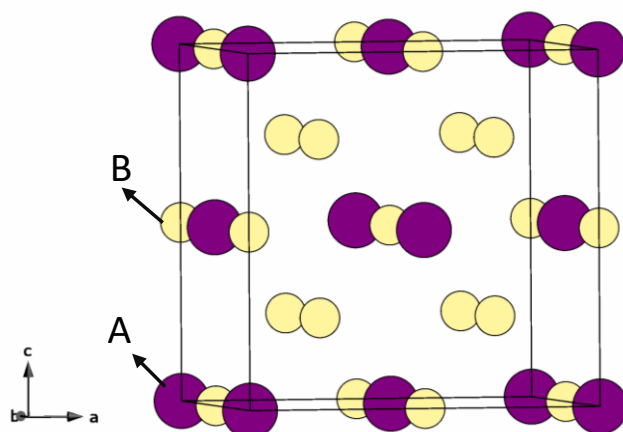




VEINTICINCO CUESTIONES DE QUÍMICA INORGÁNICA

Dra. M^a Elena Arroyo y de Dompablo
Departamento de Química Inorgánica
Universidad Complutense de Madrid



INFO ABOUT RIGHTS
2506062000371
www.safecreative.org/work



Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0



Prólogo

Esta colección de ejercicios y problemas de **Química Inorgánica** ha sido elaborada con el objetivo de ofrecer un conjunto diverso de cuestiones que abordan aspectos esenciales de la disciplina, tanto desde un punto de vista teórico como aplicado. A lo largo de las veinticinco cuestiones se exploran temas fundamentales, como la teoría del enlace (TEV y TOM), estructuras moleculares y cristalinas, química de los elementos representativos y de transición, diagramas de bandas y densidad de estados, propiedades periódicas, termodinámica de compuestos inorgánicos, así como aplicaciones relacionadas con la Química del Estado Sólido. Cada cuestión ha sido concebida para fomentar el razonamiento químico, el análisis crítico de datos y la integración de diferentes marcos conceptuales.

La autora agradece a las Profesoras Esther García, Susana García y Marina Parras del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid, por sus comentarios y sugerencias en la elaboración de estas cuestiones.

Cuestión 1

En los siguientes apartados, utilice la Teoría de Enlace de Valencia (TEV) y Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) para interpretar la geometría, el orden de enlace y las propiedades de distintas moléculas.

a) Para el diagrama de orbitales moleculares de la figura A, proponga razonadamente de qué compuesto se trata. ¿Qué propiedades y reactividad se deducen del diagrama?

b) En anión BO_3^{3-} presenta geometría triangular plana (ángulo O-B-O = 120°) y tres distancias B-O equivalentes. Utilizando TEV y TOM proponga esquemáticamente un modelo para el enlace tipo sigma de este oxoanión.

c) El anión sulfato presenta geometría tetraédrica, con cuatro distancias de enlace de 1,49 Å. Por otro lado, se sabe que $d(\text{S}=\text{O}) = 1,40\text{Å}$ y $d(\text{S}-\text{O}) = 1,54\text{Å}$. Para el diagrama de orbitales moleculares de la figura B, una vez nombrados los orbitales atómicos y moleculares, discuta si el orden de enlace que se deduce es congruente con los datos de las distancias de enlace.

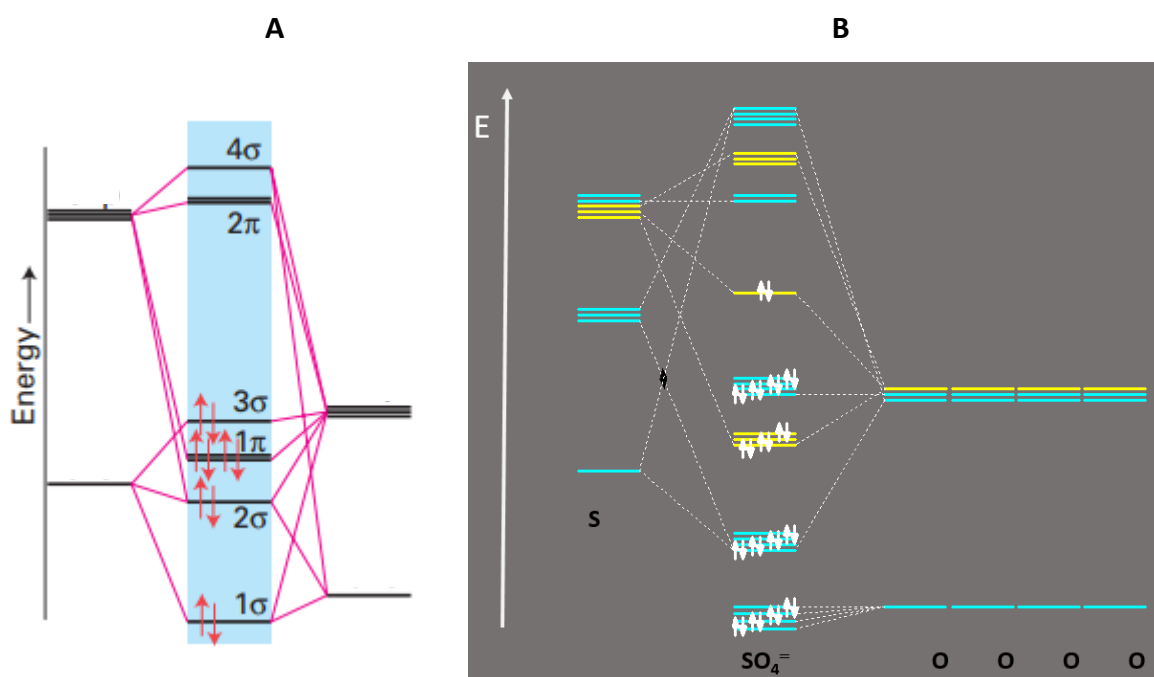


Figura A tomada de "Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Fifth Edition, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong, Ed: Oxford University Press, 2010

Cuestión 2

A la vista de los siguientes datos, discuta la capacidad de los elementos del grupo 16 para formar cadenas.

