H = \Delta_f H (\text{IF}_5) - 5 \times \Delta_f H (\text{IF}) = (-822) - 5 \times (-94.5) = -345 \text{ kJ}$$

La reacción es exotérmica pero la variación de entropía parece ser negativa. No obstante, podemos afirmar que la reacción es espontánea y por lo tanto favorable a la desproporción de  $\text{IF}$ .

5	¿Qué ocurre con los valores de las siguientes propiedades de los elementos del G 17, en la secuencia <b>Cl, Br, I</b> ? Razone las respuestas (a) entalpía de vaporización, energía de enlace de la molécula <b>X<sub>2</sub></b> , (c) primer potencial de ionización, (d) radio atómico.																																								
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Cl</th> <th>Br</th> <th>I</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Atomic number, Z</td> <td>17</td> <td>35</td> <td>53</td> </tr> <tr> <td>Atomic weight</td> <td>[35.44; 35.45]</td> <td>79.90</td> <td>126.90</td> </tr> <tr> <td>Ionization energy, /(<b>kJ mol<sup>-1</sup></b>) I<sub>1</sub></td> <td>1251</td> <td>1140</td> <td>1008</td> </tr> <tr> <td>Electron affinity, Ea /(<b>kJ mol<sup>-1</sup></b>)</td> <td>348.602</td> <td>324.577</td> <td>295.149</td> </tr> <tr> <td><b>X<sub>P</sub></b></td> <td>3.160</td> <td>2.960</td> <td>2.660</td> </tr> <tr> <td>Covalent radius/ pm (CSD)</td> <td>102(4)</td> <td>120(3)</td> <td>139(3)</td> </tr> <tr> <td>Atomic radius / pm</td> <td>100</td> <td>115</td> <td>140</td> </tr> <tr> <td>Energía de enlace X-X /(<b>kJ mol<sup>-1</sup></b>)</td> <td>242</td> <td>193</td> <td>151</td> </tr> <tr> <td>Entalpía de vaporización/(<b>kJ mol<sup>-1</sup></b>)</td> <td>20.41</td> <td>29.96</td> <td>41.57</td> </tr> </tbody> </table>		Cl	Br	I	Atomic number, Z	17	35	53	Atomic weight	[35.44; 35.45]	79.90	126.90	Ionization energy, /( <b>kJ mol<sup>-1</sup></b> ) I <sub>1</sub>	1251	1140	1008	Electron affinity, Ea /( <b>kJ mol<sup>-1</sup></b> )	348.602	324.577	295.149	<b>X<sub>P</sub></b>	3.160	2.960	2.660	Covalent radius/ pm (CSD)	102(4)	120(3)	139(3)	Atomic radius / pm	100	115	140	Energía de enlace X-X /( <b>kJ mol<sup>-1</sup></b> )	242	193	151	Entalpía de vaporización/( <b>kJ mol<sup>-1</sup></b> )	20.41	29.96	41.57
		Cl	Br	I																																					
	Atomic number, Z	17	35	53																																					
	Atomic weight	[35.44; 35.45]	79.90	126.90																																					
	Ionization energy, /( <b>kJ mol<sup>-1</sup></b> ) I <sub>1</sub>	1251	1140	1008																																					
	Electron affinity, Ea /( <b>kJ mol<sup>-1</sup></b> )	348.602	324.577	295.149																																					
	<b>X<sub>P</sub></b>	3.160	2.960	2.660																																					
	Covalent radius/ pm (CSD)	102(4)	120(3)	139(3)																																					
	Atomic radius / pm	100	115	140																																					
Energía de enlace X-X /( <b>kJ mol<sup>-1</sup></b> )	242	193	151																																						
Entalpía de vaporización/( <b>kJ mol<sup>-1</sup></b> )	20.41	29.96	41.57																																						
En este conjunto de elementos se cumplen las tendencias periódicas en cuanto a las propiedades que se estudian. Así, al descender en el grupo:																																									
<b>Aumenta:</b>																																									
1. el valor de los radios atómicos, covalentes y iónicos																																									
2. la entalpía de vaporización, al igual que los puntos de fusión y ebullición, depende del estado de agregación y la naturaleza de las fuerzas intermoleculares.																																									
<b>Disminuye:</b>																																									
1. el valor del $\Delta H_{11}$ , mayor valor del n de los electrones de valencia, que sufren un mayor apantallamiento y por lo tanto una menor carga nuclear efectiva ( $Z_{\text{eff}}$ ).																																									
2. la energía del enlace X-X: está relacionada con la distancia de enlace, que aumenta con el tamaño de los átomos.																																									
6	Write balanced chemical equations for the following chemical reactions: (a) uranium(IV) oxide with hydrogen fluoride $\text{UO}_2(s) + 4 \text{HF}(g) \rightarrow \text{UF}_4(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$ (b) calcium fluoride with concentrated sulfuric acid $\text{CaF}_2(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(l) \rightarrow 2 \text{HF}(g) + \text{CaSO}_4(s)$ (c) liquid sulfur tetrachloride with water $\text{SCl}_4(l) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{SO}_2(g) + 4 \text{HCl}(g)$ (d) aqueous dichlorine and hot sodium hydroxide solution $3 \text{Cl}_2(aq) + 6 \text{NaOH}(aq) \rightarrow \text{NaClO}_3(aq) + 5 \text{NaCl}(s) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$ (e) diiodine with difluorine in a 1:5 mole ratio $\text{I}_2(s) + 5 \text{F}_2(g) \rightarrow 2 \text{IF}_5(s)$ (f) bromine trichloride and water $\text{BrCl}_3(l) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 3 \text{HCl}(aq) + \text{HBrO}_2(aq)$																																								

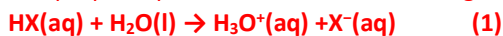
7

El ácido fluorhídrico es un ácido débil, mientras que el resto de los haluros de hidrógeno son ácidos fuertes en disolución acuosa. Explique esta observación.

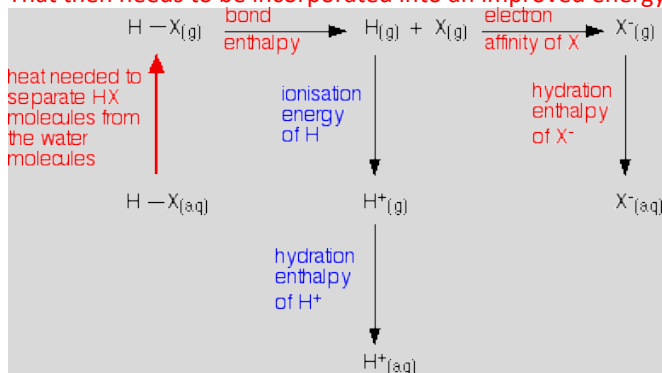
[http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic\\_Chemistry/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/2\\_p-Block\\_Elements/Group\\_17%3A\\_The\\_Halogens/1Group\\_17%3A\\_General\\_Reactions/The\\_Acidity\\_of\\_the\\_Hydrogen\\_Halides](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/2_p-Block_Elements/Group_17%3A_The_Halogens/1Group_17%3A_General_Reactions/The_Acidity_of_the_Hydrogen_Halides)

Ayotte, Hébert, and Marchand, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 184501

