

2 El enlace en las moléculas

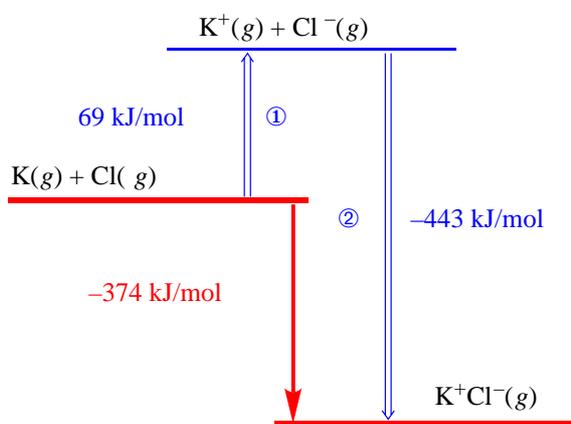
- 2.1 La formación de pares iónicos
- 2.2 El enlace covalente: el enlace del par de electrones
- 2.3 Parámetros de los enlaces covalentes
- 2.4 El carácter iónico de los enlaces covalentes y el carácter covalente de los enlaces iónicos

Las fuerzas de atracción que unen a los átomos en los compuestos, se llaman *enlaces químicos*. En los temas 2 y 3 estudiaremos los enlaces que se forman entre un limitado número de átomos en una molécula. Al acercarse dos átomos, sus electrones se redistribuyen minimizando el potencial en la nueva situación: los átomos se enlazan si la energía alcanzada es inferior a la que tenían por separado. Los dos modelos extremos de redistribución de electrones son el *iónico* y el *covalente*, pero la mayoría de enlaces se describen mejor considerando una mezcla de ambos.

2.1 La formación de pares iónicos

El *enlace iónico* se estabiliza por la atracción entre las cargas opuestas de cationes y aniones. Ningún enlace es puramente iónico. En los *compuestos iónicos* (aquellos formados por enlaces principalmente iónicos) cada ion tiende a rodearse del mayor número posible de iones de carga contraria, resultando que, en condiciones normales, son sólidos con cationes y aniones alternándose en una red tridimensional. Estos sólidos serán tratados en el tema 4. Aquí estudiaremos el enlace iónico mediante *pares iónicos*, un modelo simple, aunque ficticio, formado por atracción entre un catión y un anión.

La formación de un enlace iónico es favorable si la energía necesaria para ionizar los átomos es compensada por la energía liberada por las atracciones electrostáticas entre catión y anión (figura 2.1), lo que es más fácil cuando reaccionan átomos de *bajas* energías de ionización con átomos de *altas* afinidades electrónicas.



$$\textcircled{1} \Delta H_1(\text{K}) + \Delta H_{\text{EA}}(\text{Cl}) = 418 + (-349) = 69 \text{ kJ/mol}$$

Figura 2.1. Balance energético para la formación de un mol de pares iónicos de $\text{K}^+\text{Cl}^-(\text{g})$. La entalpía del proceso directo (flecha rellena) es igual a la suma de las entalpías de los procesos $\textcircled{1}$ y $\textcircled{2}$ (flechas huecas):

$\textcircled{1}$ Formación de iones gaseosos a partir de los átomos gaseosos

$\textcircled{2}$ Formación de los pares iónicos a partir de los iones

La entalpía $\textcircled{1}$ se calcula a partir de las entalpías de ionización (ΔH_1) y de afinidad electrónica (ΔH_{EA}). La energía $\textcircled{2}$ ha sido estimada mediante la ecuación derivada de la ley de Coulomb:

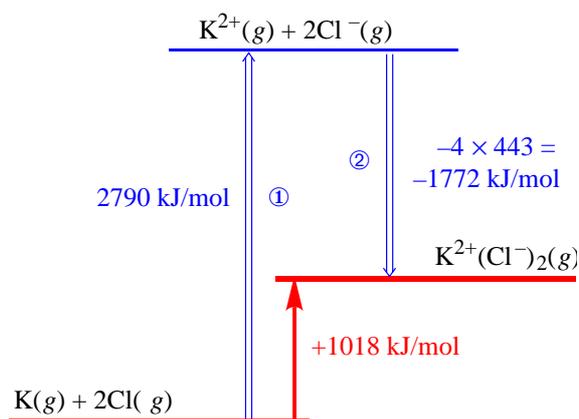
$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A z_+ z_- e^2}{d}$$

z_+, z_- = Cargas iónicas (catión, anión)
 e = unidad elemental de carga = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 d = distancia entre catión y anión
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$

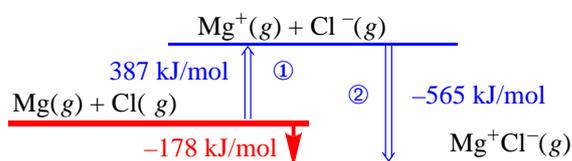
tomando una distancia entre catión y anión de $3,14 \text{ \AA}$, igual a la suma de los radios iónicos de K^+ y Cl^- .

Carga iónica. ¿Por qué el potasio forma cationes monopositivos K^+ mientras que el magnesio los forma dipositivos Mg^{2+} ? La formación de un dicatión M^{2+} frente a un monocatión M^+ supone invertir energía en arrancar un segundo electrón, pero también una mayor atracción electrostática con el anión. Formar K^{2+} supone arrancar un electrón de una configuración de gas noble y es demasiado desfavorable (figura 2.2). En el caso del magnesio, la formación del dicatión es favorable ya que la mayor atracción electrostática compensa la energía invertida en arrancar el segundo electrón (figura 2.3).

