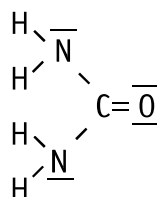


GEOMETRIA i enllaç químic

Resposta oberta

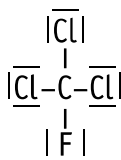
Activitats

1. En alguns adobs, la urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, és el component que aporta el nitrogen. Quina és la seva estructura de Lewis?

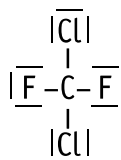


Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

2. El freó-11 (CCl_3F) i el freó-12 (CCl_2F_2) eren propel·lents d'aerosols, utilitzats en laques, desodorants, colònies, etc. Són compostos que incideixen en la destrucció de la capa d'ozó. Per sort, pràcticament han deixat d'utilitzar-se, perquè han estat prohibits, i s'han anat substituint per altres propel·lents que no destrueixen la capa d'ozó. Dibuixa les estructures de Lewis del freó-11 i del freó-12.



Freó-11 (CCl_3F)



Freó-12 (CCl_2F_2)

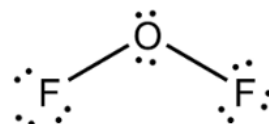
3. El difluor d'oxigen OF_2 , és un dels compostos que existeixen, força inestable i extremadament volàtil.

- a) Quin en serà el seu àtom central?

L'àtom central és l'oxigen. Entre els dos flúors i l'oxigen central, hi ha un angle de $103,1^\circ$.

- b) Descriu la seva estructura de Lewis.

Vuitet en tots els àtoms envoltats de vuit electrons.



- c) A partir de la teoria de Gillespie, quina forma tindrà aquesta molècula?

Si tenim en compte els dos parells d'electrons no enllaçants de l'oxigen, tindrem una estructura electrònica d'orbitals tetraèdrica, on l'oxigen és al cor-nucli del tetràedre; en dos vèrtexs hi trobem els àtoms de F, i als altres dos vèrtexs dos orbitals amb un parell d'electrons cadascun, parells no enllaçats. La repulsió electrònica d'aquests fa que l'angle teòric del tetràedre de 109° passi a ser de $103,1^\circ$ per la repulsió electrònica. La geometria electrònica és tetraèdrica.

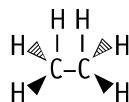
La molècula és lleument polar, car els dos petits dipols entre O i F no s'anul·len entre ells degut a la geometria, l'angle de $103,1^\circ$ (i no pas de 180°). Els dipols F-O són de magnitud petita car la diferència d'electronegativitats entre F i O no és gaire gran, $F = 4$ i $O = 3,4$. El caràcter tan oxidant d'aquesta substància es deu a l'extrema electronegativitat dels seus àtoms. El fet que sigui tan oxidant explica també la seva alta inestabilitat.



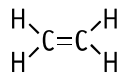
Estructura electrònica en **tetràedre**
 A = Oxigen dos vèrtexs
 X = Flúors altres dos vèrtex
 X = dos parells electrons

4. Una manera de classificar els hidrocarburs és dividir-los en alcans, alquens i alquins segons que tinguin tots els enllaços simples, o algun enllaç doble o triple. Comparant l'età, l'etè o etilè, i l'etí o acetilè:

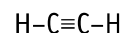
a) Quins són els seus angles d'enllaç?



Età



Etè



Etí

b) I les formes de cada molècula?

Età: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ Angle entre enllaç C-H i C-C: uns 111° . Hibridació sp^3 .

Geometria: molècula dos piràmides tetragonals.

Etè: $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ Angle entre enllaços C-H: proper als 120° . Hibridació sp^2 .

Geometria: molècula plana.

Etí: $\text{HC} \equiv \text{CH}$ Angle entre enllaços C-H: 180° . Hibridació sp .

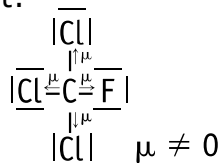
Geometria: molècula lineal.

5. Quina és la geometria dels compostos BeF_2 i PCl_5 ? Digues també si tindran moment dipolar i raona-ho.

El BeF_2 és lineal. L'electronegativitat dels dos fluors és igual i de sentit contrari, cosa que fa que la molècula tingui moment dipolar nul. El BeF_2 és una molècula apolar. El PCl_5 és una bipiràmide trigonal, com la del pentabromur de fòsfor dibuixada al llibre. El clor és fortament electronegatiu. Cada clor genera amb el fòsfor un moment dipolar. El moment dipolar total dels tres clor coplanars equatorials s'anulla per geometria de forces, i alhora també s'anul·len entre si els dos moments dipolars dels clors dels vèrtexs piramidals, ja que són iguals i de sentit contrari. El PCl_5 és una molècula apolar.

6. El freó-11 (fluorotriclorometà) havia tingut molta acceptació com a propel·lent d'aerosols, però la seva contribució a la destrucció de la capa d'ozó l'ha fet pràcticament desaparèixer. Sabries dir si els enllaços que forma són polars? I la molècula?

Els enllaços C-Cl i C-F són polars, perquè existeix diferència d'electronegativitat entre els àtoms (el fluor i el clor són més electronegatius que el carboni). La molècula també és polar, ja que no s'anul·len les polaritats de l'enllaç, tal com podeu observar a la figura següent:



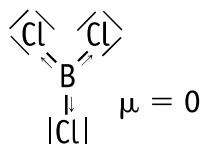
En el freó-11 els moments dipolars no s'anul·len.

7. De les molècules següents, digues quines són polars: triclorur de bor, clor, alcohol metílic, clorur d'hidrogen, metà i monòxid de carboni.

Quantificació de l'energia.

Anàlisi espectroscòpica. Enllaç químic

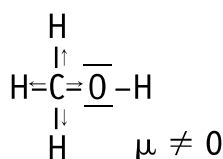
Són polars l'alcohol metílic, el clorur d'hidrogen i el monòxid de carboni, tal com podeu observar en les estructures de Lewis següents:



En el triclorur de bor, Cl_3B , els moments dipolars s'anul·len.



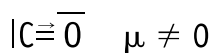
En la molècula de clor, Cl_2 , no existeix polaritat d'enllaç, ja que l'electronegativitat dels dos àtoms és la mateixa.



En l'alcohol metílic, CH_3OH , existeix polaritat d'enllaç, ja que els moments dipolars no s'anul·len.



En el clorur d'hidrogen, existeix polaritat d'enllaç, ja que l'electronegativitat de l'àtom de clor és major que la de l'àtom d'hidrogen.



En el monòxid de carboni, CO , existeix polaritat d'enllaç, ja que l'electronegativitat de l'oxigen és més gran que la del carboni.

8. Quina és la geometria dels compostos MgCl_2 i SbCl_5 ? Digues també si tindran, moment dipolar i raona-ho.

- El MgCl_2 té estructura lineal (igual al BeF_2 de l'activitat 5). Els enllaços tenen moment dipolar. Però la molècula és apolar en anul·lar-se els moments dipolars.
- El SbCl_5 té estructura de bipiràmide trigonal (igual que el PCl_5 de l'activitat 5). Els enllaços tenen moment dipolar. Però la molècula és apolar en anul·lar-se els moments dipolars.

9. Escriu les fórmules de Lewis de CCl_4 , SiF_4 i PbI_4 . Explica'n llur semblança.

El C, Si i Pb tenen els mateixos electrons de valència, 4 i pertanyen al mateix grup 14. El mateix podem dir dels halògens Cl, F, I. Les polaritats en tots els enllaços de cadascun dels tres compostos s'anul·len i tots tres són productes no polars. Tanmateix la polaritat de qualsevol enllaç aïllat, entre C-Cl, entre Si-F o entre Pb-I seran ben diferents entre sí, ja que el C, Si i Pb tenen electronegativitats ben diferents, i el mateixes pot dir pels tres halògens. Però el C, Si i Pb col·locats al cornucli d'un tetràedre amb els quatre halògens als vèrtexs faran que les tres molècules CCl_4 , SiF_4 , PbI_4 no tinguin polaritat en anul·lar-se els moments dipolars interns entre sí, en cadascuna de les tres molècules.

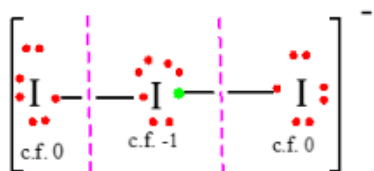
10. Prediu si l'enllaç entre els parells d'elements següents seria iònic o covalent. Justifica-ho.

a) N i O b) F i Ca c) Cs i Cl d) F i C e) Rb i O

Agafem les electronegativitats del full-taula periòdica del llibre.

- a) N i O fan enllaços covalents no polars. Diferència electronegativitats entre 0 i 0,4: N 3,04 i O 3,40.
 b) F i Ca fan enllaços iònics. Diferència electronegativitats $> 1,7$: 3,98 i 1,00.
 c) Cs i Cl fan enllaços iònics. Diferència electronegativitats $> 1,7$: 0,79 i 2,55.
 d) F i C fan enllaços covalents polars. Diferència electronegativitats entre 0,5 – 1,7: 3,98 i 2,55.
 e) Rb i O fan enllaços iònics. Diferència electronegativitats $> 1,7$: 0,82 i 3,40.