The proper equation we should be working from is:



That then needs to be incorporated into an improved energy cycle:



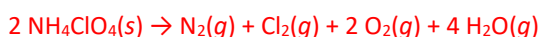
$\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{hyd}} \text{HX}$	BD HX	$\Delta H_{\text{I1}} \text{H}$	$\Delta H_{\text{AE}} \text{X}$	$\Delta H_{\text{hyd}} (\text{X}^- \text{g})$	$\Delta H_{\text{hyd}} (\text{H}^+ \text{g})$	$\Delta H_r (1)$
<b>HF</b>	-46	+570	1312	-328	-519	-1094	-13
<b>HCl</b>	-18	+432	1312	-349	-376	-1094	-57
<b>HBr</b>	-21	+366	1312	-324	-345	-1094	-64
<b>HI</b>	-20	+298	1312	-295	-300	-1094	-59

	$\Delta_r (1)$	TAS	$\Delta G \text{ kJ mol}^{-1}$	$K_a \text{ mol dm}^{-3}$	pKa
<b>HF</b>	-13	-29	+16	$1.6 \times 10^{-3}$	<b>2.8</b>
<b>HCl</b>	-57	-13	-44	$1.2 \times 10^8$	<b>-8.1</b>
<b>HBr</b>	-64	-4	-60	$2.2 \times 10^{10}$	<b>-10.3</b>
<b>HI</b>	-59	+4	-63	$5.0 \times 10^{10}$	<b>-10.7</b>

- Entropy decreases dramatically when the HF reacts with water. This is particularly noticeable with hydrogen fluoride because the attraction of the small fluoride ions produced imposes significant order on the surrounding water molecules and nearby hydronium ions. The effect decreases with larger halide ions.
- Very strong hydrogen bonding exists between the hydrogen fluoride molecules and water molecules. This costs a large amount of energy to break. This effect does not occur in the other hydrogen halides.

8

Why is ammonium perchlorate an explosive hazard while sodium perchlorate is much less hazardous? Use a balanced equation to illustrate your argument and identify which elements undergo a change in oxidation state.



N: -III  $\rightarrow$  0; Cl: +V  $\rightarrow$  0; O: -II  $\rightarrow$  0. Se forman tres elementos gaseosos  $\Rightarrow$  un gran aumento del volumen.

En el  $\text{NaClO}_4$ , es ion  $\text{Na}^+$  es muy estable, no puede sufrir una auto-reacción redox.

9 Se hacen reaccionar 1.84 g de  $\text{IF}_3$  con 0.93 g de  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$  para formar el producto X. (a) Identifique X; (b) utilice el modelo de VSEPR para determinar la geometría de  $\text{IF}_3$  y de los componentes iónicos de X.

Estos compuestos reaccionan mol a mol  
 $\text{IF}_3$  (MW = 189.3)  
 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$  (MW = 93.15)  
 $\text{IF}_3 + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F} \rightarrow [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{IF}_4$

	$n_T$ (e-)	$n_D$ (e-)	$N_n$ (e-)	Lewis	Geometría
$\text{IF}_3$	28	22	20	$\text{AB}_3\text{E}_2$	vOC-3
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$	24	18	18	$\text{AB}_4$	T-4
$[\text{IF}_4]^-$	36	28	24	$\text{AB}_4\text{E}_2$	SP-4

10 Explique el reactor para la obtención de  $\text{F}_2$ .

¿Qué función tiene?  
 impide que se vuelvan a mezclar,  
 de forma explosiva,  $\text{H}_2$  y  $\text{F}_2$ .

A typical generator consists of a mild-steel pot (**cathode**) containing the electrolyte  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  which is kept at 80-100°C. The **anode** consists of a central rod of compacted, ungraphitized carbon, and the product gases are kept separate by a skirt or diaphragm dipping below the electrolyte surface.

A mixture with the approximate composition  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  melts at 70 °C and is electrolyzed between 70 °C and 130 °C. Potassium bifluoride increases the electrical conductivity of the solution and provides the bifluoride anion, which releases fluorine at the anode. If HF alone is electrolyzed, hydrogen forms at the cathode and the fluoride ions remain in solution. After electrolysis, potassium fluoride remains in solution:

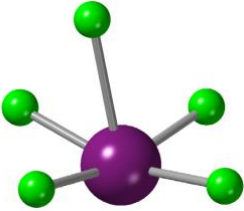
$$\text{HF} + \text{KF} \rightarrow \text{KHF}_2$$

$$2 \text{HF}_2^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{F}_2 \uparrow + 2 \text{F}^-$$

11 The concentration of hydrogen sulfide in a gas supply can be measured by passing a measured volume of gas over solid diiodine pentoxide. The hydrogen sulfide reacts with the diiodine pentoxide to give sulfur dioxide, diiodine, and water. The diiodine can then be titrated with thiosulfate ion and the hydrogen sulfide concentration calculated. Write chemical equations corresponding to the two reactions. (Rainer 17.23)

$$10 \text{H}_2\text{S}(g) + 6 \text{I}_2\text{O}_5(s) \rightarrow 10 \text{SO}_2(g) + 6 \text{I}_2(s) + 10 \text{H}_2\text{O}(l)$$

$$\text{I}_2(s) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 \text{I}^-(aq) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(aq)$$

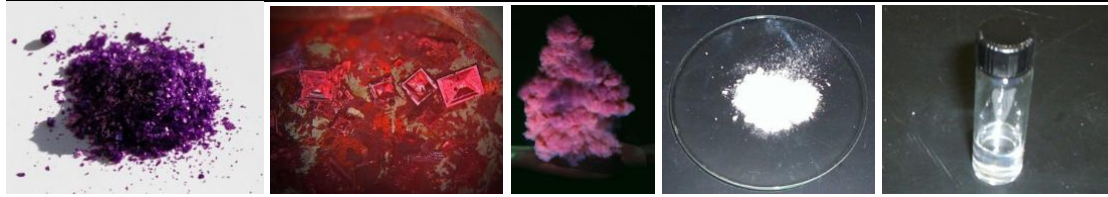
12	<p>Iodine pentafluoride undergoes self-ionization. Deduce the formulas of the cation and anion formed in the equilibrium and write a balanced equation for the equilibrium. Construct electron-dot diagrams for the molecule and the two ions. Which ion is the Lewis acid, and which is the Lewis base? Explain your reasoning.</p> <p>The self-ionization reaction would be:</p> $2 \text{IF}_5(l) \rightleftharpoons \text{IF}_4^+(l\text{F}_5) + \text{IF}_6^-(l\text{F}_5)$ <p>The <math>\text{IF}_5</math> molecule is square-based pyramidal, the <math>\text{IF}_4^+</math> ion is seesaw shaped, and the <math>\text{IF}_6^-</math> ion is pentagonal-based pyramidal. The <math>\text{IF}_4^+</math> will be a Lewis acid and <math>\text{IF}_6^-</math> will be the Lewis base. Looking at the reverse reaction, <math>\text{IF}_4^+</math> accepts a fluoride ion, and thus it accepts an electron pair; while <math>\text{IF}_6^-</math> donates a fluoride ion, and thus it donates an electron pair.</p> 
13	<p>Thallium forms an iodide, <math>\text{TlI}_3</math>. Suggest the actual formulation of the compound given the following information:</p> $\text{Tl}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^+(\text{aq}) \quad E^\circ = 1.25 \text{ V}$ $\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{I}^-(\text{aq}) \quad E^\circ = 0.55 \text{ V}$ <p>Why would this formulation be expected?</p> <p><b>Thallium triiodide</b> is a chemical compound of thallium and iodine with formula <math>\text{TlI}_3</math>. Unlike the other thallium trihalides, which contain thallium(III), <math>\text{TlI}_3</math> is a thallium(I) compound and contains the triiodide ion, <math>\text{I}_3^-</math>.</p> <p>An appreciation as to why <math>\text{Tl}^+</math> is not oxidised to <math>\text{Tl}^{3+}</math> in the reaction:</p> $\text{Tl}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{Tl}^+ + \text{I}_2$ <p>can be gained by considering the standard reduction potentials of the half cells which are:</p> $\text{Tl}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^+ ; E_r^\circ = 1.252$ $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^- ; E_r^\circ = 0.5355;$ <p>The favoured reaction is therefore the reduction of <math>\text{Tl}^{3+}</math> (<math>1.252 &gt; 0.5355</math>)</p>