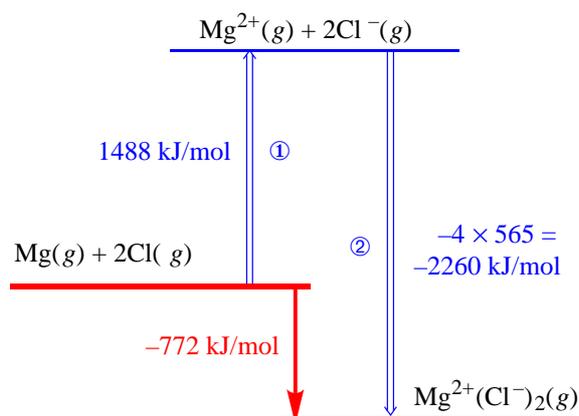
Habitualmente, los elementos de los grupos principales adquieren una carga iónica correspondiente a una configuración de gas noble (o de pseudogas noble). Esta regla no es de aplicación general, sobre todo en el caso de los metales de transición que pueden perder un número variable de electrones d .



$$\textcircled{1} \Delta H_{I1}(K) + \Delta H_{I2}(K) + 2 \times \Delta H_{EA}(Cl) = 418 + 3070 + 2 \times (-349) = 3488 \text{ kJ/mol}$$



$$\textcircled{1} \Delta H_{I1}(Mg) + \Delta H_{EA}(Cl) = 736 + (-349) = 387 \text{ kJ/mol}$$

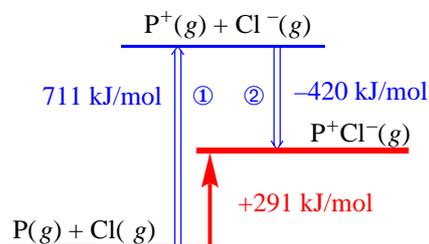


$$\textcircled{1} \Delta H_{I1}(Mg) + \Delta H_{I2}(Mg) + 2 \times \Delta H_{EA}(Cl) = 736 + 1450 + 2 \times (-349) = 1488 \text{ kJ/mol}$$

Figura 2.3. Balance energético para la formación de un mol de pares iónicos de (a) $Mg^+Cl^-(g)$ y (b) $Mg^{2+}(Cl^-)_2(g)$. La formación de esta segunda especie es más favorable ya que la segunda entalpía de ionización del magnesio (1450 kJ/mol) es compensada por el aumento en la energía de atracción electrostática ②.

2.2 El enlace covalente: el enlace del par de electrones

Compartimiento de electrones. El modelo iónico no puede explicar la formación de muchos enlaces. Por ejemplo, no justifica la estabilidad de los enlaces de elementos centrados en la tabla periódica (figura 2.4), ni la existencia de compuestos formados no por partículas iónicas sino por partículas neutras llamadas *moléculas*. El compartimiento de electrones es un modelo alternativo a la formación de iones.



$$\textcircled{1} \Delta H_I(P) + \Delta H_{EA}(Cl) = 1060 + (-349) = 711 \text{ kJ/mol}$$

Figura 2.4. La estabilidad de un enlace P-Cl no puede ser justificada mediante un modelo iónico. El alto potencial de ionización del fósforo (1060 kJ/mol) no es compensado por la atracción entre iones, resultando en un proceso de formación endotérmico (+291 kJ/mol).

Teoría de Lewis. En 1916, Lewis propuso que la formación de un *enlace covalente* se produce por compartimiento de *dos* electrones. El descubrimiento posterior del principio de Pauli justifica que los electrones se compartan por pares. Dos átomos pueden formar un enlace *simple*, compartiendo un sólo par de electrones, o enlaces *múltiples* (*doble*, *triple*, etc.), compartiendo dos o más pares. El número de pares electrónicos compartidos se llama *orden o multiplicidad de enlace*. Las estructuras de Lewis son representaciones en las que se indica, mediante puntos y guiones, la distribución de los electrones de

valencia en pares solitarios y pares de enlace entre los átomos que constituyen un compuesto.

Más información en la página Web <http://www2.alcala.es/edejesus/ampliaciones/inicio.htm>

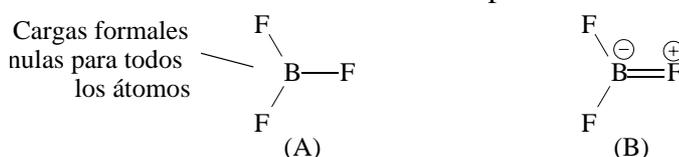
Regla del octeto. “Cuando los átomos reaccionan, tienden a conseguir una esfera externa de ocho electrones.” Esta es una regla empírica que encuentra su justificación en la tendencia a la ocupación que tienen los orbitales ns y np (4 orbitales, 8 electrones). Sin embargo, no es una regla universal, existiendo varios tipos de excepciones a la regla del octeto:

