

TEST DE QUÍMICA CON ENUNCIADOS FORMATIVOS

ENLACE COORDINADO

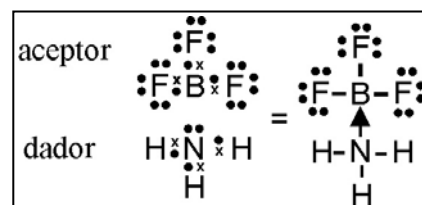
43. Archibald Couper, fue un químico escocés casi desconocido, pues presentó muy pocos trabajos científicos, pues una depresión nerviosa lo retiró cuando tenía sólo 28 años. Sin embargo en uno de sus trabajos representó, en 1858, la unión química por una simple raya. En 1912, la raya orientada con una punta de flecha fue propuesta por Fry, Bray y Branch, para representar el enlace iónico. Poco duró porque después, ya que en 1927, otro científico mucho más conocido, Sigwick, la empleó en simbolizar el enlace que actualmente representa: El enlace coordinado o covalente dativo que se da entre:

- Entre átomos con pares no ligantes o solitarios y otros que no poseen 8 electrones externos.
- Entre iones de diferente signos
- Sólo entre moléculas con su octeto externo completo
- Entre átomos y moléculas que cumplan determinados requisitos

Indique lo que no es

SOLUCIÓN:

Las condiciones para que se dé este tipo de unión, serán que el elemento central disponga de sitio para alojar los pares de electrones de los ligandos y tamaño para rodearse de ellos o alguna deficiencia electrónica por la que, para estabilizarse, precise de uno o más pares. Por otra parte el ligando deberá ser un átomo o una molécula que posea pares de electrones sin compartir ya sea en estado normal o en forma iónica (ion negativo).



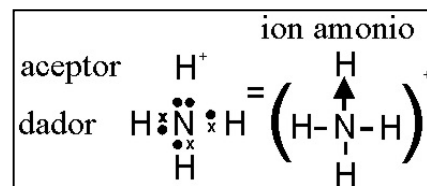
Un ejemplo muy conocido de aceptores de pares de electrones, es el de aquellas moléculas como los trihaluros de B y Al, que presentan un hueco electrónica en la teoría del octeto. Así el BF_3 , cumple esa condición como aceptor, frente al NH_3 que actuaría como dador, formando una especie de complejo o aducto por coordinación tal como se representa. Se establecerían 3 enlaces covalentes normales entre N e H, otros 3 entre B y F y uno coordinado entre N y B. Por lo tanto la propuesta incorrecta es la c

44. Hasta mediados del siglo XIX, las sales que ahora llamamos de amonio, lo eran de amoniaco, pues el ion amonio como NH_4^+ , no se identificaría, hasta que Gaudin, lo hace después de 1946. Este ion como el hidroxonio presenta una estructura de enlaces curiosa porque se establecen en ella:

- 2 enlaces covalentes, uno iónico y otro coordinado
- 3 enlaces covalente y otro coordinado
- 4 enlaces covalentes
- 2 enlaces covalentes y dos iónicos

SOLUCIÓN:

Como ejemplo característico se tiene la formación del ion amonio, en la que el N ($1s^2 2s^2 p^3$) del amoniaco, NH_3 , comparte 3 pares de electrones con los H ($1s^1$), quedando por lo tanto un par de electrones sin compartir. De esta forma actúa como dador, frente al protón H^+ , que sería el receptor, tal como se observa en la figura. Aquí se formarían 3 enlaces covalentes normales entre 3 H y el N, y un enlace coordinado entre el N y el H^+ . En realidad no se podrían distinguir a nivel molecular uno de otro. Por ello, la única respuesta correcta es la b.



45. En 1853, Fremy descubre unas sales amoniacales de cobalto III, con unos colores espectaculares respondiendo a unas fórmulas empíricas de CoCl_3 con 6,5, y 4 moléculas de amoníaco. Debido a ello las llamó cloruro de lúteocobalto (amarillo), purpúreo cobalto (azuladas, y violeo cobalto (violeta). Posteriormente Werner encontraría la sal verde que llamaría preaseo cobalto, con esa misma fórmula empírica. Este tipo de nomenclatura basada en los colores, no tenía sentido y así en una noche interpretó la estructura de estos compuestos complejos introduciendo una nueva nomenclatura, que ahora conoces como sistema Stock. Esto le valió el Nobel de Química, siendo uno de los pocos químicos inorgánicos que lo han conseguido. Los enlaces responsables de los cambios de color de dichas sales son,
- a) iónicos b) covalentes c) metálicos*
d) moleculares e) coordinados