14	<p>Which description in the second list below can be correctly matched to each element or compound in the first list? There is only one match for each pair.</p> <table border="0"> <tr> <td><u>List 1</u></td> <td><u>List 2</u></td> </tr> <tr> <td>HClO<sub>4</sub></td> <td>Weak acid in aqueous solution</td> </tr> <tr> <td>CaF<sub>2</sub></td> <td>Charge transfer complex</td> </tr> <tr> <td>I<sub>2</sub>O<sub>5</sub></td> <td>Solid contains octahedrally sited chloride ion</td> </tr> <tr> <td>ClO<sub>2</sub></td> <td>Strong acid in aqueous solution</td> </tr> <tr> <td>[BrF<sub>6</sub>]<sup>+</sup></td> <td>Contains a halogen atom in a square planar coordination environment</td> </tr> <tr> <td>[IF<sub>6</sub>]<sup>-</sup></td> <td>Its formation requires the use of an extremely powerful oxidative fluorinating agent</td> </tr> <tr> <td>HOCl</td> <td>Anhydride of HIO<sub>3</sub></td> </tr> <tr> <td>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·Br<sub>2</sub></td> <td>Adopts a prototype structure</td> </tr> <tr> <td>ClF<sub>3</sub></td> <td>Possesses a distorted octahedral structure</td> </tr> <tr> <td>RbCl</td> <td>Used in the nuclear fuel industry to fluorinate uranium</td> </tr> <tr> <td>I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub></td> <td>Radical</td> </tr> <tr> <td>HClO<sub>4</sub></td> <td>Strong acid in aqueous solution</td> </tr> <tr> <td>CaF<sub>2</sub></td> <td>Adopts a prototype structure</td> </tr> <tr> <td>I<sub>2</sub>O<sub>5</sub></td> <td>Anhydride of HIO<sub>3</sub></td> </tr> <tr> <td>ClO<sub>2</sub></td> <td>Radical</td> </tr> <tr> <td>[BrF<sub>6</sub>]<sup>+</sup></td> <td>Its formation requires the use of an extremely powerful oxidative fluorinating agent</td> </tr> <tr> <td>[IF<sub>6</sub>]<sup>-</sup></td> <td>Possesses a distorted octahedral structure</td> </tr> <tr> <td>HOCl</td> <td>Weak acid in aqueous solution</td> </tr> <tr> <td>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·Br<sub>2</sub></td> <td>Charge transfer complex</td> </tr> <tr> <td>ClF<sub>3</sub></td> <td>Used in the nuclear fuel industry to fluorinate uranium</td> </tr> <tr> <td>RbCl</td> <td>Solid contains octahedrally sited chloride ion</td> </tr> <tr> <td>I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub></td> <td>Contains a halogen atom in a square planar coordination environment</td> </tr> </table>	<u>List 1</u>	<u>List 2</u>	HClO <sub>4</sub>	Weak acid in aqueous solution	CaF <sub>2</sub>	Charge transfer complex	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Solid contains octahedrally sited chloride ion	ClO <sub>2</sub>	Strong acid in aqueous solution	[BrF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	Contains a halogen atom in a square planar coordination environment	[IF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Its formation requires the use of an extremely powerful oxidative fluorinating agent	HOCl	Anhydride of HIO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ·Br <sub>2</sub>	Adopts a prototype structure	ClF <sub>3</sub>	Possesses a distorted octahedral structure	RbCl	Used in the nuclear fuel industry to fluorinate uranium	I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Radical	HClO <sub>4</sub>	Strong acid in aqueous solution	CaF <sub>2</sub>	Adopts a prototype structure	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Anhydride of HIO <sub>3</sub>	ClO <sub>2</sub>	Radical	[BrF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	Its formation requires the use of an extremely powerful oxidative fluorinating agent	[IF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Possesses a distorted octahedral structure	HOCl	Weak acid in aqueous solution	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ·Br <sub>2</sub>	Charge transfer complex	ClF <sub>3</sub>	Used in the nuclear fuel industry to fluorinate uranium	RbCl	Solid contains octahedrally sited chloride ion	I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Contains a halogen atom in a square planar coordination environment
<u>List 1</u>	<u>List 2</u>																																														
HClO <sub>4</sub>	Weak acid in aqueous solution																																														
CaF <sub>2</sub>	Charge transfer complex																																														
I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Solid contains octahedrally sited chloride ion																																														
ClO <sub>2</sub>	Strong acid in aqueous solution																																														
[BrF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	Contains a halogen atom in a square planar coordination environment																																														
[IF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Its formation requires the use of an extremely powerful oxidative fluorinating agent																																														
HOCl	Anhydride of HIO <sub>3</sub>																																														
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ·Br <sub>2</sub>	Adopts a prototype structure																																														
ClF <sub>3</sub>	Possesses a distorted octahedral structure																																														
RbCl	Used in the nuclear fuel industry to fluorinate uranium																																														
I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Radical																																														
HClO <sub>4</sub>	Strong acid in aqueous solution																																														
CaF <sub>2</sub>	Adopts a prototype structure																																														
I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Anhydride of HIO <sub>3</sub>																																														
ClO <sub>2</sub>	Radical																																														
[BrF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	Its formation requires the use of an extremely powerful oxidative fluorinating agent																																														
[IF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Possesses a distorted octahedral structure																																														
HOCl	Weak acid in aqueous solution																																														
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ·Br <sub>2</sub>	Charge transfer complex																																														
ClF <sub>3</sub>	Used in the nuclear fuel industry to fluorinate uranium																																														
RbCl	Solid contains octahedrally sited chloride ion																																														
I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Contains a halogen atom in a square planar coordination environment																																														
15.	<p>Escoja un método de síntesis razonable para cada uno de los siguientes haluros: SF<sub>6</sub>, LiF, CoF<sub>2</sub>, y PbI<sub>2</sub>.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Método</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>SF<sub>6</sub></b></td> <td>SF<sub>6</sub> can be prepared from the elements through exposure of S<sub>8</sub> to F<sub>2</sub>  <math>S_8 + 24 F_2 \rightarrow 8 SF_6</math></td> </tr> <tr> <td><b>LiF</b></td> <td>LiF is prepared from lithium hydroxide and hydrogen fluoride or by dissolving lithium carbonate in excess hydrogen fluoride, evaporating to dryness and heating to red hot.  <math>LiOH + HF \rightarrow LiF + H_2O</math></td> </tr> <tr> <td><b>CoF<sub>2</sub></b></td> <td>Cobalt(II) fluoride can be prepared from anhydrous cobalt(II) chloride or cobalt(II) oxide in a stream of HF:  <math>CoCl_2 + 2HF \rightarrow CoF_2 + 2HCl</math>  <math>CoO + 2HF \rightarrow CoF_2 + H_2O</math></td> </tr> <tr> <td><b>PbI<sub>2</sub></b></td> <td>Lead iodide can be obtained as a yellow precipitate by reacting solutions of lead(II) nitrate and potassium iodide:  <math>Pb(NO_3)_2(aq) + 2 KI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2 KNO_3(aq)</math></td> </tr> </tbody> </table>		Método	<b>SF<sub>6</sub></b>	SF <sub>6</sub> can be prepared from the elements through exposure of S <sub>8</sub> to F <sub>2</sub> $S_8 + 24 F_2 \rightarrow 8 SF_6$	<b>LiF</b>	LiF is prepared from lithium hydroxide and hydrogen fluoride or by dissolving lithium carbonate in excess hydrogen fluoride, evaporating to dryness and heating to red hot. $LiOH + HF \rightarrow LiF + H_2O$	<b>CoF<sub>2</sub></b>	Cobalt(II) fluoride can be prepared from anhydrous cobalt(II) chloride or cobalt(II) oxide in a stream of HF: $CoCl_2 + 2HF \rightarrow CoF_2 + 2HCl$ $CoO + 2HF \rightarrow CoF_2 + H_2O$	<b>PbI<sub>2</sub></b>	Lead iodide can be obtained as a yellow precipitate by reacting solutions of lead(II) nitrate and potassium iodide: $Pb(NO_3)_2(aq) + 2 KI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2 KNO_3(aq)$																																				
	Método																																														
<b>SF<sub>6</sub></b>	SF <sub>6</sub> can be prepared from the elements through exposure of S <sub>8</sub> to F <sub>2</sub> $S_8 + 24 F_2 \rightarrow 8 SF_6$																																														
<b>LiF</b>	LiF is prepared from lithium hydroxide and hydrogen fluoride or by dissolving lithium carbonate in excess hydrogen fluoride, evaporating to dryness and heating to red hot. $LiOH + HF \rightarrow LiF + H_2O$																																														
<b>CoF<sub>2</sub></b>	Cobalt(II) fluoride can be prepared from anhydrous cobalt(II) chloride or cobalt(II) oxide in a stream of HF: $CoCl_2 + 2HF \rightarrow CoF_2 + 2HCl$ $CoO + 2HF \rightarrow CoF_2 + H_2O$																																														
<b>PbI<sub>2</sub></b>	Lead iodide can be obtained as a yellow precipitate by reacting solutions of lead(II) nitrate and potassium iodide: $Pb(NO_3)_2(aq) + 2 KI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2 KNO_3(aq)$																																														