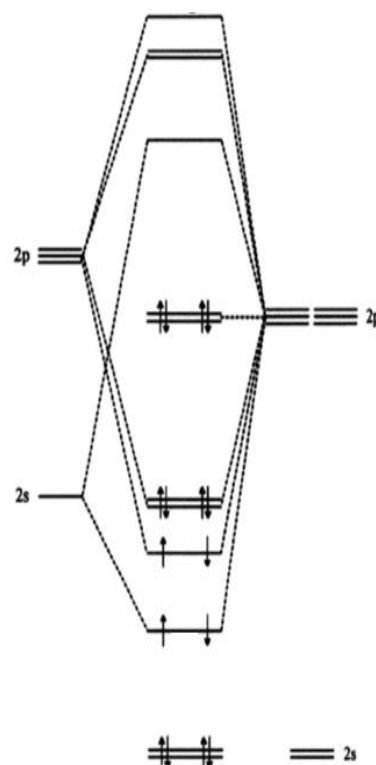
Enlace	Energía enlace Simple (kJ / mol)	Energía enlace doble (kJ / mol)
Oxígeno-oxígeno	142	492
Azufre-azufre	270	425
Selenio-selenio	210	335

Cuestión 3

Indique a qué molécula puede corresponder el siguiente diagrama de orbitales moleculares. Asigne la identidad de los orbitales atómicos que están representados y nombre los orbitales moleculares formados. En base al diagrama mostrado, justifique:

- el orden de enlace de la molécula
- la geometría que presenta
- si tiene momento dipolar elevado
- si podría actuar como base y/o ácido de Lewis.

Proponga un modelo de TEV para explicar la geometría y el enlace de esta molécula. *Dicho modelo debe ser consistente con el diagrama de orbitales moleculares que ha completado.*



Cuestión 4

Sobre los elementos del grupo 16 y sus combinaciones hidrogenadas.

- Describa la forma estable del azufre en condiciones ordinarias.
- Las entalpías de formación de H_2O (-237 kJ/mol) y de H_2S (-33 kJ/mol) difieren significativamente. Sabiendo que las energías de enlace H-O y H-S son 463 y 368 kJ/mol, respectivamente, justifique a qué se debe la diferente estabilidad de estas combinaciones hidrogenadas. Como punto de partida, utilice los ciclos termoquímicos adecuados.
- Para H_2S , H_2Se y H_2Te , explique por qué el punto de ebullición aumenta al descender en el grupo.



Cuestión 5

Discuta si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas

- a) La síntesis del NH_3 es un hito histórico, con gran repercusión en el crecimiento de la población mundial.
- b) La contaminación atmosférica con NO_2 origina lluvia ácida.
- c) En las combinaciones oxigenadas del grupo 15, el índice de coordinación aumenta al descender en el grupo
- d) Los oxoaniones ClO_4^- y BO_3^{3-} tienen geometría tetraédrica
- e) Las oxosales son sólidos iónicos
- f) NO_3^- es un anión muy poco estable, por eso HNO_3 es un ácido fuerte

Cuestión 6

Para responder los siguientes apartados, aplique conceptos de energía de enlace, entalpía de formación y geometría molecular. Puede utilizar ciclos termoquímicos.

- a) Las energías de enlace ($\text{B-H}_{\text{terminal}}$) y ($\text{B-H}_{\text{puente-B}}$) son 380 y $440 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, B_2H_6 es una molécula inestable ($\Delta H_f = 36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Explique a qué puede atribuirse este hecho.

Datos $\Delta H_{\text{atomización}}$: $\text{H}_2 = 218 \text{ kJ/mol}$ $\text{B} = 564 \text{ kJ/mol}$

- b) ¿Qué geometría molecular tendría el tetracloruro de xenón? Justifique si el tetracloruro de xenón será un sólido molecular estable.

Datos (kJ/mol): $\Delta H_{\text{enlace Xe-Cl}} = 86$, $\Delta H_{\text{sublimación XeCl}_4} = 60$, $\Delta H_{\text{disociación Cl}_2} = 242$

Cuestión 7

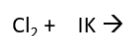
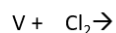
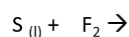
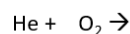
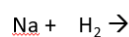
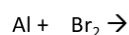
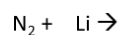
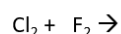
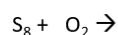
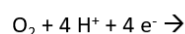
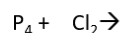
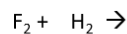
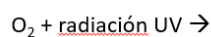
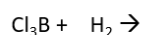
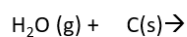
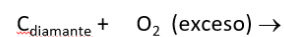
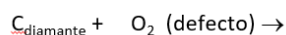
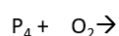
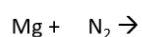
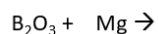
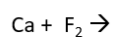
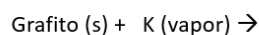
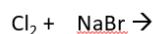
En base a los siguientes datos, explique detalladamente la relación entre composición-diagrama de bandas-propiedades para las formas diamantinas de los elementos del grupo 14.