11. Escriu l'estructura de Lewis del ió I_3^- triiodur. Calcula-hi les càrregues formals (c.f.) dels tres àtoms.



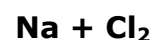
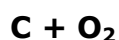
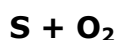
I esquerra: 7 e- val. – 7 e- envoltant = 0 c.f.
 I central: 7 e- val. – 8 e- envoltant = -1 c.f.
 I dreta: 7 e- val. – 7 e- envoltant = 0 c.f.

12. Escriu les molècules següents de més a menys polars. Justifica perquè has triat aquest ordre: HCl, HI, HBr, HF.



El **F** és més electronegatiu que el **Cl**, i aquest que el **Br** i aqueix que l'**I**. L'altre àtom sempre és l'**H**. Més electronegativitat implica més polaritat.

13. Si combinem aquests parells d'elements de sota, quina mena d'enllaç en resultarà?

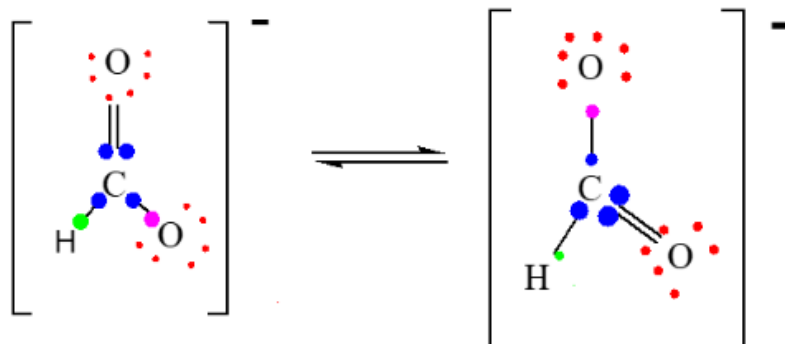


Les electronegativitats són (veure Taula Periòdica):

S 2,58 **O** 3,40 **N** 3,04 **C** 2,55 **Na** 0,93 **Cl** 3,16

- Obtenim SO_2 i SO_3 , enllaços covalents polars. Diferència electronegativitats entre 0,5 – 1,7
- Obtenim enllaços entre N i O de (N_xO_y) , covalents no polars. Diferència electronegativitats entre 0 i 0,4
- Obtenim enllaços entre C i O (CO i CO_2), covalents polars. Diferència electronegativitats entre 0,5 – 1,7
- Obtenim NaCl, enllaç iònic. Diferència electronegativitats $> 1,7$

14. Escriu les diferents formes ressonants de l'ió formiat o metanoat H-COO^- .

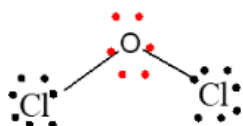


15. Quina de les següents espècies conté almenys un àtom que no compleix la regla de l'octet?

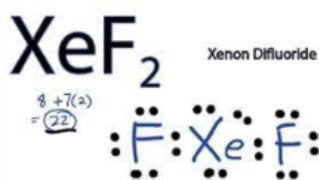
F Cl

O Cl O

F Xe F



O_2Cl **sí compleix**, els oxígens i el clors estan envoltats per 8 e⁻, la regla de l'octet. L'estructura **molecular** és **angular** 110°
L'estructura electrònica tetraèdrica amb hibridació d'orbitals de l'oxigen sp^3 . Enllaç covalent entre Cl-O

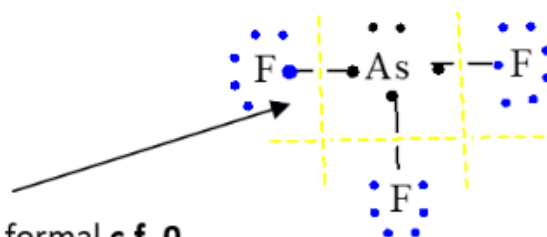


Estructura molecular **lineal** interessant. El **Xe** està envoltat per **10 e⁻** i **no compleix** l'octet Lewis. La seva geometria **electrònica** és una **bipiràmide trigonal** amb el Xe al nucli. El **Xe** genera una hibridació sp^3d amb 5 orbitals híbrids equivalents, dos ells als vèrtexs piramidals connectats amb els dos F. Molècula **apolar**.

El **ClF** sí compleix l'octet de Lewis

16. Assigna una càrrega formal (c.f.) a cadascun dels àtoms de les següents substàncies:

AsF_3 $[\text{NO}_2]^-$ PF_5



L' AsF_3 : té tots els seus àtoms amb càrrega formal **c.f. 0**

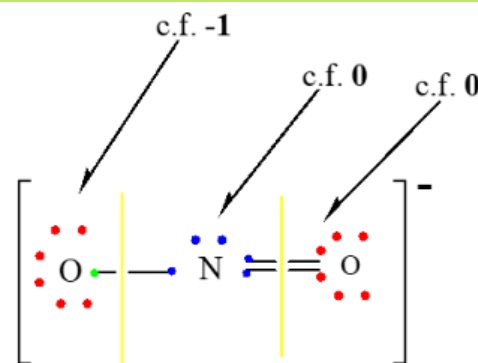
F → 7 valència – 7 envoltant = 0

As → 5 valència – 5 envoltant = 0

Quantificació de l'energia.

Anàlisi espectroscòpica. Enllaç químic

El NO_2 té una estructura Lewis ressonant:



Una forma canònica de les dues ressonants.
El doble enllaç ressona d'un costat a l'altre.

L'O amb enllaç simple té una càrrega formal de:

$$6 \text{ e}^- \text{ valència} - 7 \text{ e}^- \text{ envoltant} = -1 \text{ c.f.}$$

L'O amb enllaç doble té una càrrega formal de:

$$6 \text{ e}^- \text{ valència} - 6 \text{ e}^- \text{ envoltant} = 0 \text{ c.f.}$$

El N del mig té una càrrega formal de:

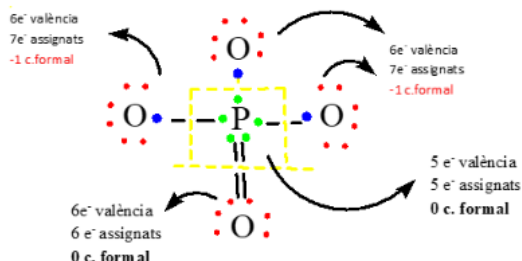
$$5 \text{ e}^- \text{ valència} - 5 \text{ e}^- \text{ envoltant} = 0 \text{ c.f.}$$

El PF_5 té estructura **bipiràmide trigonal**. Tots i cadascun dels **F** estan envoltats de 7 e⁻. El **F** té 7 e⁻ de valència. El **P** central està envoltat de 5e⁻ d'enllaç amb els cinc F ; el **P** té 5 e⁻ de valència. Les càrregues formals seran:

Per a cadascun dels **F**: e valència 7 – e envoltura 7 = **0** c.f. per a cada **F**

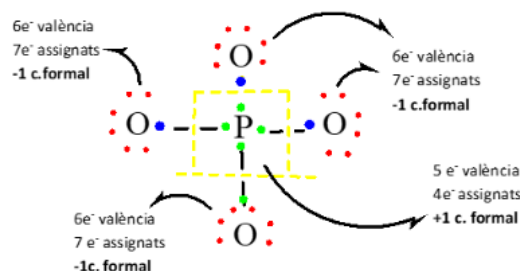
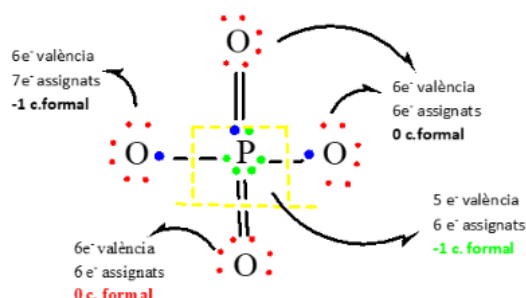
Pel **P**: e valència 5 – e envoltant 5 = **0** c.f. per a **P**

- 17. Intenta escriure l'estructura de Lewis de l'anió tetrafosfat (V), conegut com ortofosfat. Calcula-hi les càrregues formals dels àtoms. Aquestes et confirmaran quina és l'única probable estructura correcta de les varies possibles que t'apareixeran.**



Estructura Lewis **probable** de l'anió fosfat o tetraòxidfosfat (3-).
Petites càrregues formals.

Estructura Lewis **no possible** perquè l'oxigen és més electronegatiu que el fòsfor.
El **P** hi és **-1**, i un **O** hi és **0**. És impossible.



Estructura **gens** probable; hi han massa nombre de càrregues formals, cinc

- 18. El moment dipolar de la molècula d'aigua és degut a l'asimetria de la seva molècula. Aquesta naturalesa polar de l'aigua indueix a què s'atraiguin fortament les molècules entre elles. Esbrina per què l'aigua té una alta tensió superficial (Química 1, pàg.42), una gran energia interna i alhora una gran calor específica. Així mateix intenta relacionar-ho amb en les seves propietats com dissolvent dels fenòmens biològics i d'altres fenòmens atmosfèrics com la condensació, la rosada, les boires i núvols**

Un dels motius de la força extra amb què s'atrauen les molècules d'aigua prové del moment dipolar alt que elles tenen. La temperatura és una mesura de l'energia cinètica de les molècules. Tanmateix hi han altres energies vibracionals, rotacionals, d'atracció per ponts d'H, cinètiques... entre molècules.