- *Compuestos de octeto expandido*, como el PCl_5 , donde el fósforo se supone rodeado de 10 electrones. Se observan octetos expandidos para elementos del 3º período y siguientes, lo que se suele justificar por la existencia en la capa de valencia de también orbitales nd , aunque este argumento es dudoso.
- *Compuestos con octeto incompleto*, como el BF_3 donde el boro se supone rodeado de 6 electrones. Aún así, las propiedades del BF_3 vienen influenciadas por su tendencia a completar el octeto.
- *Moléculas con número impar de electrones (radicales)*, como el NO. Los radicales de los grupos principales son raramente estables debido a la tendencia a aparear los electrones y obtener el octeto, por ejemplo, enlazándose entre sí. Sin embargo, existen algunas excepciones como el NO.
- *Metales de transición*, para los que tenemos disponibles 9 orbitales, uno ns , tres np y cinco $(n-1)d$. Podría pensarse en una elevada tendencia de los metales de transición a completar 18 electrones, pero los orbitales d , que pertenecen a una capa anterior, son menos reactivos que los s y p y tienen menor tendencia a ser ocupados. Aunque para estos elementos existe la regla de los 18 electrones, su cumplimiento es muy limitado y el número de electrones es muy variable entre 8 y 18, incluyendo números impares ya que, por la misma razón, los radicales estables en compuestos de transición no son nada raros. Dadas las diferencias existentes entre grupos principales y de transición, en el estudio del enlace químico, dejaremos un tanto de lado los compuestos de estos últimos.

Carga formal. La *carga formal* de un átomo en una molécula se asigna asumiendo que cada átomo ve compensada su carga nuclear por *uno* de los electrones de cada uno de sus *pares de enlace* (de acuerdo con un igual compartimiento) y por los *dos* electrones de cada uno de sus *pares solitarios* (que sólo le pertenecen a él). La experiencia indica que las estructuras de Lewis más estables son normalmente:

- las que poseen cargas formales más pequeñas, y
- colocan las cargas negativas preferentemente sobre los átomos más electronegativos.

De acuerdo a este criterio, la estructura de Lewis más adecuada para el trifluoruro de boro es la A:



El criterio de las cargas formales, junto a la regla del octeto, permite estimar cuál o cuáles son las estructuras de Lewis más razonables para una molécula determinada. En ocasiones, como es el caso del BF_3 , cada criterio predice, para una misma molécula, una estructura diferente. No siempre es fácil señalar cuál es la más adecuada, aunque algunas ideas se dan a continuación.

Cómo escribir una estructura de Lewis. Se pueden seguir los siguientes pasos:

- 1 Cuenta el número total de electrones de valencia, considerando la carga iónica.
- 2 Escribe el esqueleto de la estructura, uniendo los elementos por enlaces simples. Por supuesto, es necesario conocer con anterioridad la forma en la que están unidos los átomos.

Opción A (regla del octeto).

- 3 Añade a los enlaces simples el número de enlaces múltiples necesario para poder cumplir la regla del octeto. El número total de enlaces necesarios es igual a $(\text{número de átomos} \times 8 \text{ (ó } \times 2) - \text{número de electrones})/2$. Sólo suelen darse enlaces múltiples cuando al menos uno de los dos átomos es cabecera

de grupo (fundamentalmente C, N y O), o es azufre.

- 4 Completa el octeto alrededor de cada átomo colocando el número de pares libres necesario. Finalmente, comprueba que el número de electrones colocados es el calculado en el punto 1.

Opción B (criterio de las cargas formales).

- 3 Une cada átomo terminal con el central con el número de enlaces adecuado para que su carga formal sea la más adecuada. Ten en cuenta que los átomos terminales siempre cumplen la regla del octeto.
- 4 Completa el átomo central con el número de electrones adecuado.

Algunas ideas para elegir en cada caso el criterio más adecuado:

- Los elementos del 2º periodo no sobrepasan el octeto.
- Para C, N y O como átomos centrales, intentar hacer cumplir siempre la regla del octeto.
- Para los elementos del 3º periodo y siguientes como átomos centrales, aplicar preferentemente la regla de las cargas formales.

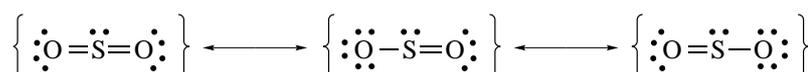
Resonancia. A veces las propiedades de una molécula se interpretan mejor suponiendo que su distribución electrónica es intermedia entre varias estructuras de Lewis. El caso más evidente es cuando tenemos dos estructuras idénticas en energía:



Los experimentos muestran que la estructura real es una media de las dos estructuras de Lewis (así, por ejemplo, los dos enlaces N–O son idénticos). A esta media se le llama *resonancia* y a la estructura resultante de la media se le llama *híbrido de resonancia*. Las estructuras de resonancia sólo se diferencian en la asignación de la posición de los pares electrónicos, *nunca* en las posiciones de los átomos.

El híbrido de resonancia tiene una energía menor que cada una de las formas resonantes. Esta diferencia de energía recibe el nombre de *energía de resonancia*.

Resonancia entre formas de diferente energía. En el caso de resonancia descrito anteriormente, las dos estructuras propuestas son de idéntica energía y ambas participan por igual en la descripción del híbrido. A veces, interesa describir una molécula como un híbrido de resonancia de estructuras diferentes:



La primera estructura cumple con el criterio de las cargas formales, mientras que la segunda y tercera cumplen la regla del octeto. La estructura real será una mezcla de las señaladas y se parecerá más a la estructura de menor energía (que *a priori* no sabemos cuál es). Eso se expresa diciendo que la estructura de más baja energía tiene más peso en la descripción del híbrido de resonancia.