	Máximo función de distribución radial ns (Å)	Máximo función de distribución radial np (Å)	Energía ns (eV)	Energía np (eV)	Band-gap (kJ/mol)	Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C	0.65	0.64	-19.2	-11	580	$< 10^{-18}$
Si	0.95	1.15	-14.7	-7.5	117	5×10^{-6}
Ge	0.95	1.19	-15.4	-7.3	69	0.02
Sn	1.09	1.37	-13.8	-6.7	7	10^4



Cuestión 8

Ajuste las siguientes reacciones:



Cuestión 9

Los siguientes apartados se centran en la importancia de las reacciones de óxido-reducción en solución acuosa para evaluar la estabilidad y reactividad de los compuestos inorgánicos.

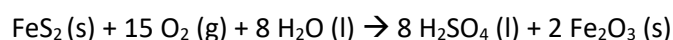
a) A partir de los potenciales estándar de reducción, construya un diagrama de Frost-Ebsworth para el Mn. Discuta la estabilidad termodinámica de las disoluciones ácidas de Mn^{2+} en contacto con el aire.

DATOS: $E^\circ (\text{2H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1.54 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0) = -1.19 \text{ V}$.

b) El ión *yoduro* tiene una concentración en el agua del mar en torno a 0.06 mg/l. Se desea determinar la concentración de ion yoduro presente en el agua del mar Mediterráneo mediante una valoración redox en medio ácido. Se dispone de disoluciones de dicromato potásico y de nitrato de zinc. Elegir el reactivo más adecuado para determinar el contenido en yoduro sódico presente en el agua de mar. Ajustar la reacción que tiene lugar, y calcular su potencial normal en condiciones estándar. ¿Cómo afecta el pH del medio a la energía libre de la reacción?

DATOS: $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$; $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$

c) La pirita sufre un proceso de meteorización química según la reacción:



Identifique el oxidante y el reductor. Ajuste las semirreacciones de reducción y oxidación.

Cuestión 10

La figura muestra un corte geológico. Documentétese adecuadamente, y responda a las siguientes cuestiones

- ¿Qué elementos químicos puede encontrar en las areniscas y las arcillas? ¿A qué grupos y periodos del sistema periódico pertenecen? Escriba la configuración electrónica de cuatro de ellos.
- Los diques presentes en el corte son basálticos. Establezca alguna similitud química con las areniscas y las arcillas
- Escriba la fórmula química de dos minerales presentes en las rocas sedimentarias. ¿Qué tipo de enlace existe en estos minerales?
- Localice en el corte una zona donde pueda existir enlace de hidrógeno, y otra que pudiese contener metales de transición
- En este corte, ¿aparece algún sólido molecular? ¿Y sólidos covalentes?
- Justificar el efecto que tendría una intensa contaminación industrial con CO_2 sobre el pH del agua del río. ¿Debe esperarse que este efecto sea más notable en invierno o en verano? Datos: $K_{1a}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.16 \times 10^{-7}$; $K_{2a}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.84 \times 10^{-11}$.