16.

En la mesa de laboratorio del profesor hay seis botellas que contienen los productos de la síntesis de los haluros siguientes:  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NI}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{SnCl}_4$ . Por desgracia las etiquetas de las botellas se han perdido. Examine las botellas e intente etiquetarlas de nuevo sabiendo que. La botella A contiene un sólido blanco, la botella B contiene un sólido rojo intenso, la botella C contiene un gas incoloro, la botella D contiene escamas de color violeta pálido, la botella E contiene un líquido incoloro y la botella F está rota debido a la explosión que se produjo en el intento de preparar el compuesto que debería contener.

	Características	botella
$\text{CrCl}_3$	Escamas de color violeta cuando es anhidro, la forma hidratada es verde	D
$\text{HgI}_2$	Compuesto de color rojo que se vuelve amarillo a alta temperatura. <i>HgI<sub>2</sub> crystallizes under ambient conditions from various solvents and by sublimation into three concomitant polymorphs whose colors are red, orange, and yellow. The orange and yellow phases are metastable and transform into the red phase when touched. A phase transition from red to yellow occurs at 400 K. [Hostettler et al, Helvetica Chimica Acta, 2003, 86, 1410]</i>	B
$\text{NF}_3$	Gas incoloro, inodoro y poco reactivo	C
$\text{NI}_3$	Sólido extremadamente sensible que explota por contacto	F
$\text{SnCl}_2$	Sólido blanco	A
$\text{SnCl}_4$	El $\text{SnCl}_4$ anhidro es un líquido incoloro a TA	E



17.

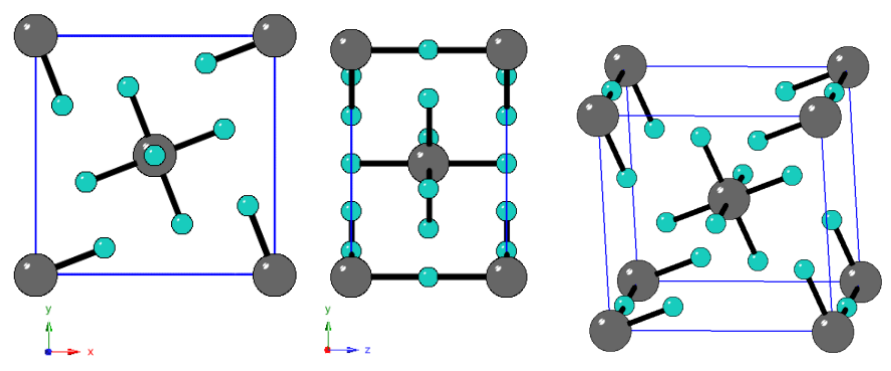
P3\_2017

Los datos cristalográficos del compuesto  $\text{UF}_5$  (icsd\_35287) se dan a continuación

**BCS File Format**

```
#F5 U1 :: I4/M :: CC=35287
87
6.5259 6.5259 4.4717 90. 90. 90.
3
U 1 2a 0 0 0
F 1 2b 0 0 0.5
F 2 8h 0.2885 0.1123 0
```

La estructura cristalina se muestra en las figuras siguientes.



Describe la estructura cristalina e indique el contenido de la celda unidad.



Determine todas las distancias de enlace U-F (explique la diferencia), y las distancias intermoleculares U-U y F-F más cortas.

Dibuje el poliedro de coordinación del U.