El enlace covalente coordinado. A veces, en la formación (real o conceptual) de un enlace, el par electrónico es aportado enteramente por uno de los átomos. Tal enlace se llama *coordinado*. Hay que señalar que el origen de los electrones de enlace no implica por sí mismo nada sobre el carácter del enlace formado.

2.3 Parámetros de los enlaces covalentes

Se llaman *parámetros de enlace* a aquellas propiedades características de los enlaces que dependen de los átomos específicos que se enlazan pero que varían poco de compuesto a compuesto.

Longitud de enlace. La *longitud de un enlace covalente* puede ser estimada aproximadamente mediante la suma de los radios covalentes: $r_c(\text{C}) = 0,77 \text{ \AA}$, $r_c(\text{H}) = 0,37 \text{ \AA} \Rightarrow d(\text{C-H}) \approx 1,14 \text{ \AA}$. Este valor de distancia C–H es prácticamente independiente del compuesto considerado. Sin embargo, la longitud de un enlace disminuye al aumentar el orden de enlace, lo que se utiliza como criterio para estimar la multiplicidad del enlace (tabla 2.1).

Tabla 2.1. Longitudes medias de enlaces simples y múltiples en ångströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

H-H	0,74	F-F	1,28	Cl-Cl	2,00	Br-Br	2,28	I-I	2,66				
H-F	0,92	H-Cl	1,27	H-Br	1,42	H-I	1,61	O-H	0,94	N-H	0,98	C-H	1,10
O-O	1,32	N-N	1,40	C-C	1,54	N-O	1,36	C-O	1,43	C-N	1,47		
				C=C	1,34	N=O	1,15	C=O	1,22	C=N	1,27		
				C≡C	1,21	N≡O	1,08	C≡O	1,13	C≡N	1,15		

Entalpía de enlace. La *entalpía de enlace* (ΔH_E) es la puesta en juego en el proceso de ruptura de enlaces en el estado gaseoso. Así, la entalpía de enlace para el hidrógeno es la correspondiente al proceso $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$. La entalpía de un enlace aumenta al aumentar la multiplicidad del enlace (tabla 2.2).

Tabla 2.2. Entalpías medias de enlace en kilojulios por mol

H-H	436	F-F	158	Cl-Cl	242	Br-Br	193	I-I	151				
H-F	565	H-Cl	431	H-Br	366	H-I	299	O-H	463	N-H	388	C-H	412
O-O	157	N-N	163	C-C	348	N-O	200	C-O	360	C-N	305		
O=O	496	N=N	409	C=C	612	N=O	600	C=O	743	C=N	615		
		N≡N	944	C≡C	837			C≡O	1070	C≡N	891		

2.4 El carácter iónico de los enlaces covalentes y el carácter covalente de los enlaces iónicos

La mayor parte de los enlaces no son ni puramente iónicos ni puramente covalentes. La ionicidad de un enlace covalente lo relacionamos con el concepto de *electronegatividad*, mientras que el carácter covalente de un enlace iónico nos lleva al concepto de *polarización*.

Electronegatividad. Los enlaces de moléculas homodiatómicas como H_2 son covalentes puros. En una molécula heterodiatómica como el HF, el par de enlace está más localizado sobre el flúor, produciendo una *carga parcial* positiva sobre el hidrógeno, y una negativa sobre el flúor. Un enlace de este tipo se llama *polar*, ya que presenta un momento dipolar eléctrico. La capacidad de cada átomo de atraer los electrones del enlace covalente determina la distribución de cargas y se llama *electronegatividad*. A continuación se describen algunos de los métodos desarrollados para cuantificar la electronegatividad.

Escala de Pauling. Esta escala se basa en analizar el carácter iónico de un enlace covalente en términos de resonancia y en suponer que la entalpía de resonancia iónica (figura 2.5) es una medida de la participación iónica en el enlace y, por tanto, de la diferencia de electronegatividad entre los átomos.

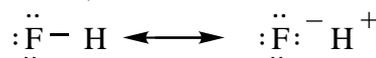
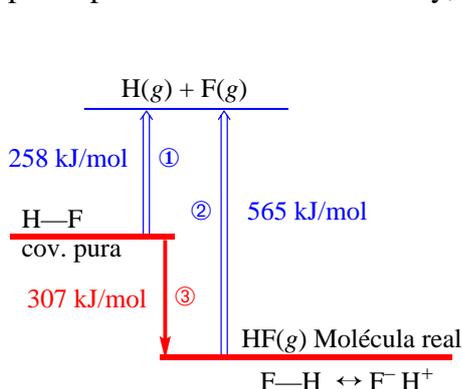


Figura 2.5. Entalpía de resonancia iónica.

- Formación de un enlace covalente puro HF a partir de los átomos gaseosos. Esta entalpía no puede obtenerse experimentalmente y se estima suponiendo que es la media geométrica de las entalpías de enlace de sus átomos:

$$\Delta H_E(\text{F-H, estimada}) = \sqrt{\Delta H_E(\text{H-H}) \times \Delta H_E(\text{F-F})} = \sqrt{153 \times 436} = 258 \text{ kJ/mol}$$
- Formación de un enlace "real" a partir de los átomos gaseosos. Esta es la entalpía de enlace obtenida experimentalmente.
- La diferencia entre ambas energías se debe a la participación de la estructura iónica en el enlace real, por lo que se llama *entalpía de resonancia iónica*.