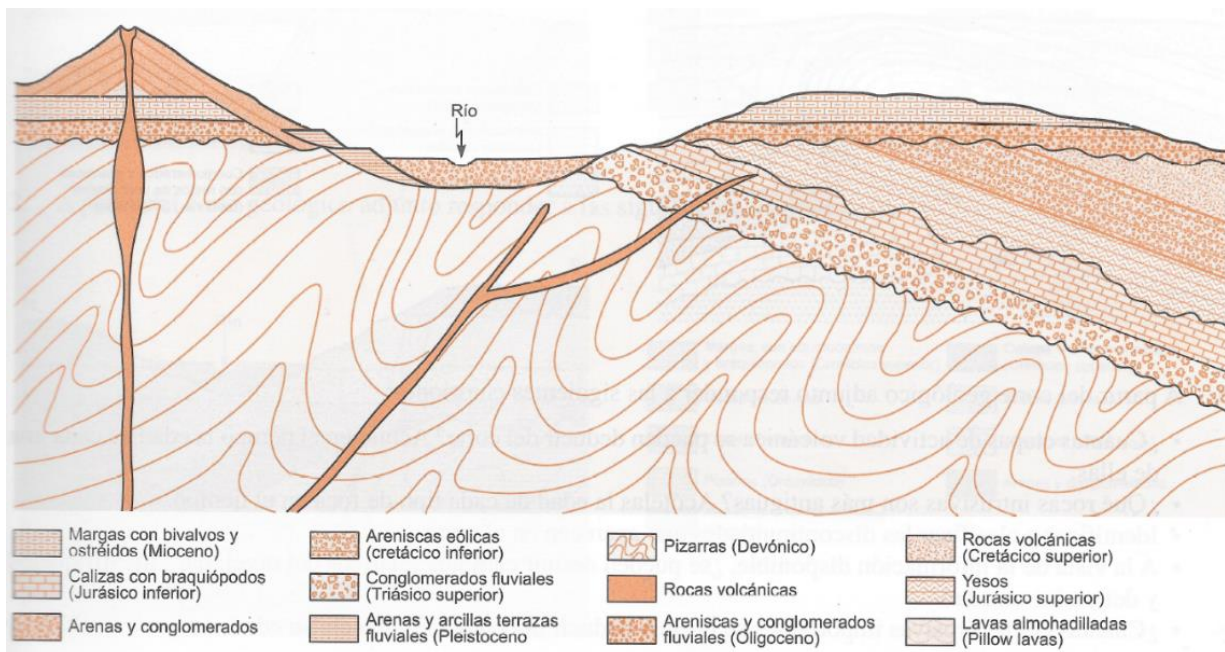
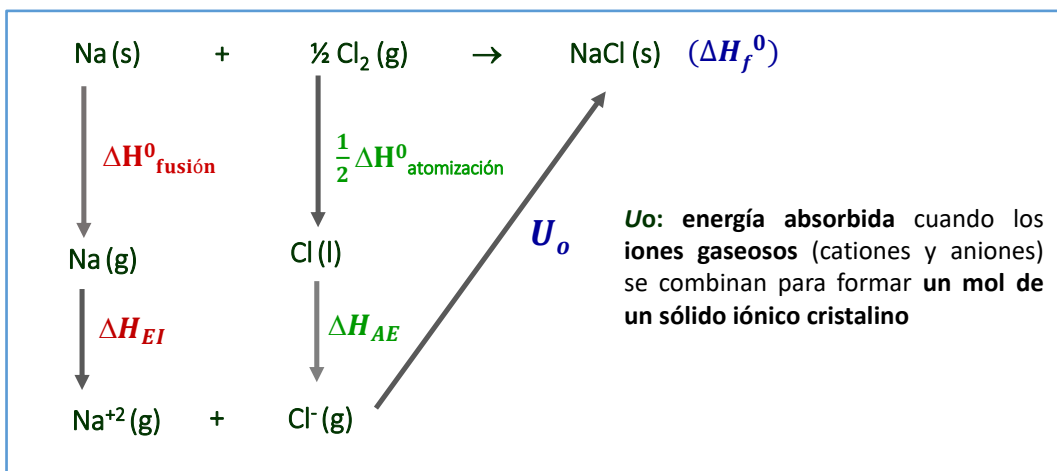


Figura tomada de "Geología Práctica. Introducción al Reconocimiento de Materiales y Análisis de Mapas" M. Pozo Rodríguez, Javier Rodríguez Yélamos y Jorge Giner Robles, Ed: Person Education, 2004

Cuestión 11

El ciclo de Born-Haber es una descripción del proceso de formación de una red iónica desde el punto de vista termodinámico. La siguiente figura muestra un ejemplo de dicho ciclo, pero contiene cuatro errores. Detéctelos, coméntelos brevemente y corríjalos.



Cuestión 12

- a) Ordene justificadamente los sólidos KCl, TiO, CdS y Al₂O₃ en función de la energía reticular esperada según el modelo iónico del enlace. ¿Considera que este modelo es idóneo para estudiar alguno de estos compuestos?
- b) El grafito, la pirolusita y la galena son minerales de color gris oscuro/negro y que presentan brillo metálico. Escriba sus fórmulas. ¿Qué tipo de enlace cree que existe entre sus átomos?. Justifique la respuesta.

Cuestión 13

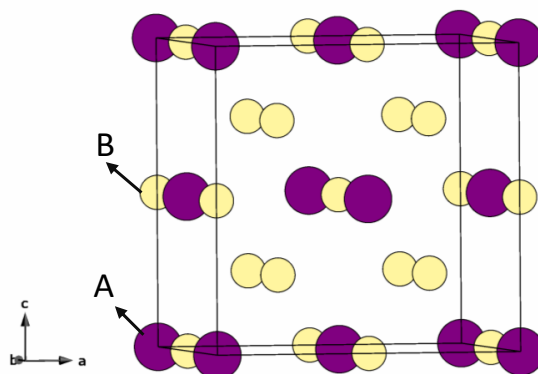
A partir de los datos de la tabla, calcule la entalpía de formación de dos haluros de litio. ¿Puede predecir cualitativamente que ocurre con la entalpía de los otros dos? Compruébelo. Ordene las entalpías de formación decrecientemente y discuta las posibles tendencias observadas

Datos: Li $\Delta H_{\text{sub}} = 161 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{EI}} = 519 \text{ kJ/mol}$

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$\Delta H_{\text{d/soc.}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	158.2	243	193	151
$\Delta H_{\text{vap}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	6.54	20.41	29.56	41.95
$\Delta H_{\text{fus}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.51	6.40	10.57	15.52
$\Delta H_{\text{afinidad elect.}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-328	-349	-325	-295
$\Delta H_{\text{hidratación}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-504	-361	-330	-285

Cuestión 14

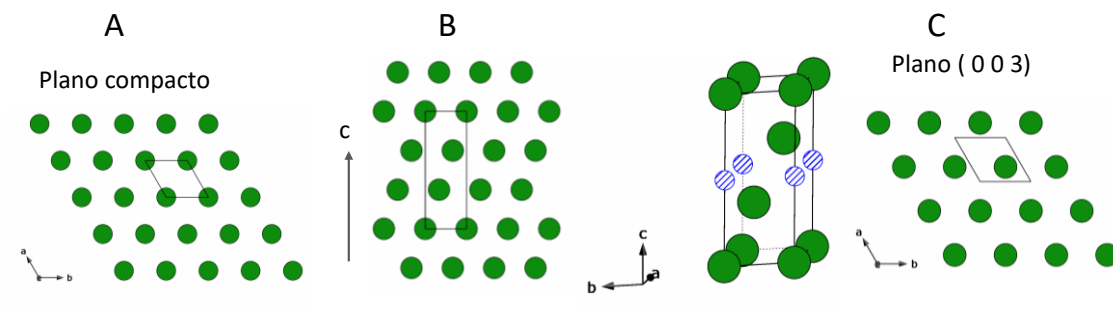
La imagen muestra la celda unidad (sistema cúbico) de un sólido formado por cationes A (esferas grandes) y aniones B (esferas pequeñas).