- Es una celda tetragonal centrada en el interior del cuerpo I. El empaquetamiento cristalino se puede describir en bases a cadenas de octaedros  $UF_6$  que comparten aristas y discurren a lo largo de la dirección  $[001]$ , paralelas al eje  $c$ . Unas cadenas están centradas en  $x=0$  y  $y=0$  y la otra en  $x=1/2$  y  $y=1/2$ . Cristalográficamente tenemos un único tipo de U por lo que ambas cadenas son equivalentes, y dos tipos de F: los terminales (F2) y los puente (F1); éstos son los conectan los octaedros para formar las cadenas.
- El contenido de la celda unidad se obtiene de las multiplicidades U: 2, F1: 2, F2: 8, lo que da  $U_2F_{10}$ , como la fórmula el  $UF_5$ , el contenido es  $Z = 2$

Otra forma

$$U = 8 \times (1/8) + 1 = 2;$$

$$F \text{ puente} = 4 \times (1/4) + 2 \times (1/2) = 2$$

$$F \text{ terminales} = 4 + 8 \times (1/2) = 8$$

$$\text{Total: } 2 \text{ U y } 10 \text{ F} \Rightarrow Z = 2$$

- Por lo tanto vamos a tener dos tipos de distancias de enlace U-F (UF-F1 y U-F2)

$$d(U-F1) = c/2 = 4.4717/2 = \mathbf{2.236 \text{ \AA}}$$

$$d(U-F2) = [(0.2885a)^2 + (0.1123a)^2]^{1/2} = [1.8827^2 + 0.7329^2]^{1/2} = \mathbf{2.020 \text{ \AA}}$$

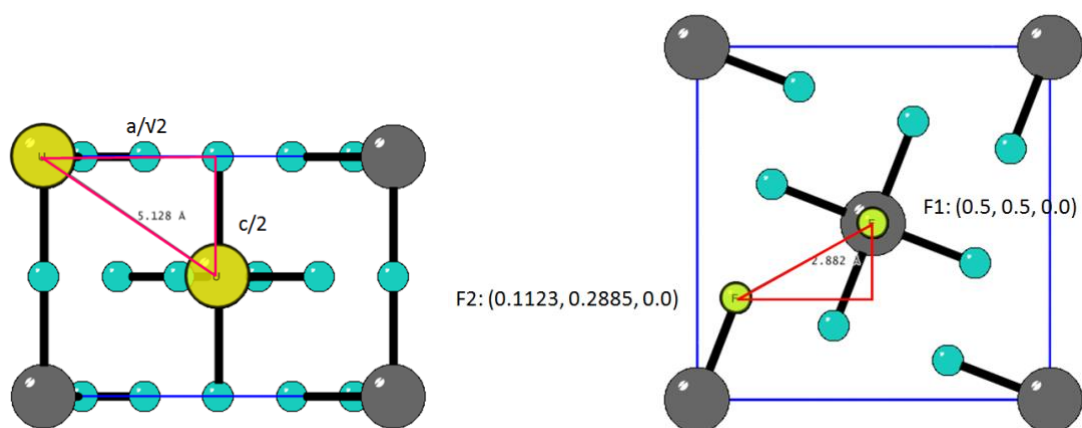
Las distancias U-F<sub>p</sub> son apreciablemente más largas que las U-F<sub>t</sub>.

- La distancia U-U más corta es  $c$  ( $\mathbf{4.472 \text{ \AA}}$ ), que es la distancia de separación entre 2 octaedros  $UF_6$  consecutivos, pero estos corresponden a la misma molécula, por lo tanto la distancia intermolecular U-U será:

$$d(U-U) = [(a/\sqrt{2})^2 + (c/2)^2]^{1/2} = \mathbf{5.128 \text{ \AA}}$$

- Las distancias F-F más cortas, se dan en el plano  $xy$  entre los F terminales y los F puente de cadenas adyacentes

$$d(F-F) = [(a\Delta x)^2 + (a\Delta y)^2]^{1/2} = [(6.5259 \times 0.3877)^2 + (6.5259 \times 0.2115)^2]^{1/2} = \mathbf{2.882 \text{ \AA}}$$



Howard, C.J.; Taylor, J.C.; Waugh, A.B., Journal of Solid State Chemistry, 1982, 45, 396.

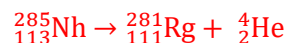
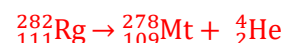
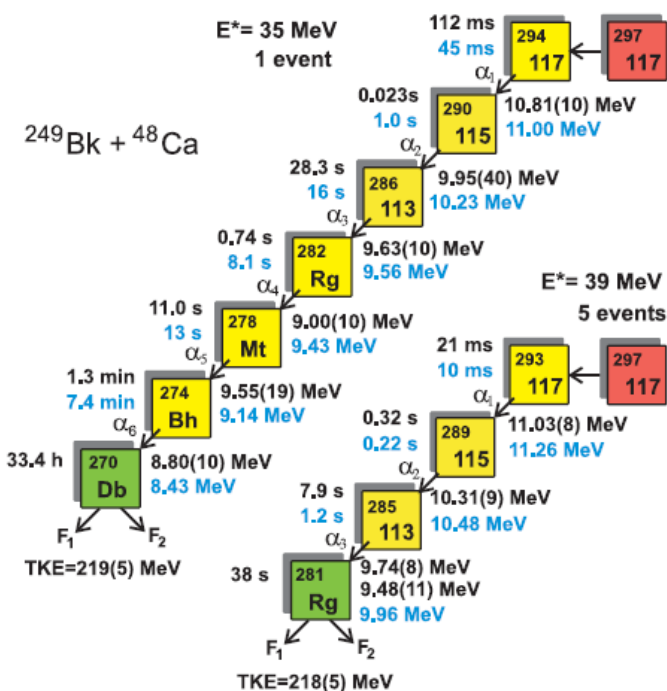
Cuando se bombardea con núcleos de  $^{48}\text{Ca}$  un blanco de  $^{249}\text{Bk}$  se forma  $^{293}\text{Ts}$ . este sufre una cadena de desintegraciones alfa hasta llegar a los isótopos dubnio-270 o roengenio-281, que se desintegran mediante un proceso de autofisión.

Escriba todas las ecuaciones de la cadena de desintegración e identifique los isótopos que se forman. Este experimento se llevo a cabo según el procedimiento descrito por Oganessian y col.:

*The discovery of a new chemical element with atomic number  $Z = 117$  is reported. The isotopes  $^{293}117$  and  $^{294}117$  were produced in fusion reactions between  $^{48}\text{Ca}$  and  $^{249}\text{Bk}$ . Decay chains involving 11 new nuclei were identified by means of the Dubna gas-filled recoil separator. The measured decay properties show a strong rise of stability for heavier isotopes with  $Z \geq 111$ , validating the concept of the long sought island of enhanced stability for superheavy nuclei.*

PRL, 2010, 104, 142502

DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.142502



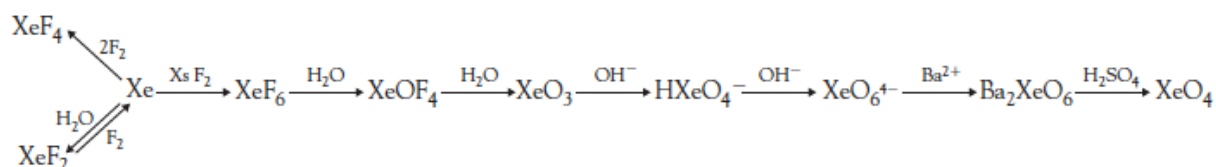
Every aspect of the world today – even politics and international relations – is affected by chemistry. Linus Pauling