SOLUCIÓN:

El ion Co^{3+} , presenta orbitales atómicos d vacíos, mientras que el amoníaco, dispone de pares de electrones solitarios o no ligantes, estableciéndose enlaces covalentes dativos o coordinados, entre el amoníaco (ligando) y el ion central Co^{3+} . La disposición de los ligandos amoníaco y agua alrededor del ion metálico son los responsables del desdoblamiento de energía de los OA del Co^{3+} , con la consiguiente modificación de la capacidad de absorción de la luz, lo cual provocará a su vez los cambios de colores (ver en la sección Química a la gota, Complejos de Cobalto). La respuesta correcta es la e.

- 46*. La tinta invisible, empleada fundamentalmente por los espías del siglo XIX (que también los hubo, el conde de Rumford, fundador de la Royal Institution fue uno de los más grandes agentes dobles), se basa en cloruro de cobalto (II), que forma una disolución rosa pálido. Si se escribe con ella, los rasgos son apenas perceptibles. Si se calentaba el papel así escrito a la llama de una simple vela, aparecía de un azul brillante, que al cabo de un rato, y debido a la humedad ambiental, volvía a desaparecer. La justificación en cuestión se basaba en el alojamiento por parte del cobalto (II), de pares de electrones de moléculas de agua, dando lugar a una unión relativamente débil, que sin embargo tiene una enorme repercusión en el color. Este cambio de color se debía a que los enlaces coordinados establecidos entre el Co^{2+} y el agua (conocidos como ligandos, nombre propuesto por Stock):

- a) Se pueden intercambiar los ligandos*
b) Provocan diferencias energéticas en los OA d del Co^{2+}
c) Forman enlaces covalentes
d) Se establecen uniones moleculares con el agua

SOLUCIÓN:

El ion Co^{2+} , presenta orbitales atómicos d vacíos, mientras que el agua, dispone de pares de electrones solitarios o no ligantes, estableciéndose enlaces covalentes dativos o coordinados, entre el agua (ligando) y el ion central Co^{2+} . La disposición de los ligandos amoníaco y agua alrededor del ion metálico son los responsables del desdoblamiento de energía de los OA del Co^{2+} , con la consiguiente modificación de la capacidad de absorción de la luz, lo cual provocará a su vez los cambios de colores (ver en la sección Química a la gota, Complejos de Cobalto). Las respuestas correctas son la a y b.

- 47*. Suele decirse que las manchas de tinta, se pueden quitar con leche fresca o con zumo de limón. Este hecho de utilizada casera se debe a que el ácido láctico o el cítrico, tienen la facultad de agarrar a los iones férrico, responsables del color de la tinta. Si los grupos ácidos orgánicos tienen oxígeno en forma iónica y al mismo tiempo pares no ligantes, lo hacen a través de enlaces:

- a) Iónico b) Covalente c) Metálico d) Molecular e) Coordinado*

SOLUCIÓN:

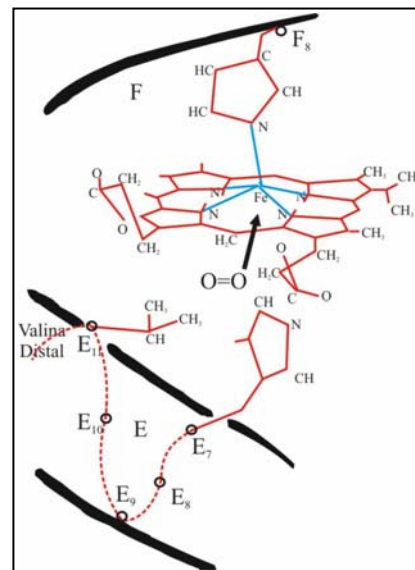
Los iones Fe^{3+} , de la tinta son sujetados por un lado por el oxígeno con carga negativa, y por el otro por los pares no ligantes de otros oxígenos de los ácidos orgánicos, con enlaces coordinados. Estas dos sujeciones extraen los iones que colorean la tinta, por lo tanto al haber dos tipos de enlaces implicados, las soluciones correctas son dos, la a y la e.