- Describa la estructura, indicando los índices de coordinación de A y B, la estequiometría del sólido y el nº de fórmulas por celda unidad.
- ¿Cuál sería la composición si hubiese un 10% de vacantes aniónicas? ¿Cómo afectaría a su densidad?
- Discuta brevemente si esta estructura será frecuente en sólidos iónicos

Cuestión 15

La imagen A muestra un plano compacto de aniones X, cuyo apilamiento produce la estructura B. Cuando los cationes M ocupan ciertos huecos de B se forma la estructura C.



- Identifique el empaquetamiento compacto formado en B. ¿Qué tipo de huecos tiene?
- Indique la estequiometría de la estructura C. Describa la estructura en función del modelo de ocupación de huecos.
- Discuta si la estructura C será frecuente en sólidos fundamentalmente iónicos

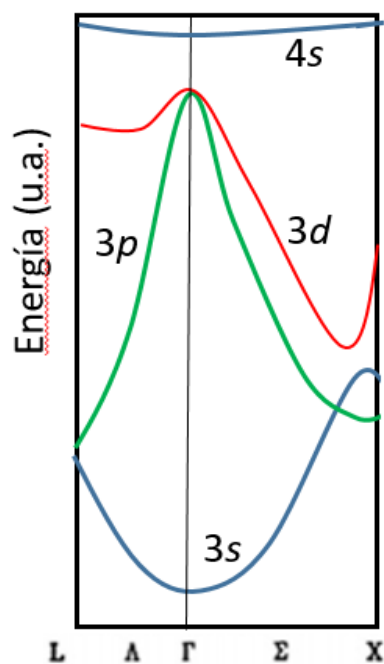
Cuestión 16

Reformule los siguientes enunciados para convertirlos en afirmaciones correctas.

- Una secuencia de planos ABACABAC genera una estructura hexagonal centrada en las caras.
- El radio metálico del aluminio es igual que el del magnesio.
- La variación del radio metálico al pasar de un elemento de la segunda serie de transición a uno de la tercera en un mismo grupo es, en general, muy grande.
- La energía del enlace metálico dentro de un período de transición aumenta linealmente con Z
- La reactividad de un metal es, siempre, mayor cuanto menor sea la energía de ionización del mismo.
- El modelo del electrón libre es válido para explicar el enlace y las propiedades de los metales
- La presencia de bandas en los sólidos se comprueba mediante técnicas de difracción de electrones.
- En un grupo, al aumentar el nivel cuántico principal, los orbitales atómicos son más voluminosos, solapan mejor y originan bandas más anchas
- La tostación de sulfuros es un proceso utilizado para obtener metales nobles
- En un alto horno se realiza la electrolisis de la mena para obtener el metal

Cuestión 17

La figura muestra una región del diagrama de bandas para una red tridimensional de átomos A.

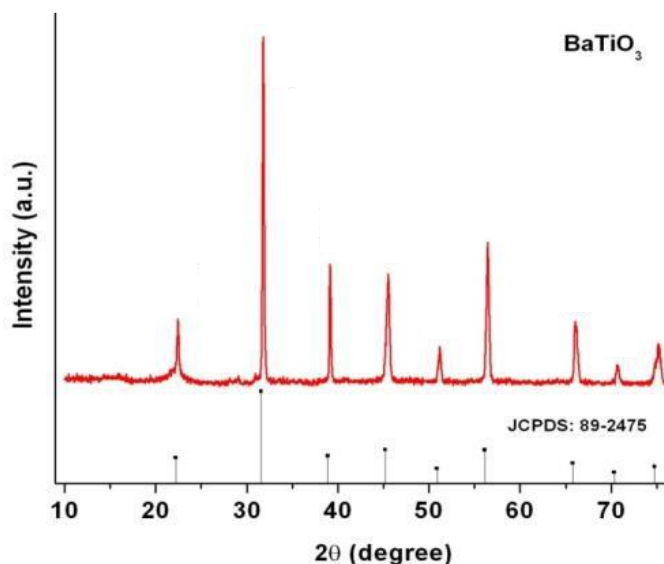


- Dibuje, un esquema (rectangular) de las bandas 3s y 3p formadas. Coloque de forma aproximada el nivel de Fermi para A = Na, Mg y Al. ¿Cuáles son sus propiedades eléctricas?
- Basándose en el esquema de bandas que ha dibujado, justifique cuál de los metales anteriores tiene una mayor entalpía de atomización.
- Discuta si el diagrama de bandas mostrado en la figura es compatible con A= Mn.