Pauling definió su escala de forma que la diferencia de electronegatividad se obtiene según la ecuación

$$\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}} = \frac{1}{10} \sqrt{\Delta H(\text{resonancia iónica, en kJ/mol})} = \frac{1}{10} \sqrt{307} = 1,9$$

fijando arbitrariamente $\chi_{\text{H}} = 2,1$, por lo que $\chi_{\text{F}} = 4,0$ (figura 2.6).

Los enlaces con una diferencia de electronegatividad menor de 1 se pueden considerar covalentes, mientras que los enlaces con una diferencia mayor de 2 se pueden considerar iónicos (figura 2.7).

Escala de Allred-Rochow. Otra medida de la electronegatividad puede ser la fuerza ejercida por la carga nuclear efectiva en la periferia del átomo. Suponiendo el átomo como una esfera de tamaño r , la fuerza

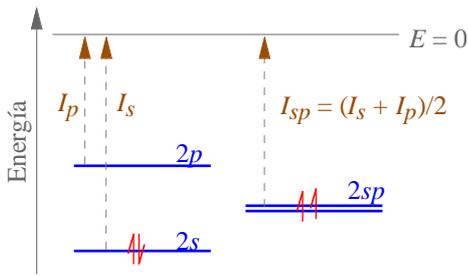


Figura 2.8. La energía de ionización experimental del berilio se relaciona con la configuración electrónica $2s^2$ del átomo libre en su estado de menor energía (I_s). El átomo libre se puede excitar pasando un electrón del nivel $2s$ al $2p$ y medir la energía de ionización en este estado (I_p). El estado de valencia del berilio en el BeCl_2 es distinto al del átomo libre y se supone que corresponde a situar los electrones de valencia en dos híbridos sp . La energía de ionización en el estado de valencia (I_{sp}) es la media de I_s e I_p . El mejor valor de electronegatividad para el berilio en el BeCl_2 es el calculado a partir de la energía de ionización y afinidad electrónica en el estado de valencia sp .

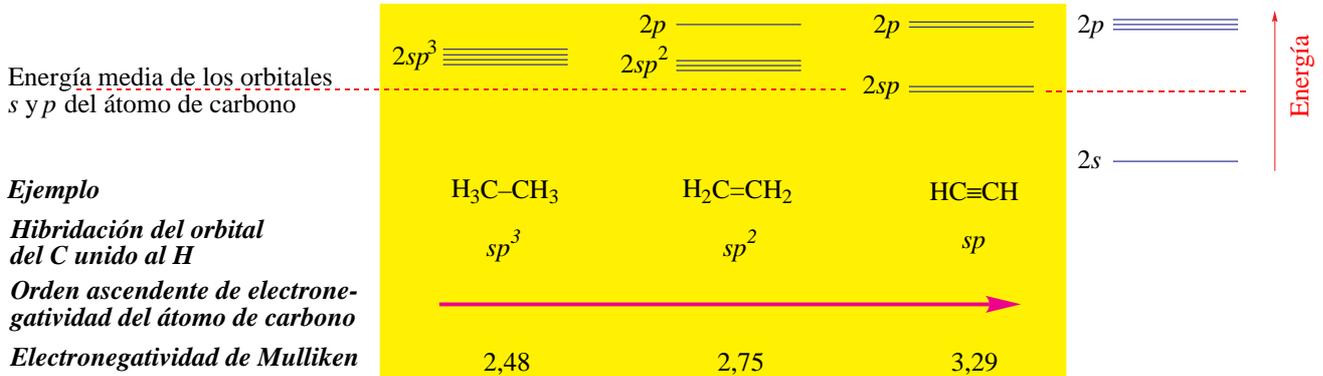


Figura 2.9. Hibridación y electronegatividad. El carbono participa en cada enlace C—H de etano, eteno o etino con un híbrido sp^3 , sp^2 o sp , respectivamente. En ese orden, los híbridos del carbono disminuyen su energía y aumentan su electronegatividad, tal como reflejan los valores de Mulliken. La electronegatividad del hidrógeno es 2,2, por lo que la polaridad del enlace C—H es mucho más elevada en etino que en etano. Experimentalmente se observa que el hidrógeno del etino es ácido, pero no el del etano.

Escala de Jaffé. Relaciona la electronegatividad con la carga parcial que soporta el átomo al definirla como la pendiente de la curva de la energía total del átomo frente a su carga (figura 2.10). La curva de energía es aproximadamente cuadrática

$$E = aq + bq^2$$

donde q es la carga y a y b son parámetros que varían con el átomo considerado. La electronegatividad de Jaffé, definida como la pendiente de la curva anterior, es

$$\chi_J = dE/dq = a + 2bq$$

El parámetro a mide la *electronegatividad inherente* o *neutra* del átomo ($\chi_J = a$, si $q = 0$) y se simboliza χ_M . El parámetro b es una medida de la *dureza* del átomo (figura 2.11), y se simboliza η . De forma que