Totes elles juntes donen el que en diem energia interna d'una substància. En el cas de l'aigua estem davant d'una notable energia interna, deguda en gran part a les forces de cohesió que li lliuren llurs molècules en la seva mútua atracció, en part pel llur alt moment dipolar (alt si es té en compte que posseeix enllaç covalent, no pas iònic) de la molècula d'aigua, 1,85 D. Però també hi influeixen les altres forces, puix que existeixen moltes substàncies covalents també polars, com etanol, metanol, dietil èter... però amb tensions superficials i calors específiques bastant menors. (Les substàncies iòniques són un altre món, amb uns moments dipolars moltíssims més alts, com el KBr amb 10,5 D). La tensió superficial mesura l'energia necessària (per unitat d'àrea) per augmentar un líquid la seva superfície.

La naturalesa polar de l'aigua i la forma angular de les molècules permet que es vinculin entre elles pels dipols, i aquesta associació (i altres raons, algunes dites abans) té com a resultat l'alta tensió superficial de l'aigua, la seva alta calor específica, a més de la seva alta energia interna. El fenòmens de la condensació de l'aigua, de les boires, núvols i rosada nocturna i matinal es deuen en gran part a l'atracció dipol-dipol de l'aigua. I també la seva versatilitat tan gran com dissolvent dels ésser vius, animals o vegetals.

- 19. Quants grups de protons creus que tindrà aquesta substància: $\text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}-\text{COOCH}_2-\text{CH}_3$, en l'espectre RMN ^1H ? Quina grandària hi tindran els pics? Com n'estaran, de desplaçats?**

El $\text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}-\text{COOCH}_2-\text{CH}_3$ conté quatre grups de protons:

- Dos grups CH_3 , cadascun d'ells amb els seus tres H idèntics. Un grup més desplaçat que l'altre a causa del brom veí electròfil. Desplaçaments químics a $\delta=1,3$ i $1,8$ ppm. Són dos pics, un doblet i un triplet, (perquè són dos grups CH_3 amb un entorn magnètic diferent).
- Un altre grup de 4 pics petits (quatriplet), corresponent a l'H solitari, molt desplaçats a causa del brom veí, $\delta=4,4$ ppm. Són un grupet de 4 pics a causa de l'acoblament d'aquest H amb el 3 H del carboni veí ($3+1=4$).
- El grup CH_2 té dos H equivalents entre si i "miren" els voltants com si fossin només un de sol. Qualsevol d'ells veu els 3 H del carboni veí, i per tant l'acoblament dona un grup de $3+1=4$ pics, mitjà de grandària, ja que correspon el grup només a 2 H. En tenir un grup èster que és molt electròfil (dos oxígens) al costat, aquest grup estarà ben desplaçat a l'esquerra, $\delta=4,2$ ppm.

20. En l'espectre RMN H^+ del dietilèter, $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$, quants grups de pics hi ha i com seran? Estaran poc o molt desplaçats?

Nota: Cal tenir present que el dietilèter és simètric i, per tant, el nombre de grups es divideix per dos.

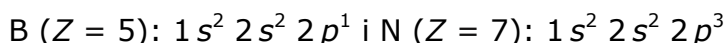
Tindrà només dos grups de protons malgrat que la molècula en té quatre (dos CH_2 i dos CH_3). És degut a la simetria molecular.

- El grup del CH_3 té tres protons idèntics. Per tant "miren" els voltants com si només fossin un de sol. Cadascun d'ells veurà els dos protons del carboni veí, i això dona un acoblament de $2+1=3$, tres pics (triplet) grandets, ja que corresponen a 3 protons del CH_3 . Estaran poc desplaçats, a $\delta=1,0$ ppm, ja que l'O electròfil és una mica lluny.

- El grup del CH_2 té dos H idèntics (per tant, "miren" els voltants com si fossin només un de sol). Cadascun d'ells veurà els tres H del carboni veí, i la ressonància de l'acoblament donarà $3+1=4$ pics. Serà un grup menys alt degut al fet que correspon només a dos H. Però estarà bastant desplaçat, $\delta=3,8$ ppm, degut a l'O veí molt electròfil.

Activitats finals

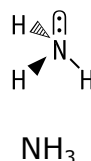
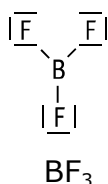
1. a) **Escriu l'estructura electrònica del B i la del N.**



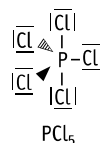
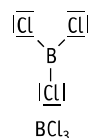
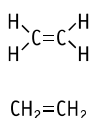
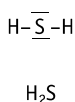
- b) **Compara les estructures de Lewis del trifluorur de bor i de l'amoníac.**

El trifluorur de bor té una estructura de Lewis amb deficiència d'electrons en el bor i no compleix la regla de l'octet.

L'amoníac té un parell d'electrons no enllaçats i compleix la regla de l'octet.



2. a) **Dibuixa les estructures de Lewis de les molècules de sulfur d'hidrogen, triclorur de bor, etè i pentaclorur de fòsfor.**



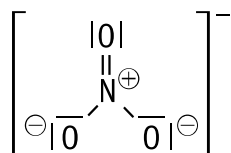
Quantificació de l'energia.

Anàlisi espectroscòpica. Enllaç químic

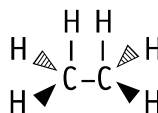
- b) Explica, a partir de les estructures de Lewis anteriors, la geometria d'aquestes molècules.

La molècula de sulfur d'hidrogen (H_2S) és lineal, la de triclorur de bor (BCl_3) és plana triangular; la d'etè ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) és plana triangular en els dos carbonis, i la del pentaclorur de fòsfor (PCl_5) té geometria de bipiràmide trigonal.

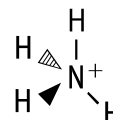
3. Els nombres atòmics del H, del C, del N i del O són, respectivament, 1, 6, 7 i 8. Escriu l'estructura de Lewis i justifica la geometria de les espècies químiques següents: NO_3^- , CH_3-CH_3 i NH_4^+ .



NO_3^- ió nitrat



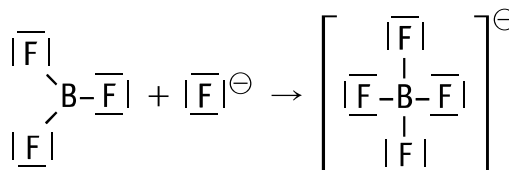
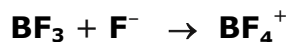
CH_3-CH_3 età



NH_4^+ ió amoni

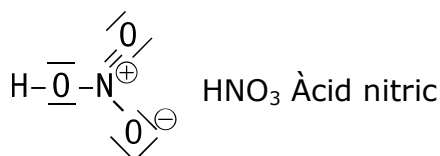
La geometria de l'ió nitrat NO_3^- és plana triangular, la de l'età CH_3-CH_3 és tetraèdrica en els dos carbonis i la de l'ió amoni és tetraèdrica.

4. Escriu les estructures de Lewis de totes les espècies que participen en la reacció:

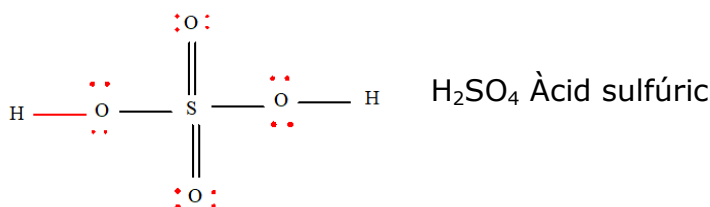


5. Escriu les estructures de Lewis dels àcids següents:

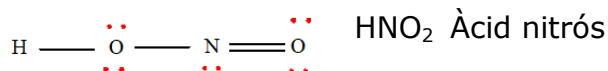
- a) àcid nítric



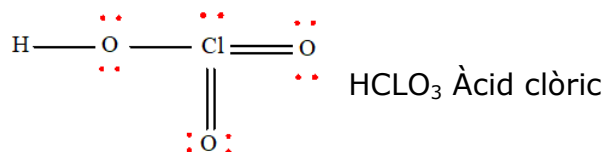
- b) àcid sulfúric



- c) àcid nítrós



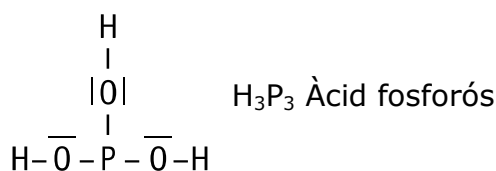
d) àcid clòric



En tots aquests casos, els àtoms d'hidrogen es troben units a àtoms d'oxigen.

6. Un dels tres àtoms d'hidrogen de l'àcid fosforós no es troba unit a cap àtom d'oxigen. Això fa que només dos dels àtoms d'hidrogen presentin característiques àcides. Amb aquesta informació, troba:

a) L'estructura de Lewis de l'àcid fosforós.



- b) La fórmula dels compostos fosfit de potassi i hidrogenfosfit de potassi.**

K_3PO_3 (fosfit de potassi) i K_2HPO_3 (hidrogenfosfit de potassi).