Figura adaptada de "Handbook of the Band Structure of Elemental Solids" Dimitris A. Papaconstantopoulos, 2nd Edition, Ed: Springer, 2015

Cuestión 18

La perovskita cúbica BaTiO_3 puede sintetizarse a partir de las cantidades estequiométricas de carbonato de bario y óxido de titanio. Si la mezcla de reactivos se trata a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, se obtiene un polvo de alta pureza, cuyo diagrama de difracción de rayos X ($\text{K}\alpha$ del cobre $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) se muestra en la figura.

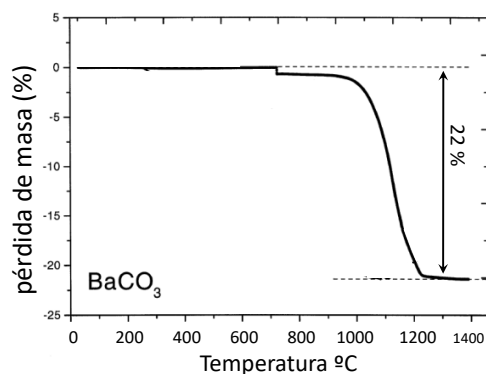


a) Escriba las reacciones que tienen lugar durante el proceso de síntesis. En base a los datos que se proporcionan en este ejercicio, justifique la elección de la temperatura que se ha utilizado en el tratamiento térmico.

b) Sabiendo que el parámetro de red de BaTiO_3 es $a = 4\text{ \AA}$, asigne los índices de Miller a las reflexiones con $2\theta = 22,22^\circ$ y $45,34^\circ$ (sistema cúbico: $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$).

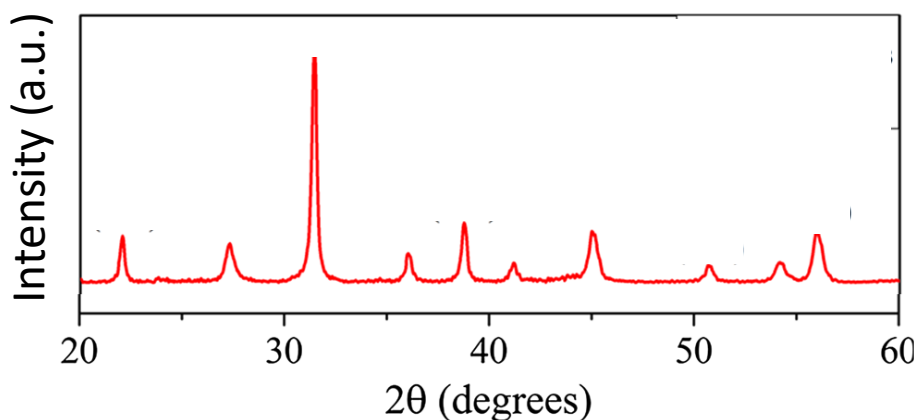
c) Para la solución sólida $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.5$), explique y represente gráficamente la variación esperada en el parámetro de red y en la posición de los máximos de difracción en función de x .

DATOS:



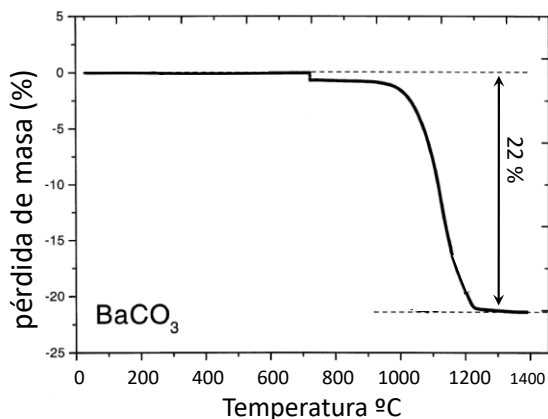
Cuestión 19

La perovskita cúbica BaTiO_3 puede sintetizarse a partir de las cantidades estequiométricas de carbonato de bario y óxido de titanio, tratando la mezcla de reactivos a una temperatura adecuada durante 24 horas. Un estudiante intenta realizar esta síntesis, partiendo de una mezcla de 1 mol de BaCO_3 y 3 moles de TiO_2 (anatasa), que trata a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Siguiendo este procedimiento de síntesis, obtiene un polvo para el que registra el siguiente diagrama de difracción de Rayos-X (K_α del cobre, $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$), y que corresponde a una mezcla de dos fases.



- 1) Identifique e indexe los máximos correspondientes a BaTiO_3 .
- 2) Proponga cuál puede ser el producto que acompaña a BaTiO_3 . Justifique su respuesta detalladamente, indicando las reacciones involucradas. ¿Cómo podría verificar su presunción?
- c) Calcule el parámetro a de la celda unidad de BaTiO_3 (Sistema cúbico: $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$).