Tema 14. G.18: Gases Nobles

Problemas

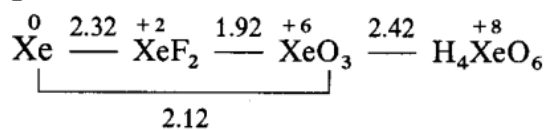
**RAZONAD TODAS LAS RESPUESTAS**

- 18.1 Write balanced chemical equations for the following chemical reactions: (a) xenon with difluorine in a 1:2 mole ratio; (b) xenon tetrafluoride with phosphorus trifluoride.
- 18.2 Write balanced chemical equations for the following chemical reactions: (a) xenon difluoride with water; (b) solid barium perxenate with sulfuric acid.
- 18.3 Describe the trends in the physical properties of the noble gases.
- 18.4 Why is argon (thermal conductivity  $0.017 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at  $0^\circ\text{C}$ ) more commonly used as a thermal insulation layer in glass windows than xenon (thermal conductivity  $0.005 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at  $0^\circ\text{C}$ )?
- 18.5 What are the unusual features of liquid helium?
- 18.6 Why would we expect noble gas compounds to exist?
- 18.7 A bright green ion,  $\text{Xe}_2^+$ , has been identified. Suggest the bond order for this ion, showing your reasoning.
- 18.8 Bartlett's noble gas compound is now known to contain the  $\text{XeF}^+$  ion. Construct the electron-dot formula for this ion. By comparison with interhalogen chemistry, would this ion be predicted to exist?
- 18.9 What are the key thermodynamic factors in the formation of xenon-fluorine compounds?
- 18.10 For the formation of xenon tetrafluoride,  $\Delta G_f^\circ = -121.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\Delta H_f^\circ = -261.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Determine the value for the standard entropy of formation of this compound. Why do you expect the sign of the entropy change to be negative?
- 18.11 Estimate the enthalpy of formation of xenon tetrachloride from the following data: bond energy ( $\text{Xe}-\text{Cl}$ ) [estimated] =  $86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; enthalpy of sublimation of solid xenon tetrachloride [estimated] =  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Obtain any other required data from the data tables in the appendices.
- 18.12 One of the few krypton compounds known is krypton difluoride,  $\text{KrF}_2$ . Calculate the enthalpy of formation of this compound using the data in the appendices (the  $\text{Kr}-\text{F}$  bond energy is  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
- 18.13 Construct an electron-dot structure for  $\text{XeOF}_4$  with a xenon-oxygen (a) single bond; (b) double bond. Decide which is more significant on the basis of formal charge.
- 18.14 Determine the shapes of the following ions: (a)  $\text{XeF}_3^+$ ; (b)  $\text{XeF}_5^+$ ; (c)  $\text{XeO}_6^{4-}$ .
- 18.15 Determine the oxidation number of xenon in each of the compounds in Exercise 18.14.
- 18.16 Which of the noble gases would you choose as (a) the lowest-temperature liquid refrigerant? (b) the least expensive inert atmosphere? (c) an electric discharge light source requiring a safe gas with the lowest ionization energy?
- 18.17 It is possible to prepare a series of compounds of formula  $\text{MXeF}_7$ , where M is an alkali metal ion. Which alkali metal ion should be used in order to prepare the most stable compound?
- 18.18 Suggest an explanation why xenon forms compounds with oxygen in the +8 oxidation state but with fluorine only up to an oxidation state of +6.
- 18.19 Write a balanced chemical equation for the reaction of krypton difluoride with gold to give  $(\text{KrF})^+[\text{AuF}_6]^-$ .
- 18.20 Briefly discuss why radon is a health hazard.
- 18.21 Write balanced chemical equations corresponding to each transformation in the element reaction flowchart for xenon (page 496).

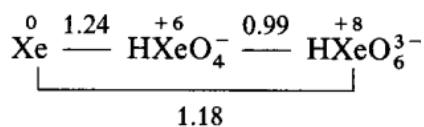


1. (a) Write the balanced half reaction of the reduction of  $\text{XeO}_3$  to xenon gas in an aqueous acidic solution. (Include all states of matter in your equation.) (b) Calculate the skip potential for the  $\text{XeO}_3/\text{Xe}$  redox couple at  $\text{pH} = 0$ . (c) Calculate the reduction potential of this half reaction at  $\text{pH} = 5$  with 1 mol/L concentrations of  $\text{XeO}_3$  and 1 atm of xenon.

**pH = 0**



**pH = 14**



2. The historic experiment that led to the discovery of noble-gas reactivity by N. Bartlett at UBC was the oxidation of molecular oxygen by  $\text{PtF}_6$  according to the equation given below. What is the mechanism of this redox reaction? What can you say about the rate of reaction that you would expect?  
 $\text{PtF}_6(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow [\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-](\text{s})$

Tema 15. Metales de transición

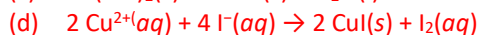
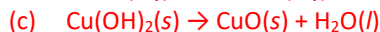
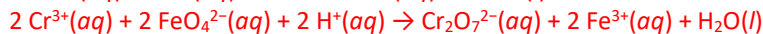
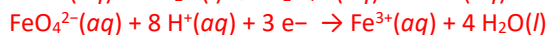
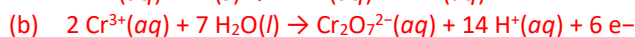
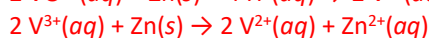
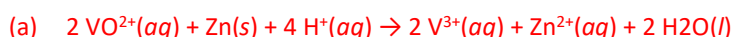
Problemas

**RAZONAD TODAS LAS RESPUESTAS**

20.1 Write balanced equations for (a) the reaction between titanium(IV) chloride and oxygen gas; (b) sodium dichromate with sulfur at high temperature; (c) the warming of copper(II) hydroxide.



20.2 Write balanced equations for (a) the reduction of vanadyl ion by zinc metal in acidic solution (two equations); (b) the oxidation of chromium(III) ion to dichromate ion by ferrate ion, which itself is reduced to iron(III) ion in acid solution (write initially as two half-equations); (c) the addition of excess hydroxide ion to copper(II) hydroxide; (d) the reaction between copper(II) ion and iodide ion.




20.3 Discuss briefly how the stability of the oxidation states of the 3d transition metals changes along the row.

The first four members of the period are found in oxidation states up to and including their group number. From iron through to copper, the stable oxidation states are much lower and decrease. Manganese, iron, and cobalt each form oxides in which one-third of the metal ions are in the +2 state and the other two-thirds in the +3 state. Unlike the main group metals, transition metals exhibit almost every possible oxidation number; for example, there are various compounds of manganese in which manganese has every oxidation number from +7 to -1

1ST	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Grupo	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Config. [Ar]+	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
EO			-1	-4, -2, -1	-3, -2, -1	-2	-1			
		0	0	0	0	0	0	0		
		1	1	1	1	1	1	1	1	1
		2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	4	4	4	4	4		
			5	5	5	5	5			
				6	6	6				
					7					

I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>, (kJ/mol)

4000  Zn

20.4 Identify uses for (a) titanium(IV) oxide; (b) chromium(III) oxide; (c) silver nitrate.

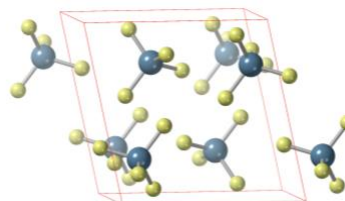
(a) White pigment

(b) green pigment;

(c) starting material for making other silver compounds (and as a laboratory reagent)

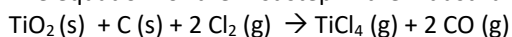
20.5 What evidence do you have that titanium(IV) chloride is a covalent compound? Suggest why this is to be expected.