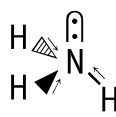
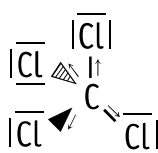
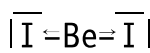
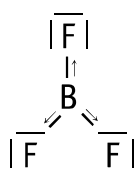
7. La formació de l'ió $\text{Mg}^{2+}_{(g)}$ a partir d'un àtom de $\text{Mg}_{(s)}$ requereix energia, i la formació de l'ió $\text{O}^{2-}_{(g)}$ a partir de l'oxigen molecular $\text{O}_{2(g)}$ també en requereix. Com podem explicar, aleshores, que l'òxid de magnesi, $\text{MgO}_{(q)}$, sigui més estable que els elements que el componen?

L'energia reticular de l'òxid de magnesi, MgO , és superior al requeriment d'energia de formació dels ions Mg^{2+} i O^{2-} , i per tant, l'estat energètic del MgO és inferior i més estable

- 8. L'energia de l'enllaç C=C és més gran que la del C-C. En les longituds d'enllaç també passa el mateix?**

En les longituds d'enllaç passa a l'inrevés: la longitud de l'enllaç doble és més petita que la de l'enllaç senzill.

9. D'acord amb la teoria de repulsió dels electrons de valència, indica la geometria de les molècules següents: BF_3 , BeI_2 , CCl_4 i NH_3 . N'hi ha cap de polar? Justifica la resposta.



BF₃: plana triangular. No polar.

BeI₂: lineal. No polar.

CCl_4 : tetraèdrica. No polar.

NH₃: piràmide trigonal. Polar.

10. a) Indica les geometries possibles d'un compost de fórmula XY_3 , si sabem que entre els àtoms X i Y s'estableix un enllaç de tipus covalent.

Per exemple: BF_3 (plana triangular) o NH_3 (piràmide trigonal).

- b) Assigna a les molècules de NCl_3 i BCl_3 la geometria que els pertoca i digues, justificant la resposta, quin d'aquests dos compostos pot ser soluble en un dissolvent polar.

NCl_3 : piràmide trigonal. Polar.

BCl_3 : plana triangular. No polar.

Per tant, el NCl_3 , com que és polar, és soluble en dissolvents polars com per exemple l'aigua.

11. Justifica el motiu pel qual l'anió carbonat té geometria plana i l'anió clorat és piramidal.

L'anió carbonat, CO_3^{2-} , té geometria plana triangular i hibridació sp^2 , mentre que l'anió clorat, ClO_3^- , té estructura de piràmide trigonal amb hibridació sp^3 i un parell d'electrons no enllaçants.

12. Justifica la forma de les molècules de cadascuna de les espècies químiques següents:

- a) NCl_3

Piràmide trigonal, ja que el nitrogen té un parell d'electrons no enllaçants.

- b) NH_4^+

Té una estructura tetrèdrica i és una molècula internament no polar. Tanmateix, en el seu conjunt és un ió.

- c) $CHCl_3$

Piràmide trigonal. El $CHCl_3$ és una molècula polar en no equilibrar-se l'electronegativitat dels tres clors amb la de l'hidrogen, i amb la geometria existent dona un dipol resultant.

- d) CO_2

Lineal, ja que el carboni presenta hibridació sp^2 .

13. a) Justifica el caràcter polar o apolar de les molècules següents: Br_2 , HCl , H_2S i CCl_4 .

- b) Justifica la geometria de les molècules emprant la teoria de repulsió dels electrons de valència.

El Br_2 és una molècula apolar, ja que és un enllaç amb elements iguals que tenen la mateixa electronegativitat.

El HCl és polar, ja que forma un enllaç amb elements diferents i, per tant, de diferent electronegativitat.

El H_2S és polar, ja que forma dos enllaços en forma angular, i per tant, els vectors de moment dipolar no s'anul·len. Geometria angular.

El CCl_4 és una molècula apolar, ja que forma quatre enllaços en forma tetraèdrica, i per tant, els vectors de moment dipolar s'anul·len. Geometria tetraèdrica.

14. De les molècules següents: clor, àcid clorhídric, metà, aigua i diòxid de carboni, digues:

a) Quines tenen moment dipolar?

L'àcid clorhídric té moment dipolar en haver-hi diferents electronegativitats en el clor i l'hidrogen.

L'aigua té moment dipolar pel mateix motiu que l'anterior i, a més, formen angle de 105° els tres àtoms de la molècula i no es poden anul·lar entre si les forces entre els àtoms.

En el clor, el moment dipolar és nul.

b) Indica'n la geometria.

Només és soluble en l'aigua (que és polar) l'àcid clorhídric i la mateixa aigua.

c) Quines són solubles en aigua?

Només és soluble en aigua l'àcid clorhídric, perquè és polar. Les altres molècules són molt poc solubles, perquè són molècules apolars.

Justifica les respostes.

15. De les molècules següents: diclorometà, tetraclorur de carboni, triclorur de bor, cloroform i aigua, justifica'n la geometria molecular i indica quines molècules presenten moment dipolar.

CH_2Cl_2 : tetraèdrica. No polar.

CCl_4 : tetraèdrica. No polar.

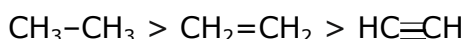
BCl_3 : plana triangular. No polar.

CHCl_3 : tetraèdrica. Polar.

H_2O : angular. Polar.

16. Ordena les molècules d'età, etilè i acetilè segons la longitud d'enllaç carboni-carboni.

En ordre de longitud d'enllaç decreixent:



17. Indica raonadament si són certes o falses les afirmacions següents:

a) La molècula de PF_3 és apolar.

Falsa. La molècula de PF_3 és polar, ja que té geometria de piràmide trigonal, i per tant, els moments dipolars no s'anul·len.

b) L'anió carbonat es representa amb tres estructures.

Certa, té tres estructures ressonants. Vegi's a la pàgina 289 les formes ressonants del CO_3^{2-} .

c) La molècula de sulfur d'hidrogen és angular.

Certa, el H_2S forma dos enllaços en forma angular. Té una forma similar a la de l'aigua. Recorda que els O i S pertanyen al mateix grup i tenen estructura externa electrònica idèntica.

d) El bromur de potassi és soluble en tetraclorur de carboni, dissolvent amb fort caràcter polar.

Falsa. El CCl_4 és tetraèdric i apolar; per tant, no solubilitza un compost iònic.

- 18. D'un compost orgànic tenim les dades següents: bon dissolvent orgànic, $T_e = 34,6\text{ }^\circ\text{C}$ i fórmula empírica $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Els estudis espectroscòpics ens indiquen que la massa molecular és 74 i que conté un grup èter i radicals etil. De quin compost es tracta?**

Si coneixem la fórmula empírica i la massa molecular, podem esbrinar la fórmula molecular:

$$(MM \text{ fórmula empírica}) \cdot n = MM \text{ fórmula molecular}$$

$$74 n = 74$$

Com que $n = 1$, la fórmula molecular coincideix amb la fórmula empírica i el compost orgànic té per fórmula $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Com que els estudis espectroscòpics indiquen que conté un grup èter i radicals etil, només es pot tractar de l'èter etílic: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$.

- 19. En un compost orgànic de punt d'ebullició $-7,5\text{ }^\circ\text{C}$ es detecta espectroscòpicament la presència de nitrogen i la massa molecular, que és 31. De quin compost parlem?**

Com que és un compost orgànic, ha de tenir C i H, a més del nitrogen detectat espectroscòpicament.

Per tant, si la massa molecular és 31:

$$12 (\text{C}) + 14 (\text{N}) + x (\text{H}) = 31$$

$$x = 5$$

La fórmula molecular del compost que busquem és CNH_5 , que correspon a la metilamina, CH_3NH_2 .

- 20. Tenim un compost desconegut i cal esbrinar quina substància és. Primer, en busquem el punt d'ebullició, que és de $44\text{ }^\circ\text{C}$, però amb aquesta dada encara no n'hi ha prou. Per aquest motiu, fem una combustió controlada i n'obtenim la fórmula empírica, que és C_3H_5 . Ara ja sabem que es tracta d'un hidrocarbur, però encara ens calen més dades. Finalment fem una anàlisi espectroscòpica, que ens indica que el compost és cíclic, que té un doble enllaç, una massa molecular de 82 i que no conté radicals. Saps de quin compost es tracta?**

Si coneixem la fórmula empírica, C_3H_5 , i la massa molecular, podem esbrinar la fórmula molecular:

$$(MM \text{ fórmula empírica}) \cdot n = MM \text{ fórmula molecular}$$

$$41 n = 82$$

Com que $n = 2$, la fórmula molecular és C_6H_{10} .

Com que sabem que és un compost cíclic i que té un doble enllaç, només pot ser el ciclohexè.