DATOS:



BaTiO ₃ JCPDS 89-2475			
2 theta (o)	d (Å)	h k l	Int. (%)
22.22	4.000	0 0 1	27
31.63	2.829	0 1 1	100
39.00	2.309	1 1 1	30
45,34	2.000	0 0 2	28
51,05	1.789	0 1 2	10
56,39	1.632	1 1 2	27

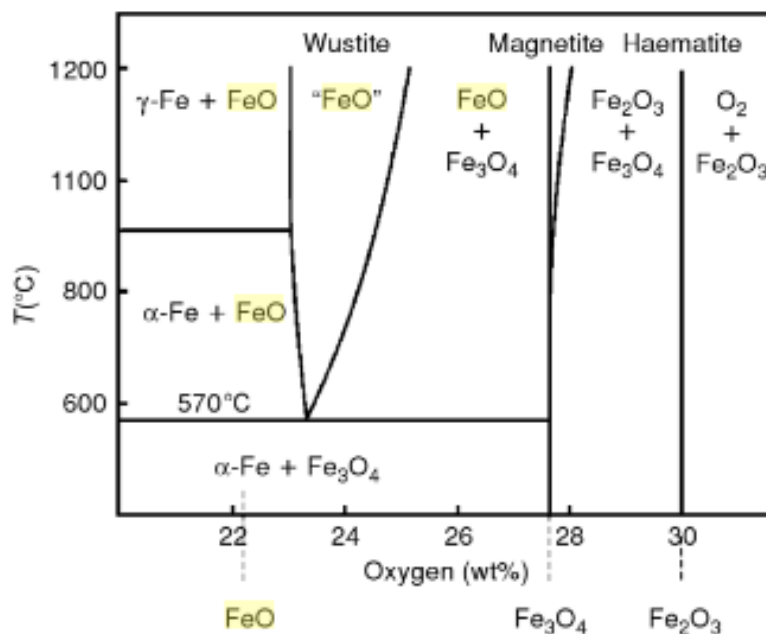
Cuestión 20

a) TiO is a metallic oxide crystallizing in a rock-salt type structure. Draw its unit cell, and explain in detail the Ti-O and Ti-Ti orbital overlapping. According to the orbital overlapping, sketch a diagram of the probable band structure of TiO, and remark which of the *d* orbitals on Ti are responsible for the electrical properties.

b) MnO and NiO are isostructural to TiO. However, they are both insulators. Could you use the band structure model of TiO to explain their electrical properties? Justify your answer and discuss, qualitatively, the role of the electronic configuration of the 3*d*- transition metals in M-M and M-O band formation.

Cuestión 21

- Explain the following figure and identify the stoichiometric compounds.
- Discuss the origin of wustite nonstoichiometry
- FeO is a *p*-type semiconductor. ¿Is there any relationship between nonstoichiometry and its electrical properties?

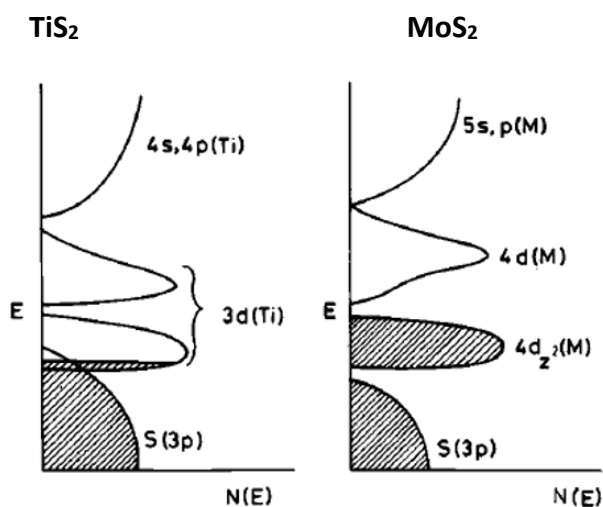


Adapted from "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals" Neil Birks, Gerald H. Meier, Frederick S. Pettit, Cambridge University Press 2006

Cuestión 22

Explain why ZrO₂ and TiO₂ crystallize in different structural types. Describe the crystal structure of ZrO₂. Discuss the type of defects that arise on substituting 10% of Zr by Y. What would be the consequences of such substitution in the crystal structure and the electrical properties?

Cuestión 23



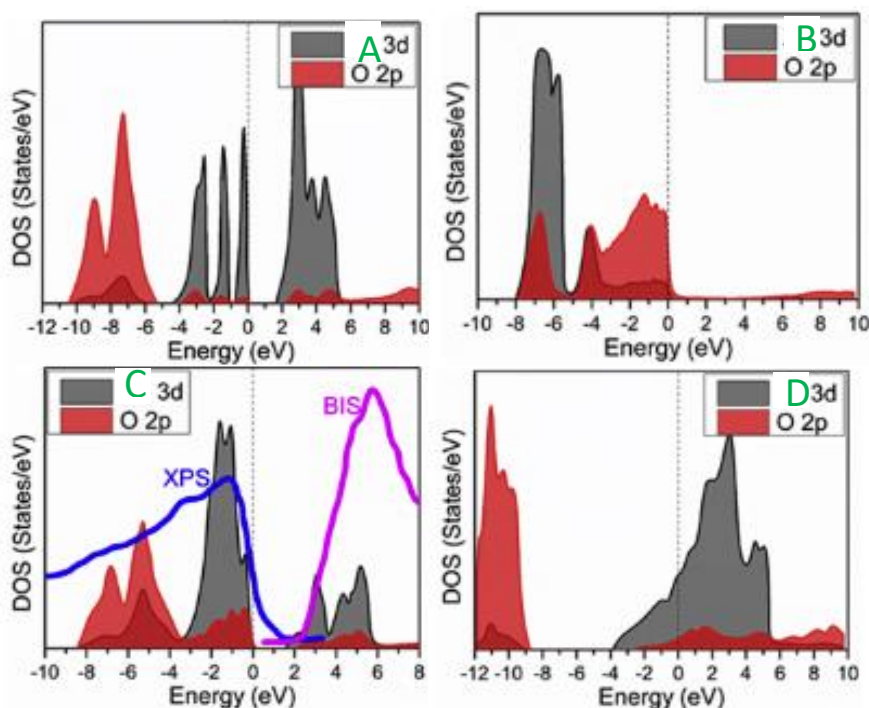
For the compounds TiS_2 (CdI_2 -structural type) and MoS_2 , discuss briefly the similarities and differences in their crystal structures.