$$\chi_J = \chi_M + 2\eta q \quad E = \chi_M q + \eta q^2$$

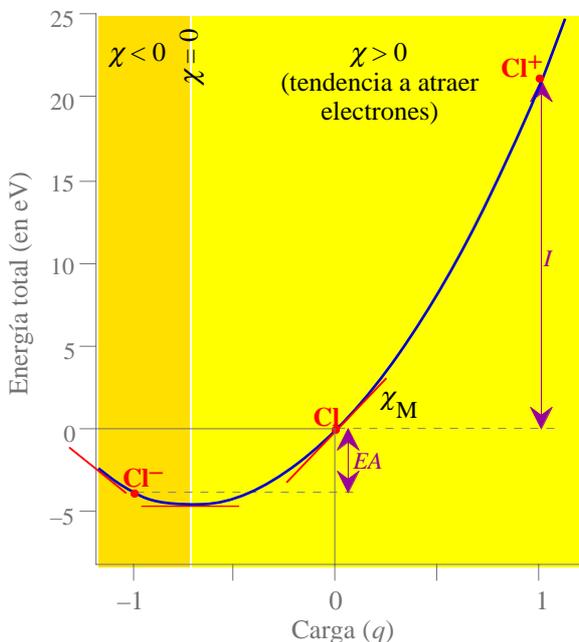


Figura 2.10. La energía total del átomo de cloro en función de su carga. Se toma arbitrariamente como nula la energía de un átomo neutro. En valores positivos de carga, la energía es alta. Al disminuir la carga, la energía descende progresivamente hasta alcanzar un mínimo cerca de -1 . A partir de este punto, aumenta. Este es el comportamiento esperado para un átomo electronegativo.

Jaffé ha propuesto que la pendiente de la curva es una medida de la electronegatividad. En valores positivos de carga, la electronegatividad es alta. Al disminuir la carga, descende hasta llegar a un punto en que se hace nula: el cloro se ha saturado electrónicamente. A partir de ese punto, la electronegatividad se hace negativa, indicando que la especie es electropositiva, tiende a dar electrones, no a atraerlos

La *electronegatividad neutra* es igual a $(I + EA)/2$, lo que equivale a la energía media de HOMO y LUMO (figura 2.12) (y también a la electronegatividad de Mulliken). La *dureza* es igual a $(I - EA)/2$, lo que equivale a la mitad de la diferencia de energía entre HOMO y LUMO (figura 2.12).

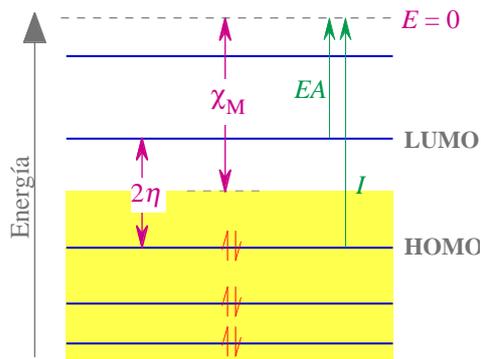


Figura 2.12. Interpretación de la electronegatividad neutra y de la dureza en términos de niveles de energía de los orbitales frontera (HOMO y LUMO).

Electronegatividad absoluta $\chi_M = 1/2(I + EA)$

Dureza $\eta = 1/2(I - EA)$

Los átomos son blandos cuando sus orbitales frontera están próximos.

HOMO = orbital ocupado de más alta energía.

LUMO = orbital vacío de más baja energía.

Electronegatividad de grupos. Los sustituyentes que posee un átomo afectan a su electronegatividad. Así, el carbono no presenta la misma capacidad de atraer electrones en el grupo CH_3 que en el CF_3 . Muchos métodos como el de Mulliken–Jaffé son aplicables al cálculo de electronegatividades de grupos. Los valores calculados para algunos grupos se dan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Electronegatividades de algunos grupos

Grupo	χ_M (en unid. Pauling)	χ_M (en V)	2η (en V/e)
CH_3	2,28	7,45	4,64
CH_2CH_3	2,29	7,52	3,78
CF_3	3,55	10,50	5,32
CCl_3	2,83	10,12	4,33
CBr_3	2,59	9,87	3,96
CI_3	2,51	9,43	3,77

Cálculo de cargas parciales. La carga parcial que soporta un átomo en una molécula puede ser estimada experimentalmente con técnicas como la medida de momentos dipolares o calculada teóricamente por métodos cuánticos. Alternativamente, Sanderson ha propuesto un método grosero pero simple para calcular cargas parciales por igualación de las electronegatividades de Jaffé de los átomos de la molécula.

Polarización. Reglas de Fajans. Un método alternativo al seguido hasta ahora para estudiar las situaciones intermedias iónico–covalentes es partir de un enlace iónico y considerar cómo puede adquirir cierta covalencia. Los cationes pueden deformar (*polarizar*) la distribución de carga de un anión, atrayéndola hacia sí. Si la deformación es muy grande, obtenemos un enlace covalente (figura 2.13). Los aniones muy *polarizables* o *blandos* son distorsionados fácilmente por cationes muy *polarizantes*, produciendo enlaces de un elevado grado de covalencia. Las siguientes reglas cualitativas conocidas como *reglas de Fajans* permiten interpretar el grado de covalencia de un enlace iónico:

- Los aniones grandes y de alta carga son blandos, es decir, muy polarizables.
- Los cationes pequeños y de alta carga polarizan más que los grandes y de baja carga.
- Los cationes de metales de transición son más polarizantes que los de los grupos principales.