21. Dos grams d'un compost orgànic es cremen per combustió controlada i s'obtenen 4 g de diòxid de carboni i 1,64 g d'aigua. Espectroscòpicament es detecta la presència d'un grup carboxil i determinem que té una massa molecular de 88 amb l'espectròmetre de masses. Indica de quin compost es tracta:

- a) Àcid butanoic
- b) Acetaldehid
- c) Acetona (propanona)
- d) Àcid acètic

Primer hem d'esbrinar la fórmula empírica del compost:

A partir dels 4 g de CO_2 , per estequiometria, deduïm que conté 1,09 g de carboni:

$$4 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g CO}_2} = 1,09 \text{ g C}$$

A partir dels 1,64 g d'aigua deduïm que conté 0,182 g d'hidrogen:

$$1,64 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{2 \text{ g H}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 0,182 \text{ g H}$$

La suma dels grams de C i H és 1,272 g i, per tant, hi ha $2 - 1,272 = 0,728 \text{ g}$ de O. En podem trobar la fórmula empírica dividint per les masses atòmiques:

$$\begin{aligned} \frac{1,09 \text{ g C}}{12 \text{ g C}} &= 0,091 \rightarrow \frac{0,091}{0,0455} = 2 \\ \frac{0,182 \text{ g H}}{1 \text{ g H}} &= 0,182 \rightarrow \frac{0,182}{0,0455} = 4 \\ \frac{0,728 \text{ g O}}{16 \text{ g O}} &= 0,0455 \rightarrow \frac{0,0455}{0,0455} = 1 \end{aligned}$$

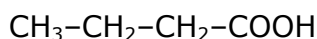
Si dividim pel més petit, obtenim que la fórmula empírica és $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Si coneixem la fórmula empírica, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, i la massa molecular, podem esbrinar la fórmula molecular:

$$\begin{aligned} (MM \text{ fórmula empírica}) \cdot n &= MM \text{ fórmula molecular} \\ 44 n &= 88 \end{aligned}$$

Com que $n = 2$, la fórmula molecular és $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Les dades espectroscòpiques ens informen de la presència d'un grup carboxil; per tant, es tracta de l'àcid butanoic:



La resposta correcta és la a).

22. Digues quin dels compostos següents és polar:

- a) El metà és l'hidrocarbur més petit.
- b) El diòxid de carboni és el gas present en les begudes carbòniques.
- c) El clor és un gas tòxic.
- d) El metanol és un compost perillós si s'ingereix.
- e) L'oxigen ens permet respirar.

El metanol.

23. Respon a les qüestions següents de forma qualitativa:

- a) **El metanol i l'etanol presenten diferents punts d'ebullició?**
Els dos tenen enllaços covalents amb enllaços intermoleculars de pont d'hidrogen, però el metanol té una massa molecular més baixa i, per tant, el seu punt d'ebullició és més baix.
- b) **El metà té un punt d'ebullició més gran o més petit que el metanol? Per què?**
El metanol té enllaços de pont d'hidrogen i, per tant, el seu punt d'ebullició és més elevat que el del metà. A més, té una massa molecular més elevada.
- c) **El butanol té un punt d'ebullició més gran o més petit que l'etanol? Per què?**
Els dos tenen enllaços covalents amb enllaços intermoleculars de pont d'hidrogen, però l'etanol té una massa molecular més baixa i, per tant, el seu punt d'ebullició és més baix.
- d) **Per què l'etanol té un punt d'ebullició més alt que l'èter etílic?**
Malgrat que la massa molecular de l'èter etílic és superior a la de l'etanol, el seu punt d'ebullició és més baix, per la manca o poca abundància d'enllaços intermoleculars de pont d'hidrogen.

24. Identifica i corregeix la frase que és incorrecta:

- a) El SO_2 té geometria lineal.
- b) El HF presenta ponts d'hidrogen intermoleculars.
- c) El SO_2 presenta estructures en forma ressonant.
- d) Cadascun dels enllaços del tetraclorur de carboni és polar, però la molècula és no polar.
- e) La IR ens dona informació de l'existència de grups funcionals orgànics.
- f) L'aigua és un dissolvent polar.

La primera afirmació és falsa.

a) El SO_2 té una geometria angular, a causa dels parells d'electrons no enllaçants que té el S.

25. Al laboratori disposem d'un dissolvent líquid incolor, d'olor característica i amb un punt d'ebullició de 114°C , que correspon a un compost de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$. Per determinar-ne l'estructura, s'enregistra l'espectre de ressonància magnètica nuclear de protó (RMN) d'aquest compost.

- a) En l'eix d'abscisses d'un espectre de ressonància magnètica nuclear es representa el desplaçament químic. Defineix aquest concepte.

Quantificació de l'energia.

Anàlisi espectroscòpica. Enllaç químic

El desplaçament químic està relacionat amb la freqüència de la radiació absorbida per un nucli (H, protó), en comparar-la amb la d'un patró (TMS, tetrametilsilà), quan la molècula està exposada a un camp magnètic extern i s'ha irradiat amb radiació electromagnètica de radiofreqüències.

- b) Explica com es deduiria, a partir de l'espectre de ressonància magnètica nuclear, si el dissolvent es correspon a l'1,1,2-tricloroetà o a l'1,1,1-tricloroetà.**

En la molècula d'1,1,1-tricloroetà, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$, només hi ha un tipus de protons (grup CH_3), i això implica un únic pic a l'espectre de RMN.

En la molècula d'1,1,2-tricloroetà, $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, tenim dos tipus de protons: els del grup CH_2 i els del grup CH . En l'espectre s'observarien dos pics, amb una relació d'àrees de 2 a 1.

26. Aquesta figura corresponen a un espectre de l'acetat d'etil.

- a) A quina mena d'espectre correspon: IR, de masses o RMN?**
És un RMN.
- b) Digues què es representa a les abscisses.**
És δ , el desplaçament químic (en ppm).
- c) Raona per què no correspon a un dels dos isòmers següents:**

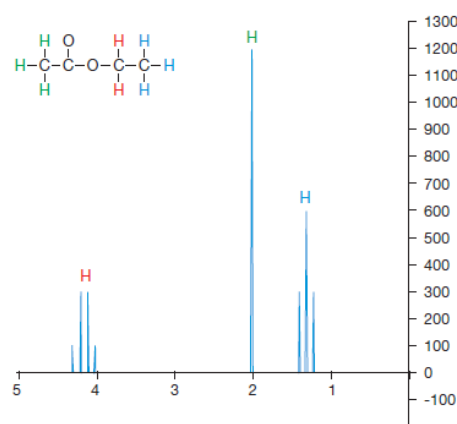


Fig. 9.31.

Es respon conjuntament al següent subapartat, el d).

- d) Sabries dir quants pics apareixerien en els espectres de cadascun d'aquests compostos?**

El $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ generaria els següents senyals: un triplet del $-\text{CH}_2-$; un cuatriplet del $-\text{CH}_3$; dos singulets, de diferent alçària, dels hidrògens del $-\text{CH}_2\text{OH}$.

El $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ generaria els següents senyals: tres singulets. Els singulets dels $-\text{CH}_3$, més alts que el del $-\text{CH}_2$.

27. L'espectre de la figura correspon a l'1,1-dibromoetà.

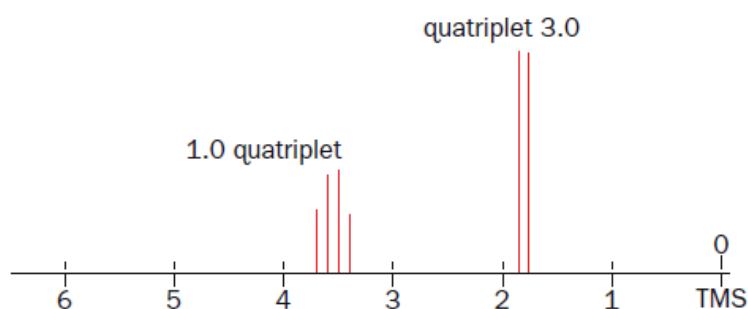


Fig. 9.32.

Quantificació de l'energia.

Anàlisi espectroscòpica. Enllaç químic

- a) Quina mena d'espectre és? Què indiquen i signifiquen les abscisses?

És un RMN.

És δ , el desplaçament químic (en ppm).

- b) Si fos del 1,2-dicloroetà, hi hauria alguna diferència? En cas afirmatiu, digues quina i raona-ho.

En el 1,2-dicloroetà, com que és una molècula simètrica, només apareixeria un sol pic. Aquest pic estaria més desplaçat cap a l'esquerra, ja que el clor és més electronegatiu que el brom i desapaentalla més.

28. Per passar un mol de molècules de HCl des del nivell més baix de vibració (estat fonamental) fins al nivell de vibració següent es requereix una energia de 32,7 kJ.

Dades: Constant d'Avogadro = $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constant de Planck = $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Velocitat de la llum = $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

- a) Calculeu l'energia, expressada en J, que es necessita per passar una molècula de HCl des de l'estat fonamental fins al nivell de vibració següent. Quin tipus de radiació electromagnètica hauria d'absorbir una molècula de HCl per realitzar aquest procés?

Ens donen l'energia per fer la transició vibracional d'un mol de molècules de HCl i ens demanen l'energia per a una molècula:

$$\frac{32,7 \text{ kJ}}{\text{mol HCl}} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ molècules HCl}} = 5,432 \cdot 10^{-20} \text{ J/molècula}$$

$$\text{Energia: } 5,432 \cdot 10^{-20} \text{ J/molècula}$$

Un molècula de HCl hauria d'absorbir una radiació infraroja (IR), ja que aporten l'energia suficient per provocar transicions vibracionals en un molècula.

- b) Calculeu la freqüència i la longitud d'ona de la radiació electromagnètica que hauria d'absorbir una molècula de HCl per passar de l'estat fonamental al nivell de vibració següent.