The figure shows the schematic DOS of those sulfides. What are their electronic properties? Based on the figure, explain the role of the transition metal coordination polyhedron in the band structure.

Figures adapted from C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry", 2nd Ed., Cambridge University Press, 1997

Cuestión 24

The calculated Density of States below correspond to the monoxides of Sc, Cr, Co and Zn, assuming a rock salt type structure. Assign the letters A-D, justifying your answer. Could you propose a reason why the XPS spectrum is given only for C?



Figures adapted from J. Liu et al. / Journal of Alloys and Compounds 808 (2019) 1517076

Cuestión 25

As a function of temperature, VO_2 presents a tetragonal rutile-like structure (metallic) or a monoclinic rutile-distorted structure (insulating, band-gap 0.8 eV).

a) Given the figures below, rationalize which is the stable form for VO_2 at room temperature. What are the magnetic properties for tetragonal and monoclinic VO_2 ?

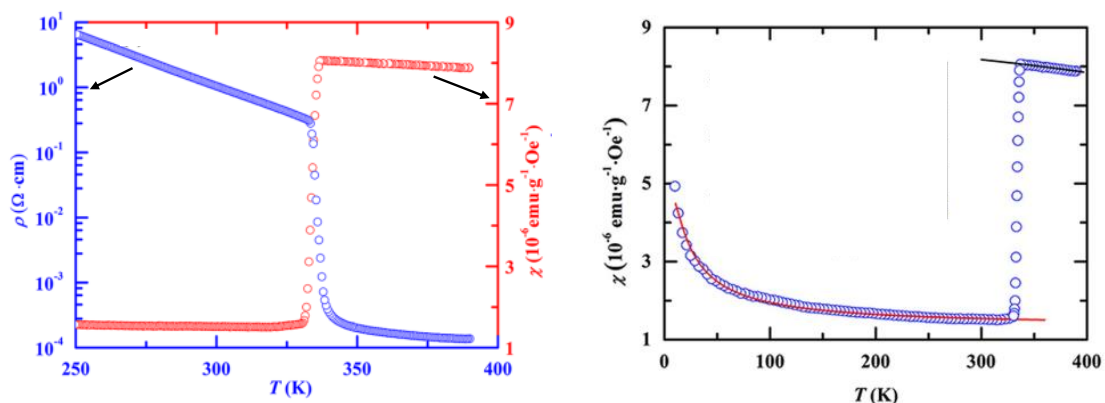
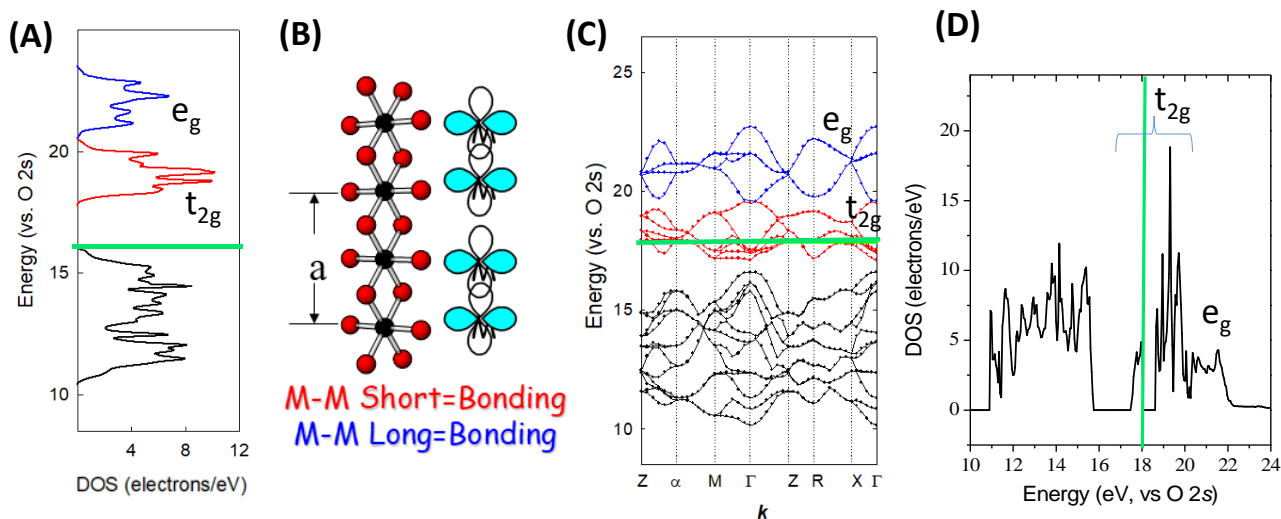


Figure adapted from R. Zhang et al, Scientific Reports (2018) 8:17093

b) Decide if any of the following plots might correspond to the DOS of monoclinic- VO_2 . For each option, put in plain words what the plot represents and the reason for choosing/discarding it.



Figures A-C courtesy of Prof. P. Woodward, Department of Chemistry and Biochemistry, Ohio State University