48. Los libros de texto que visualizan la circulación sanguínea suelen emplear dos colores: azul y rojo, refiriéndose a la sangre escarlata roja, arterial u oxigenada, y a la purpúrea, venosa, no oxigenada, aunque no todas las venas transportan sangre desoxigenada. Como sabes, el color rojo de la sangre se debe al complejo que forma el grupo hemo de la hemoglobina, con el hierro⁺², y el cambio de color, se debe a que la molécula de oxígeno:

- Perturba los niveles energéticos de los OA d del hierro
- Forma un enlace coordinado con el Fe²⁺
- Forma un enlace covalente con el Fe²⁺
- Se disuelve en el agua del plasma

SOLUCIÓN:

El ion Fe²⁺ alojado en la hemoglobina de la sangre (obsérvese el dibujo), se une con uniones coordinadas a la propia proteína, y a la molécula de oxígeno, transportándola hasta nuestros tejidos. El oxígeno con su electronegatividad, modifica la energía de los niveles d del Fe²⁺, aumentándola, por eso el color de la sangre oxigenada es escarlata (absorbe en 20000cm⁻¹), mientras que sin oxígeno, la diferencia energética es menor (19000 cm⁻¹), y por eso es púrpura (obsérve el cuadro de los colores)



Radiación absorbida	UV	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura
λ (nm)	<400	410	430	480	500	530	560	580	610	680	720
Energía (cm ⁻¹)	25000	24400	23200	20800	20000	18900	17900	17300	16400	14700	13900
Color del compuesto	Incoloro	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde

49*. El nombre de quelato fue propuesto por Morgan para significar determinados ligandos que alojan al mismo tiempo varios pares de electrones en el mismo metal, agarrándolo como si se tratara de una pinza (quela= pinza en griego). Este hecho aparentemente sin importancia, es empleado para curar las intoxicaciones por metales pesados debido a que estos:

- Son mas atraídos por los ligandos que por las proteínas de nuestras células
- Se mezclan con los quelatos
- Forman varios enlaces coordinados con un mismo ligando por varios puntos, fijándose en ellos
- Establecen con ellos uniones diferentes

Indique la solución no correcta

SOLUCIÓN:

Los iones metálicos pesados, suelen fijarse a los terminales SH de nuestras proteínas alterando nuestro sistema nervioso (caso del Pb²⁺ o del Hg²⁺) o uniéndose a los enzimas que catalizan las reacciones químicas del cuerpo humano. Los quelatos forman varias uniones con estos metales, separándolos de las uniones que forman con nuestro organismo. Por eso son la única solución incorrecta es la b

50. En 1825, Oersted profesor danés famoso por sus experimentos con corrientes eléctricas e imanes, calentando fuertemente óxido de aluminio con carbón en corriente de cloro, obtuvo un compuesto de cloro y aluminio con un 20,22% de aluminio. Si su densidad de vapor a 377°C y 1 atm. es 5g/litro. Si el ángulo de enlace Cl-Al-Cl es de 109°, podrás asegurar que en la estructura molecular existen:

- a) 3 enlaces covalentes
- b) 3 enlaces covalentes
- c) 6 enlaces covalentes y uno coordinado
- d) 3 enlaces covalentes y uno coordinado

DATOS: Cl;35,5. Al;27 R= 0,082 atm.lit/ K.mol

SOLUCIÓN:

Se determina la fórmula empírica teniendo en cuenta que %Cl=79,78% y el Al 20,22%, dividiendo por la masa atómica y por el menor, produciendo una fórmula empírica $AlCl_3$, por lo que la molecular será $(AlCl_3)_x$. (1) Para hallarla, se tiene que conocer la masa molar.

Aplicando la fórmula al estado gaseoso $PV=(m_g/MM)RT$, siendo MM la masa molar a averiguar y teniendo en cuenta que $d=m_g/V_L$; $dRT/P = MM$

$$\text{masa molar} = \frac{(5g/L) \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot (377 + 273) K}{1 \text{ atm}} = 266,5 \text{ g mol}^{-1}$$

Teniendo en cuenta las masas atómicas y la expresión (1), sabemos que $27x + 3 \cdot 35,5x = 266,5$; $133,5x = 266,5$; $x = 2$

Lo que indica que la fórmula molecular es Al_2Cl_6 . Si el ángulo de enlace es 109° y no 120° como cabría predecir para la molécula $AlCl_3$ (véase la cuestión 9), quiere decir que la hibridación es sp^3 y no sp^2 . Lo que implica un nuevo punto de enlace, en este caso coordinado, que se establece en la molécula dímera, por lo que el modelo representativo es el del dibujo, y la respuesta correcta la c.