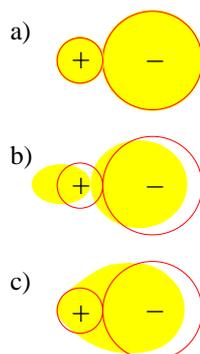


Figura 2.13. Efectos de la polarización.

(a) Par iónico idealizado sin polarizar.

(b) Par iónico polarizado. Obsérvese que ambos, catión y anión, se polarizan mutuamente. Sin embargo, la polarización significativa para el grado de covalencia es la del anión por el catión.

(c) Polarización suficiente para formar un enlace. El catión ha deformado tanto al anión que se ha formado un enlace covalente.

Las líneas punteadas simbolizan iones hipotéticos no polarizados.

Bibliografía

Atkins, págs. 277–317; Whitten, págs. 145–175, 447–449; Butler, págs. 68–71, 107–114; Shriver, págs. 38–42, 123–130; Sharpe, págs. 139–152, 174–176.

Seminarios

iones

- 2.1 Da la fórmula de:
- los cationes formados por K, Ca y Sc.
 - los aniones formados por S y Cl.
 - los compuestos iónicos que contienen un catión de a) y un anión de b).
- 2.2 Escribe la fórmula de los haluros (aniones de los halógenos) con catión del grupo 1 en los que anión y catión sean isoelectrónicos (mismo número de electrones).
- 2.3 Indica cuáles de las siguientes fórmulas no representa un compuesto iónico estable y por qué:
- BaCl₂, b) KF, c) SrS, d) Ca₂O₃, e) NaBr₂, f) Li₂S, g) AlF₄.
- estructuras de Lewis, regla del octeto, carga formal, resonancia**
- 2.4 El nitrógeno forma el trifluoruro NF₃, mientras que NF₅ no existe. Del fósforo se conocen ambos, PF₃ y PF₅.
- Escribe las estructuras de Lewis del NF₃, PF₃ y PF₅.
 - Da explicaciones al hecho de que el PF₅ sea estable pero no el NF₅.
 - A la luz de dichas explicaciones, ¿cuáles de las siguientes moléculas es de esperar que no existan?: OF₂, OF₄, OF₆, SF₂, SF₄, SF₆. Escribe, en cada caso, la estructura de Lewis acompañada de los comentarios oportunos.
- 2.5 ¿Cuáles de los siguientes elementos podrían tener octetos expandidos?
- C, b) P, c) O, d) F, e) Cl, f) B, g) Se, h) Sn.
- 2.6 Define: octeto expandido, octeto incompleto, carga formal, par de enlace, par solitario.
- 2.7 ¿Qué significa el concepto de resonancia?
- 2.8 Una de las estructuras de Lewis posibles para el ácido hidrazoico es H— $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{:}$
- Dibuja otras dos estructuras de resonancia para esta molécula.
 - ¿Es $\text{:}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{=N—H}$ otra forma de resonancia para el ácido hidrazoico?
- 2.9 Selecciona de cada par de estructuras de Lewis, la que posiblemente haga una contribución dominante a un híbrido de resonancia.
- $\text{:}\ddot{\text{F}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{F}}\text{:}$ o $\text{:}\ddot{\text{F}}=\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{F}}\text{:}$
 - $\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$ o $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{—C}\equiv\text{O}\text{:}$
 - $\text{:}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$ o $\text{:}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}$
 - $\text{:}\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}\text{:}$ o $\text{:}\text{N}\equiv\text{N—}\ddot{\text{O}}\text{:}$
 - $\left\{ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—P}=\text{O}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right\}^{3-}$ o $\left\{ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}=\text{P}=\text{O}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right\}^{3-}$
- 2.10 a) Dibuja las tres estructuras resonantes posibles para el ion cianato, NCO⁻. En base a las cargas formales, decide cuál es la estructura que tiene una distribución de carga más razonable.
- b) El anión fulminato, CNO⁻, se diferencia del anterior en que el nitrógeno está en el centro y en que es muy inestable (el fulminato de mercurio se utiliza como detonante). Da una explicación, en base a las cargas formales, para esta inestabilidad.
- 2.11 Escribe estructuras de Lewis para las siguientes moléculas. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.

- a) BrF, b) S₂, c) Cl₂, d) P₂, e) BeCl₂, f) CS₂, g) SO₃, h) ICl₃, i) BF₃, j) CBr₄, k) SiH₄, l) NCl₃, m) SeF₆, n) PF₃, o) SF₂, p) XeO₃, q) SO₂, r) SF₆, s) ClO₂, t) IF₅, u) OF₂, v) H₂Te, w) N₂F₂, x) POBr₃.
- 2.12 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes oxoácidos. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.
a) HClO₃, b) H₂SO₄, c) H₃PO₄.
- 2.13 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes iones. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.
a) CN⁻, b) BF₄⁻, c) CH₃⁻, d) PH₄⁺, e) ClO⁻, f) SO₄²⁻, g) PO₄³⁻, h) HSO₃⁻, i) CO₃²⁻, j) O₂⁻.
- 2.14 Escribe las estructuras de Lewis para las siguientes sustancias orgánicas:
a) CHClF₂ (un clorofluorocarbono), b) HCOOH (ácido fórmico), c) H₃C—CN (acetonitrilo), d) H₃C—OH (metanol), e) H₂C=CHCl (cloruro de vinilo).
- 2.15 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes sales.
a) NaClO, b) Ba(NO₃)₂, c) Ca(NO₂)₂.