A partir de l'equació de Planck relacionarem l'energia de la radiació amb la freqüència (ν), i la longitud d'ona (λ):

$$E = h \nu$$

$$\text{Freqüència: } \nu = \frac{E}{h} = \frac{5,432 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}$$

$$\text{Freqüència} = 8,19 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Longitud d'ona:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \left(\text{o } \lambda = \frac{hc}{E} \right)$$

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{8,19 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}}$$

$$\text{Longitud d'ona} = 3,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Longitud d'ona = $3,66 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 3,66 \text{ }\mu\text{m}$, i observem que pertany a l'espectre IR que va dels $1 \text{ }\mu\text{m}$ als $1000 \text{ }\mu\text{m}$. Veure llibre, figura 9.7.

29. El diòxid de carboni, CO_2 , és un dels gasos d'efecte d'hivernacle més coneguts, ja que absorbeix part de la radiació infraroja emesa per la superfície de la Terra. L'espectre d'infraroig del CO_2 mostra que aquest gas absorbeix intensament la radiació electromagnètica de 4,237 μm de longitud d'ona.

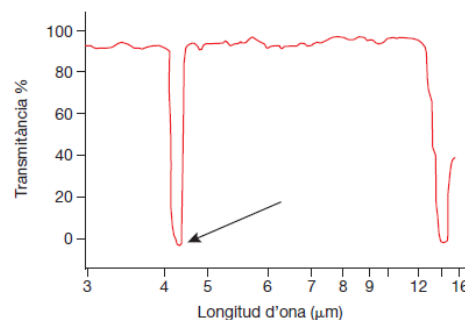


Fig. 9.33. Espectre IR del CO_2 .

Dades: Constant de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Velocitat de la llum: $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

a) Calculeu la freqüència i l'energia d'aquesta radiació absorbida pel diòxid de carboni.

$$\text{Freqüència: } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Transformem les unitats de la longitud d'ona:

$$\lambda = 4,237 \mu\text{m} \cdot \frac{1 \text{ m}}{10^6 \mu\text{m}} = 4,237 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^8}{4,237 \cdot 10^{-6}}$$

$$\nu = 7,08 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} (\text{o Hz})$$

Energia de la radiació:

Procediment 1

$$E = h \nu$$

$$E = h \nu = (6,63 \cdot 10^{-34}) \cdot (7,08 \cdot 10^{13})$$

$$E = 4,69 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Procediment 2

$$E = \frac{h c}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34}) \cdot (3,00 \cdot 10^8)}{4,237 \cdot 10^{-6}}$$

$$E = 4,69 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

b) Expliqueu breument què produeix la radiació electromagnètica infraroja en una molècula de diòxid de carboni. Per què les molècules d'aquest gas absorbeixen només certes longituds d'ona de radiació infraroja?

Aquesta radiació infraroja (IR) produeix un canvi d'estat (o nivell) vibracional de les molècules de CO_2 . Les molècules passen d'un estat vibracional de menys energia a un altre de més energia.

Les molècules de CO_2 gas només absorbeixen certes radiacions IR, perquè per passar una molècula d'un nivell de vibració a un altre nivell de vibració ens cal una determinada energia (diferència d'energies dels dos nivells vibracionals). Aquesta energia l'aporta una determinada longitud d'ona de radiació electromagnètica que, per tant, pot ser absorbida.

30. La descomposició de l'ozó a l'estratosfera s'esdevé mitjançant una cadena de reaccions. La primera consisteix en el trencament d'una molècula d'oxigen en dos àtoms d'oxigen:



Calculeu l'energia de la radiació electromagnètica capaç de produir aquesta reacció. Expliqueu raonadament si la radiació infraroja podria provocar el trencament de la molècula d'oxigen.

Freqüència (Hz)	$>3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot (10^{14} - 10^{16})$	$3 \cdot 10^{16} - 4,3 \cdot 10^{14}$
Radiació	Y	X	UV – Vis
Freqüència (Hz)	$4,3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot (10^{11} - 10^8)$	$< 3 \cdot 10^8$
Radiació	IR	microona	ràdio

Fig. 9.34.

Dades: Nombre atòmic (Z): $Z(\text{O}) = 8$. Nombre d'Avogadro:

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Constant de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Reacció: $\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O} \quad \Delta H^\circ = 495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Per calcular l'energia de la radiació electromagnètica caldrà passar de l'entalpia molar d'aquesta reacció a entalpia per molècula. Es pot expressar en J o en kJ:

$(495 \text{ kJ/mol}) \cdot (1000 \text{ J/kJ}) \cdot (1 \text{ mol} / 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molècula}) = 8,22 \cdot 10^{-19} \text{ J/molècula}$

Energia = $8,22 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (o $8,22 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}$)

A partir de l'equació de Planck relacionarem l'energia de la radiació amb la freqüència:

$E = h \nu$ on ν és la freqüència $\nu = E / h = 8,22 \cdot 10^{-19} / 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Hz}$

Freqüència: $\nu = 1,24 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (o $1,24 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$)

La freqüència trobada d' $1,24 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ és fora de l'interval de la radiació infraroja (entre $4 \cdot 10^{14}$ i $3 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$).

$\nu = 1,24 \cdot 10^{15} = 12,4 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad 12,4 \cdot 10^{14} > 4 \cdot 10^{14}$

→ La radiació infraroja no podrà provocar el trencament de la molècula d'oxigen.

31. La producció de la propanona, CH_3COCH_3 , anomenada habitualment *acetona*, és un indicador de creixement econòmic pel gran ús que se'n fa en plàstics, fibres, medicaments, etc. Per comprovar la puresa de l'acetona produïda es poden emprar tècniques com l'espectrometria de masses o l'espectrofotometria d'infraroig. L'espectre de masses de l'acetona és aquest:

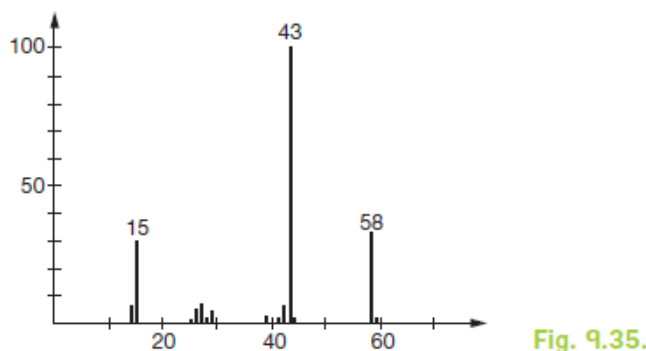


Fig. 9.35.

Dades: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0

- a) **Indiqueu quina magnitud es representa en l'eix d'abscisses de l'espectre de masses. Interpreteu la informació de l'espectre indicant a què poden ser deguts els pics que s'obtenen en els valors 15, 43 i 58.** Eix abscisses d'un espectre de masses: relació massa/càrrega (m/z).

Els pics d'un espectre de masses s'interpreten en base a la formació de fragments de la molècula, normalment amb càrrega positiva unitària (+1). Al pic major se li dona arbitràriament un valor d'intensitat (abundor) de 100; els altres pics estan referits en relació d'abundància a aquest. Si tenim en compte la fórmula de la molècula, CH_3COCH_3 , i les masses de cada àtom, la massa dels següents fragments es correspon als pics observats a l'espectre de masses: Pic $m/z = 58 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ Pic $m/z = 43 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+$ Pic $m/z = 15 \rightarrow \text{CH}_3^+$

- b) **Quines magnituds es representen en els dos eixos d'un espectre infraroig? Quina informació útil ens proporcionaria l'espectre infraroig d'una mostra d'acetona per comprovar si està o no impurificada amb 2-propanol?**

En un espectre infraroig (IR) s'hi representen:

Abscisses: longitud d'ona λ (cm), o bé freqüència ν (Hz), o bé nombre d'ona $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}).

Ordenades: absorbància o bé transmissió.

En un espectre IR d'una substància observem una sèrie de pics que estan relacionats amb els diferents tipus d'enllaç que hi ha entre els àtoms de la molècula (vibració). Així, dona la informació dels grups funcionals de la substància.

Si féssim un espectre IR d'una mostra d'acetona pura, ens hauria d'aparèixer un pic en una zona de longitud d'ona característica del grup carbonil (doble enllaç carboni-oxigen, $\text{C}=\text{O}$).

Si la mostra d'acetona està impurificada amb algun alcohol, per exemple el 2-propanol, en l'espectre IR observariem, a més del pic del grup carbonil ($\text{C}=\text{O}$), un altre pic a la zona de longitud d'ona característica d'un grup hidroxil (enllaç senzill entre oxigen i hidrogen, $\text{O}-\text{H}$).

Prepara't per a la universitat

1. Els gavarrons o grataculs són els fruits del roser boscà. El color vermell del fruit madur és degut a la presència d'antocianines, que absorbeixen la radiació verda de la llum blanca que li arriba i li transmeten el color vermell complementari.

Dades: Constant de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Velocitat de la llum en el buit: $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

- a) D'acord amb la taula de l'espectre electromagnètic visible següent, calcula el rang de freqüència i el rang d'energia en què observem l'absorció de les antocianines.

Color de la llum absorbida	Rang de longituds d'ona
Vermell	618-780 nm
Taronja	581-618 nm
Groc	570-581 nm
Verd	497-570 nm
Cian	476-497 nm
Blau	427-476 nm
Violat	380-427 nm

Les antocianines absorbeixen el color verd en un rang de longituds d'ona de 497-570 nm, ($4,97 - 5,70 \times 10^{-7} \text{ m}$).