Titanium tetrachloride is the inorganic compound with the formula  $\text{TiCl}_4$ . It is an important intermediate in the production of titanium metal and the pigment titanium dioxide.  $\text{TiCl}_4$  is a volatile liquid. Upon contact with humid air, it forms thick clouds of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and hydrochloric acid, a reaction formerly exploited to produce fake smoke on film sets.



El  $\text{TiCl}_4$  es un líquido a temperatura ambiente. Los haluros de los metales de transición en sus estados de oxidación más altos suelen ser moleculares.

20.6 The equation for the first step in the industrial extraction of titanium is

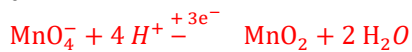


Which element is being oxidized and which is being reduced in this process?

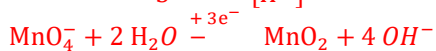
Chlorine is being reduced (from 0 to -1), and carbon is being oxidized (from 0 to +2).

20.7 Write balanced half-equations for the reduction of permanganate ion in (a) acidic solution; (b) basic solution.

a1.



$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{3} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 1.693 - 0.0788\text{pH}$$



$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{3} \log [\text{OH}^-]^4 = 0.6 - 0.0788(\text{pH} - 14) = 1.70 - 0.0788\text{pH}$$

20.8 Aluminum is the most abundant metal in the Earth's crust. Discuss the reasons why iron, not aluminum, is the more important metal in the world's economy.

Although aluminum is plentiful in the Earth's crust, it is usually found in such minerals as clays, from which extraction is very difficult. It is only from the rare bauxite ore that aluminum is commercially obtainable. Even then, high-cost electrolytic methods must be used for the extraction process. Iron can be obtained from the plentiful deposits of iron oxides by a low-cost coke reduction process.

20.9 Contrast how iron(II) chloride and iron(III) chloride are synthesized.

Anhydrous iron(II) chloride,  $\text{FeCl}_2$ , can be made by passing a stream of dry hydrogen chloride over the heated metal; the hydrogen produced acts as a reducing agent, preventing iron(III) chloride from being formed:



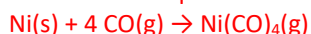
Iron(III) chloride can be made by heating iron in the presence of dichlorine:



La obtención de Fe(III) requiere condiciones más oxidantes que la obtención de Fe(II), por eso, hay que emplear  $\text{Cl}_2$  para obtener el primero.

20.10 In the purification of nickel metal, tetracarbonylnickel(0) is formed from nickel at a lower temperature, while the compound decomposes at a higher temperature. Qualitatively discuss this equilibrium in terms of the thermodynamic factors, enthalpy, and entropy.

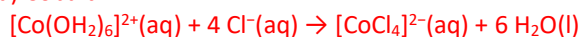
The chemical equation is



Formation of this compound requires a net decrease of three moles of gas, resulting in a decrease in entropy. Hence the forward reaction must be enthalpy driven (that is, exothermic). The decomposition reaction is favored at higher temperatures. This is logical when the relationship  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  is considered. For the reverse reaction, both  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  are positive, thus as the temperature increases,  $(-T\Delta S^\circ)$  will become increasingly negative, to the point where the term exceeds  $\Delta H^\circ$  and the reverse reaction becomes spontaneous (negative  $\Delta G^\circ$ ).

20.11 Identify each metal from the following tests and write balanced equations for each reaction: (a) Addition of chloride ion to a pink aqueous solution of this cation gives a deep blue solution. (b) Concentrated hydrochloric acid reacts with this metal to give a colorless solution. On dilution, a white precipitate is formed. (c) Addition of acid to this yellow anion results in an orange-colored solution.

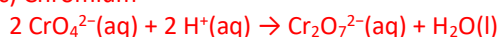
(a) Cobalt:



(b) Copper:



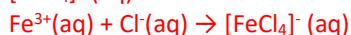
(c) Chromium



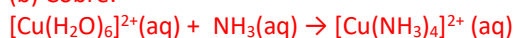
20.12 Identify each metal from the following tests and write balanced equations for each reaction: (a) Acidifying a solution of this cation gives a pale violet solution and, on addition of chloride ion, a yellow solution is formed. (b)

Addition of ammonia to this pale blue cation gives a deep blue solution. (c) Addition of thiocyanate solution to this almost colorless cation gives a deep red color.

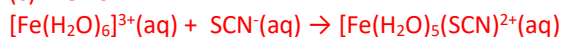
(a) Hierro



(b) Cobre:

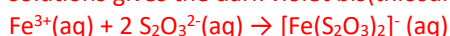


(c) Hierro:

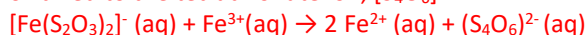


- 20.13 A solution containing a colorless anion is added to a cold solution containing a pale yellow solution of a cation. A violet solution is formed that becomes colorless on warming to room temperature. Identify the ions and write a balanced chemical equation for each step.

Disoluciones acuosas de los metales de la 1ª serie de transición que presentan color amarillo son el Fe(III) y V(V). A unique reaction of iron(III) ion is that with an ice-cold solution of thiosulfate. Mixing these two nearly colorless solutions gives the dark violet bis(thiosulfato)ferrate(III) ion:



When the solution is warmed to room temperature, the iron(III) is reduced to iron(II) and the thiosulfate is oxidized to the tetrathionate ion,  $[\text{S}_4\text{O}_6]^{2-}$ :



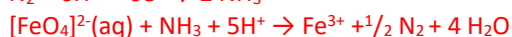
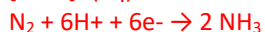
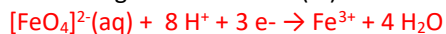
- 20.16 When iron(III) salts are dissolved in water, a yellow-brown color is observed. Only after addition of a few drops of dilute nitric acid can the very pale purple color of the hexaaquairon(III) ion be seen. Explain.

The aqueous iron(III) ion hydrolyses in aqueous solution:



thus the yellow color of the hydroxy-species predominates unless acid is added to "drive" the equilibrium to the left to give the pale purple color of the hexaaquairon(III) ion.

- 20.17 The ferrate(VI) ion,  $\text{FeO}_4^{2-}$ , is such a strong oxidizing agent that it will oxidize aqueous ammonia to nitrogen gas, itself being reduced to iron(III) ion. Write a balanced equation for the reaction.



- 20.18 When iron(III) forms a complex with dimethylsulfoxide,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , is the ligating atom likely to be the oxygen or the sulfur? Explain your reasoning.

Oxygen. Iron(III) is a hard acid, while oxygen is a hard base (and sulfur is a soft base).

- 20.19 Of the two common oxides of chromium, chromium(VI) oxide and chromium(III) oxide, which should have the lower melting point? Explain your reasoning.

Compuesto	aspecto	p.f.	solubilidad	acido-base	tipo sólido
$\text{CrO}_3$	cristales rojos	190	soluble	ácido	CEX 1D, oS16
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	polvo verde	2450	insoluble	anfótero	iónico 3D, hR10

El  $\text{CrO}_3$  es un compuesto covalente extendido de tetraedro  $\text{CrO}_4$  que comparten vértices(1D) y el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es un compuesto iónico 3D con estructura tipo corindón.

- 20.20 Of the two common oxides of chromium, chromium(VI) oxide and chromium(III) oxide, which should be acidic? Explain your reasoning.

Chromium(VI) oxide should be acidic. It is the metal in the higher oxidation state (that is, with the more oxygens) that will exhibit the more acidic properties.

- 20.21 Suggest why chromium(III) nitrate dissolves in water to form an acidic solution.

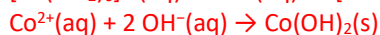
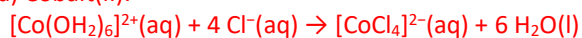
El Cr(III) es un catión ácido, por lo tanto, el acuocomplejo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  tendera a liberar protones.

- 20.23 Suggest why copper(I) chloride is insoluble in water.

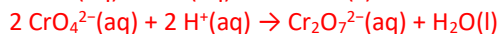
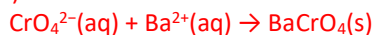
Es un compuesto iónico con estructura tipo ZnS cF8, que presenta carácter covalente. Las entalpías de hidratación no son suficientemente grandes como para superar la energía reticular.

20.26 Identify each of the following ions and write net ionic equations for each reaction: (a) A pale pink cation that gives a deep blue color with chloride ion. The cation gives a blue solid with hydroxide ion. (b) A yellow anion that gives a yellow precipitate with barium ion. Addition of acid to the anion causes a color change to orange. The orange anion is reduced by sulfur dioxide to give a green cation; the other product is a colorless anion that gives a white precipitate with barium ion. (c) A pale blue cation that reacts with zinc metal to give a red-brown solid. Addition of the pale blue cation to excess ammonia gives a deep blue color.

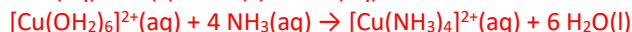
(a) Cobalt(II):



(b) Chromate:



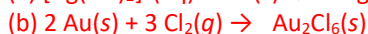
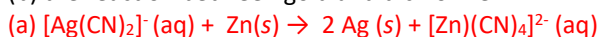
(c) Copper(II):



21.1 Write balanced equations for

(a) the reaction between the dicyanoargentate ion and zinc metal;

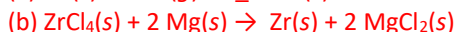
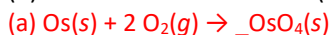
(b) the reaction between gold and dichlorine.



21.2 Write balanced equations for

(a) the heating of osmium in oxygen;

(b) the reaction of zirconium(IV) chloride with magnesium.



21.7 What evidence do you have that osmium(VIII) oxide is a covalent compound? Suggest why this is to be expected.

El  $\text{OsO}_4$  es volátil: se sublima a temperatura ambiente. Es soluble en un amplio rango de disolventes orgánicos y moderadamente soluble en agua, con la cual reacciona reversiblemente para formar ácido ósmico. La molécula de tetróxido de osmio es tetraédrica y por lo tanto es no-polar. Esta no-polaridad ayuda al  $\text{OsO}_4$  a penetrar las membranas celulares cargadas. El  $\text{OsO}_4$  es 518 veces más soluble en  $\text{CCl}_4$  que en agua. El que sea volátil significa que las fuerzas intermoleculares son débiles, por lo tanto, debe ser un compuesto covalente molecular.

21.10 Suggest why silver bromide and iodide are colored even though both silver and halide ions are colorless.

The charge transfer process can be represented as:



where X represents the halide ion. As the halide ion is more readily oxidized, the absorption of light will be of lower energy—more and more in the visible part of the spectrum. As iodide is the easiest oxidized and chloride the least, this represents the order of visible color intensity.

21.11 Suggest two possible reasons why the highest oxidation-state fluoride of manganese is  $\text{MnF}_4$ , while that of technetium is  $\text{TcF}_6$  and of rhenium is  $\text{ReF}_7$ .

El número de coordinación depende también del tamaño del átomo central.

21.16 Platinum(IV) fluoride has a melting point of about  $600^\circ\text{C}$ , while platinum(VI) fluoride has a melting point of  $61^\circ\text{C}$  and a boiling point of  $69^\circ\text{C}$ . Comment.

From the comparative melting points it can be inferred that the bonding in platinum(IV) fluoride is predominantly ionic while that in platinum(VI) fluoride is predominantly covalent.

21.20 Tungsten forms iodides of empirical formula  $\text{WI}_2$  and  $\text{WI}_3$ . What do you suggest is the likely product from the reaction of tungsten metal with fluorine gas? Give your reasoning.

Fluorine tends to promote metals to their highest oxidation states, because it is a strong oxidizing agent, whereas iodide ion is a reducing agent; thus the most likely product with fluorine is  $\text{WF}_6$ .

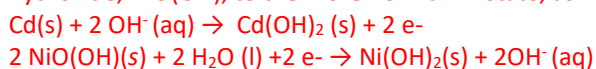
22.1 Write balanced chemical equations for the following chemical reactions:



- (a) zinc metal with liquid bromine  
 (b) the effect of heat on solid zinc carbonate  
 (a)  $\text{Zn}(s) + \text{Br}_2(l) \rightarrow \text{ZnBr}_2(s)$   
 (b)  $2 \text{Au}(s) + 3 \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Au}_2\text{Cl}_6(s)$

22.7 Write the two half-equations for the charging process of the NiCad battery.

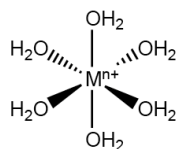
The most significant use of cadmium is in the rechargeable NiCad battery. In the discharge cycle, cadmium is oxidized to cadmium hydroxide, while nickel is reduced from the unusual oxidation state of 13 in nickel(III) oxide hydroxide,  $\text{NiO}(\text{OH})$ , to the more normal 12 state, as nickel(II) hydroxide. The electrolyte is hydroxide ion:



*Los metales saldrán de oscuras y lóbregas cavernas y pondrán a la raza humana en un estado de gran ansiedad, peligro y muerte. Leonardo da Vinci*

## TRANSITION METAL ION COLOURS

Transition metals form coloured compounds and complexes. These colours can vary depending on the charge on the metal ion, and the number and type of groups of atoms (called ligands) attached to the metal ion. In aqueous solutions, the ions form complexes with the colours shown to the right.



HYDRATED TRANSITION METAL ION

Electrons are arranged around the nucleus of the metal atom in orbitals. Transition metals, unlike other metals, have partially filled d orbitals, which can hold up to 10 electrons. When ligands are present, some d orbitals become higher in energy than before, and some become lower. Electrons can then move between these higher and lower d orbitals by absorbing a photon of light. This absorption of light affects the perceived colour of the compound or complex. The wavelength of the light absorbed is affected by the size of the energy gap between the d orbitals, which is in turn affected by the type of ligand and the charge on the metal ion.

2014 COMPOUND INTEREST WWW.COMPOUNDCHEM.COM