Càlcul de freqüència Freqüència = velocitat de la llum / longitud d'ona

- Pel 497 nm: $\nu = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 4,97 \times 10^{-7} \text{ m} = 6,04 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$
- Pel 570 nm: $\nu = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 5,70 \times 10^{-7} \text{ m} = 5,26 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

Rang de freqüència: **(5,26 - 6,04) $\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$**

Càlcul d'energia Energia = constant de Planck $\times$ freqüència

- Pel 497 nm: $E = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 6,04 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4,00 \times 10^{-19} \text{ J}$
- Pel 570 nm: $E = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 5,26 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3,49 \times 10^{-19} \text{ J}$

Rang d'energia: **(3,49 - 4,00) $\times 10^{-19} \text{ J}$**

- b) Explica quin és el fenomen espectroscòpic en què es diferencien les tècniques d'IR i UVVis. L'espectre visible es troba entre l'infraroig i l'ultraviolat. Ordena els tres rangs espectrals per ordre creixent d'energia.

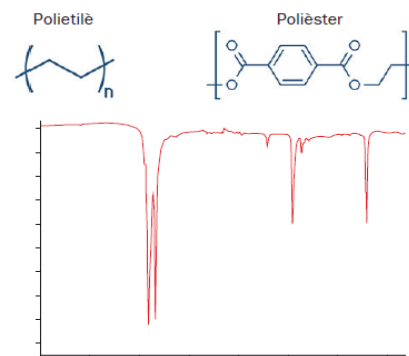
- Infraroig: l'energia de la radiació permet transicions dels estats vibracionals de les molècules.
- UV-Vis: la radiació té energia suficient per produir transicions electròniques des de l'estat electrònic fonamental fins l'excitat.
- Per tal que produeixi l'absorció, ja sigui infraroja o ultraviolada, l'energia de la radiació incident ha de coincidir amb la necessària de la transició en qüestió.

Ordre energètic IR, Visible, UV. L'ordenació dels tres espectres per **ordre creixent d'energia** seria: infraroig, visible (des de vermell fins a violat) i ultraviolat.

Quantificació de l'energia.

Anàlisi espectroscòpica. Enllaç químic

2. La policia ha trobat una màrfega d'acampada que podria resoldre una investigació. Per això, cal identificarne el tipus de polímer entre el polietilè i el polièster, i, per ferho, disposem d'un espectrofotòmetre d'infraroig. Les estructures dels dos polímers són aquestes:



Dades: Constant de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.
Velocitat de la llum en el buit: $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

- a) Descriu els fonaments de la tècnica espectroscòpica d'infraroig. Justifica quin és el polímer d'acord amb el seu espectre d'infraroig.

Estructures dels dos polímers

El polietilè conté dos grups metilè ($-CH_2-$) en cada unitat polimèrica. El polièster conté, entre d'altres, dos grups èster ($-COO-$) en cada unitat polimèrica. Fonaments de la tècnica espectroscòpica d'infraroig:

Quan una molècula absorbeix radiació infraroja (IR) es produeixen canvis d'energia vibracional de la molècula (canvis en la vibració dels enllaços de la molècula). L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional a un nivell excitat.

Identificació del polímer

Dades espectroscòpiques a la regió de l'infraroig:

Enllaç	Tipus de compost	Interval de nombre d'ona (cm^{-1})
C-H	alcans (C-C-H)	2970-2850
C=C	alquens (C=C-H)	3095-3010
C-O	alcohols, èters, àcids carboxílics, èsters	1300-1050
C=O	aldehids, cetones, àcids carboxílics, èsters	1760-1690

El polietilè només presenta enllaços C-H d'alcans caracteritzables mitjançant els pics de l'interval 2970-2850 cm^{-1} .

El polièster presenta enllaços C-O i C=O del grup èster caracteritzables mitjançant els pics dels intervals 1300 - 1050 i 1760 - 1690 cm^{-1} .

L'espectre no presenta cap pic assignable a enllaços èster, per tant el polímer només pot ser de **polietilè**.

- b) Identifica el pic de més energia de l'espectre. Calcula la freqüència, la longitud d'ona i l'energia corresponents.

$$\text{Longitud d'ona} = (\text{nombre d'ona})^{-1}$$

$$\text{Freqüència} = \text{velocitat de la llum} / \text{longitud d'ona} =$$

$$= \text{velocitat de la llum} \times \text{nombre d'ona}$$

$$\text{Energia} = \text{constant de Planck} \times \text{freqüència}$$

De les anteriors equacions deduïm que:

- l'energia és directament proporcional a la freqüència
- la freqüència és directament proporcional al nombre d'ona.
- el pic de major energia de l'espectre B és aquell amb major nombre d'ona, és a dir 2915 cm^{-1}

Càlcul de longitud d'ona

$$\text{Longitud d'ona (nm)} = 1 / \text{nombre d'ona (cm}^{-1}\text{)} = 1 / 2915 \text{ cm}^{-1} =$$

$$= 3,430 \times 10^{-4} \text{ cm} = 3430 \text{ nm} = 3,430 \times 10^{-6} \text{ m}$$

Quantificació de l'energia.

Anàlisi espectroscòpica. Enllaç químic

Càlcul de freqüència

Freqüència (s^{-1}) = velocitat de la llum ($m \cdot s^{-1}$) $\times$ nombre d'ona (m^{-1})
 $\nu = 3 \times 10^8 m \cdot s^{-1} \times 291500 m^{-1} = 8,75 \times 10^{13} s^{-1} = 8,75 \times 10^{13} Hz$

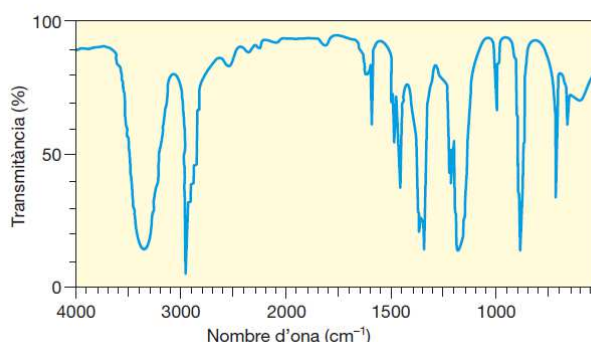
O bé,

Freqüència (s^{-1}) = velocitat de la llum ($m \cdot s^{-1}$) / longitud d'ona (m)
 $\nu = 3 \times 10^8 m \cdot s^{-1} / 3,430 \times 10^{-6} m = 8,75 \times 10^{13} s^{-1} = 8,75 \times 10^{13} Hz$

Càlcul d'energia

Energia (J) = constant de Planck ($J \cdot s$) $\times$ freqüència (s^{-1})
 $E = 6,63 \times 10^{-34} J \cdot s \times 8,75 \times 10^{13} s^{-1} = 5,80 \times 10^{-20} J$

3. Una indústria química ha utilitzat l'espectroscòpia d'infraroig (IR) per identificar un compost pur. Experimentalment s'ha obtingut l'espectre següent:



- a) Què li passa a una molècula quan absorbeix radiació infraroja? Justifiqueu si el compost pur és el 2-propanol o l'àcid propanoic.

2-propanol: $CH_3CHOHCH_3$

Àcid propanoic: CH_3CH_2COOH

Absorció de radiació infraroja:

Quan una molècula absorbeix radiació infraroja (IR) es produeixen canvis d'energia vibracional dels enllaços de la molècula.

L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional a un nivell excitat.

Identificació del compost pur:

2-propanol: $CH_3CHOHCH_3$ Conté enllaços C-C, C-H, C-O i O-H

Àcid propanoic: CH_3CH_2COOH Conté enllaços C-C, C-H, C=O, C-O i O-H

Hi ha, com a possibles compostos, un alcohol i un àcid carboxílic.

Observeu detingudament la taula 11.9 de la pàgina 21 d'aquest solucionari.

En ambdós compostos tenim un enllaç O-H. L'absorció de la radiació IR de l'enllaç O-H és diferent en un alcohol (pic a 3200-3260 cm^{-1}) que en un àcid carboxílic (pic a 2500-2700 cm^{-1}).

A més, un àcid carboxílic ha de mostrar l'absorció de la radiació IR de l'enllaç C=O (pic a 1690-1760 cm^{-1}), que no s'ha de veure en un alcohol, ja que no té aquest tipus d'enllaç.

De l'espectre IR de la figura se'n dedueix que es tracta d'un alcohol, ja que observem el pic de l'enllaç O-H (pic ample entre 3200-3260 cm^{-1}) i no observem el pic del grup C=O, entre 1690-1760 cm^{-1} .

Per tant, el compost pur és el 2-propanol.

- b) La zona de 700 a 1200 cm⁻¹ d'un espectre IR s'anomena empremta dactilar i és característica de cada compost. En l'espectre obtingut observem un pic intens a 900 cm⁻¹ en aquesta zona. Calculeu la longitud d'ona λ , la freqüència ν i l'energia d'aquest pic.**

La longitud d'ona (λ) (cm) d'una radiació és la inversa del nombre d'ona $\tilde{\nu}$, (cm⁻¹)
 $\lambda = 1 / \tilde{\nu}$

Substituïm: $\lambda = 1 / 900 \text{ cm}^{-1} = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

- Longitud d'ona: $\lambda = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

La relació entre la freqüència d'una radiació la longitud d'ona és: $\nu = c / \lambda$

Transformem la longitud d'ona de cm a m:

$\lambda = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot (1 \text{ m} / 100 \text{ cm}) = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

Substituïm: $\nu = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 2,70 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

- Freqüència: $\nu = 2,70 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (o $\nu = 2,70 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$)

Per calcular la freqüència ν a partir del nombre d'ona $\tilde{\nu}$: $\nu = c \tilde{\nu}$

A partir de l'equació de Planck podem relacionar l'energia de la radiació (E) amb la freqüència (ν): $E = h \nu$

Substituïm: $E = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 2,70 \cdot 10^{13} \text{ J} \rightarrow \text{Energia: } E = 1,79 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

Es pot calcular l'energia de la radiació a partir de la longitud d'ona λ o el nombre d'ona $\tilde{\nu}$: $E = h c / \lambda$ o bé $E = h c \tilde{\nu}$

- 4. Podem detectar la cocaïna (C₁₇H₂₁NO₄) i l'amfetamina (C₉H₁₃N) al cabell d'una persona fins al cap de noranta dies d'haver-ne consumit mitjançant la tècnica d'espectrometria de masses. En la figura següent es pot veure l'espectre de masses obtingut a partir del cabell d'una persona de la qual sospitem que ha pres una d'aquestes drogues.**

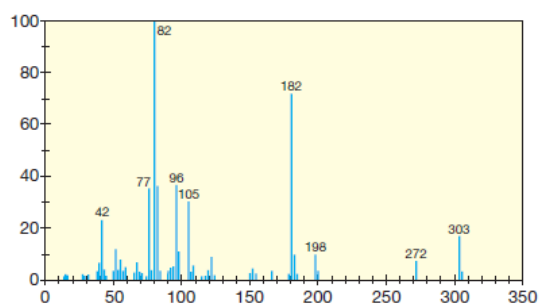


Fig. 9.36.

Quina magnitud s'ha representat en l'eix horitzontal del gràfic? A partir de les dades experimentals, deduïu si la persona ha pres cocaïna o amfetamina.

Es tracta d'espectrometria de masses.

Eix horitzontal: representa la relació massa/càrrega (m/z) dels fragments de la molècula.

Cocaïna: C₁₇H₂₁NO₄ $M = 303 \text{ g/mol}$

Amfetamina: C₉H₁₃N $M = 135 \text{ g/mol}$

L'últim pic correspon al fragment més gran i és el pic molecular, que es forma quan la molècula perd 1 electró: $M^+ = 303$. Aquest valor correspon a la massa molecular de la cocaïna. És un ió molecular, cocaïna en ió.

Pràctiques

Procediment

- Anomeneu cadascun dels compostos que es treballen en aquesta pràctica.
- Indiqueu quin tipus d'espectre és cadascun.
- Relacioneu aquests dibuixos d'espectres amb les molècules corresponents proposades.
- En els espectres 1, 2, 3 i 5, expliqueu detalladament el perquè dels pics, la seva grandària, el seu nombre i els seus desplaçaments.
- Com heu pogut comprovar, un dels espectres no correspon a cap de les quatre molècules indicades. Sabríeu esbrinar a quina substància correspon?

Anàlisi de resultats

Busqueu per Internet altres espectres i les seves molècules associades.

Solucions

Els compostos d'aquesta Pràctica són: l'àcid acetil salicílic (Aspirina), l'etanoic (àcid acètic), la propanona (acetona) i l'etanol (esperit de vi).

Figura 9.38. Espectre 1

L'espectre 1 de la Fig. 9.38 correspon a un RMN H^+ de l'etanol, com diu el mateix gràfic. Per tant és la substància que l'alumne no ha d'esbrinar. L'H del grup OH dona un singulet (un sol pic per a un sol protó no acoblat a ningú ja que hi ha un oxigen pel mig), molt desplaçat fins a 4,78 ppm degut a la companyia de l'O veí molt electronegatiu.

El triplet correspon al grup $-CH_3$, ja que aquests tres H idèntics es comporten com si fossin un de sol, i "veuen" els seus dos H veïns del $-CH_2$. Per tant, tenim un acoblament d' $1 + 2 = 3$ pics, poc desplaçats en ser lluny de l'O electronegatiu de l'OH.

El grup $-CH_2$ dona quatre pics (quatriplet), bastant desplaçats (3,57 ppm) per l'oxigen bastant proper. Són quatre pics perquè els dos idèntics H del $-CH_2$ es comporten com un de sol i veuen els seus tres veïns del $-CH_3$, havent-hi per tant un acoblament d' $1 + 3 = 4$ pics.

Figura 9.39. Espectre 2

Correspon a l'espectre de "masses" de l'etanol.

Alguns pics: $CH_3CH_2O^+$, $m/z = 45$; $CH_3CH_2OH^+$ (ió molecular), $m/z = 46$;

CH_3^+ , $m/z = 15$; CH_2OH^+ , $m/z = 31$; etc.

Figura 9.40. Espectre 3

És un espectre RMN H^+ de la propanona. Molècula simètrica, amb dos grups de protons idèntics entre ells i, per tant, un sol senyal molt intens (6H). Senyal lleugerament desplaçat (2,1 ppm) per l'O central del grup carbonil $C = O$, electròfil.

Figura 9.41. Espectre 4

Es tracta d'un espectre IR de Transmissió de l'Aspirina que l'alumne pot esbrinar només per eliminació i no pas amb les dades de què disposa.

Figura 9.42. Espectre 5

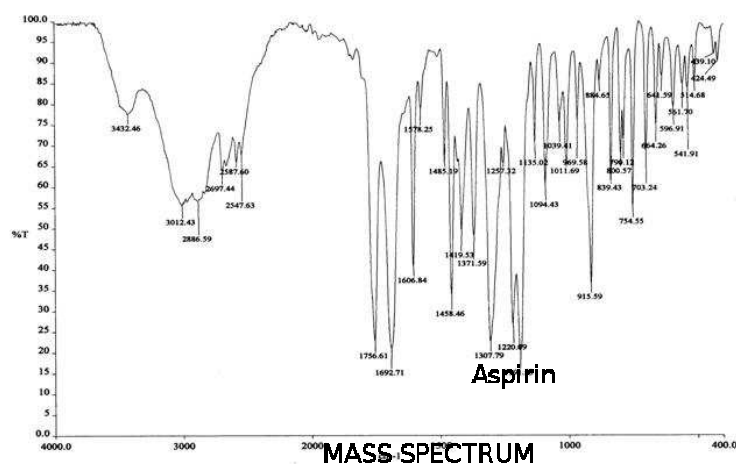
És un espectre RMN H^+ de l'etanoic. Té dos pics:

- Un pic a 2,1 ppm que correspon al grup $-CH_3$ (tres H, pic gran); lleuger desplaçament (2,1 ppm) per l'O del grup carbonil $C=O$ adjacent.
- Un altre pic, petit (un sol H), del grup carboxil $-COOH$. Té un molt fort desplaçament, 11,4 ppm, a causa de la forta electronegativitat dels dos O adjacents del grup carboxil.
- No hi ha més pics. No existeix acoblament entre els H del $-CH_3$ i els del $-COOH$ en haver-hi l'O del OH carboxílic que ho impedeix.

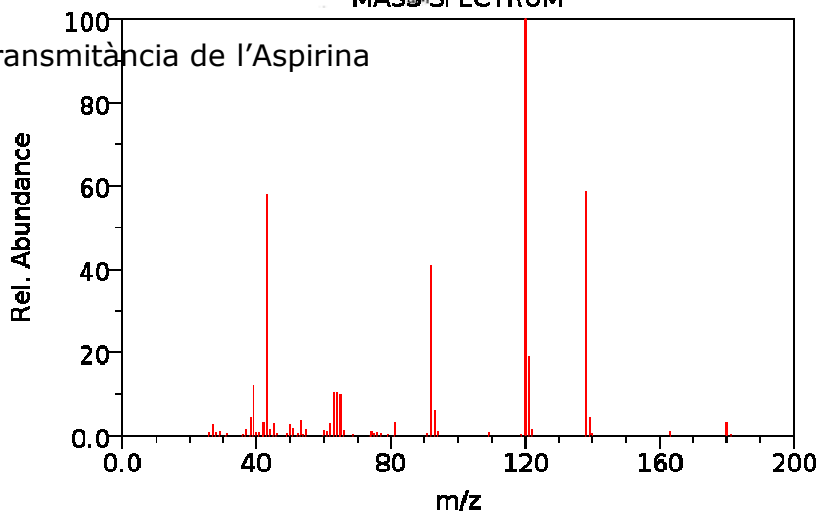
És a dir, els espectres corresponen a: etanol (x2), propanona, etanoic i l'aspirina.

Com a complement adjuntem l'espectre IR detallat de l'aspirina perquè el professor en faci l'ús que cregui oportú.

També adjuntem un altre espectre de masses de l'aspirina amb la mateixa finalitat.



Espectre IR en Transmitància de l'Aspirina



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

$m/z = 43$ és l'espècie $-COCH_3^+$

$m/z = 92$ és $C_6H_4O^+$

$m/z = 120$ és $C_6H_4COO^+$

$m/z = 121$ és l'espècie $C_6H_4COOH^+$

$m/z = 180$ és la molècula iònica de l'aspirina