orden de enlace, energía de enlace, longitud de enlace

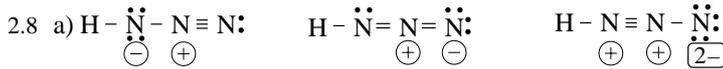
- 2.16 Define: orden de enlace, entalpía de enlace.
- 2.17 Escribe la estructura de Lewis del S₂. ¿Es de esperar que la energía de enlace del S₂ sea mayor o menor que la del Cl₂?
- 2.18 ¿En qué molécula es el enlace N–N más largo y en cuál más débil?
a) H₂NNH₂, b) N₂, c) NNO.
- 2.19 Considera los enlaces carbono–oxígeno en el formaldehído (H₂CO) y en el monóxido de carbono (CO). ¿En qué molécula es el enlace carbono–oxígeno más largo? ¿En cuál es más débil?
- 2.20 Considera los enlaces nitrógeno–oxígeno en NO₂⁺ y en NO₃⁻. ¿En qué ion es el enlace nitrógeno–oxígeno más corto?
- 2.21 Compara las longitudes de los enlaces carbono–oxígeno en el anión formiato, HCO₂⁻, y en el anión carbonato, CO₃²⁻. ¿En qué ion es el enlace carbono–oxígeno más corto?
- 2.22 Cuando en disolución se disocia el ácido acético, se produce el ion acetato. Los dos enlaces carbono–oxígeno de este ion tienen la misma longitud. Escribe las estructuras resonantes del ion acetato que expliquen este hecho.
- 2.23 En la molécula ONNO₂ hay dos distancias de enlace nitrógeno–oxígeno claramente diferentes, una más corta (1,14 Å) y la otra más larga (1,22 Å). ¿Podrías decir a qué enlace o enlaces N–O corresponde la distancia más corta?

electronegatividad y polarización

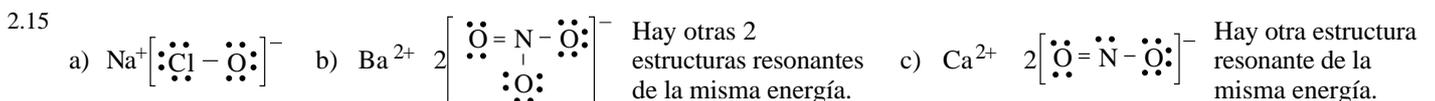
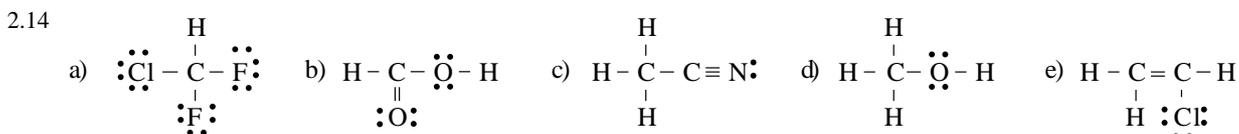
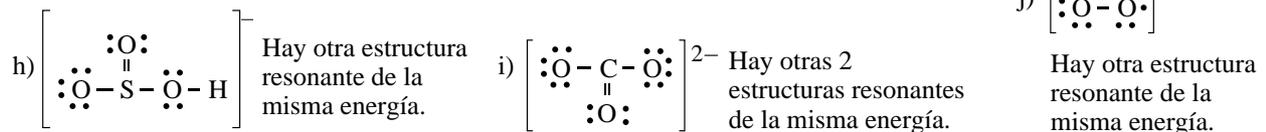
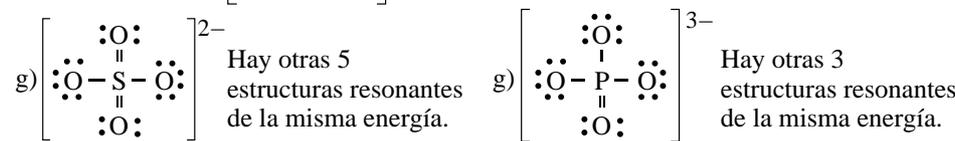
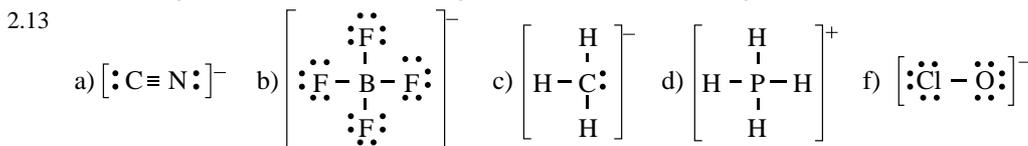
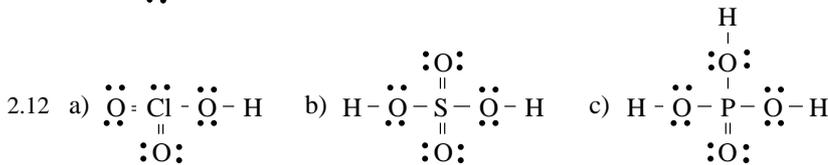
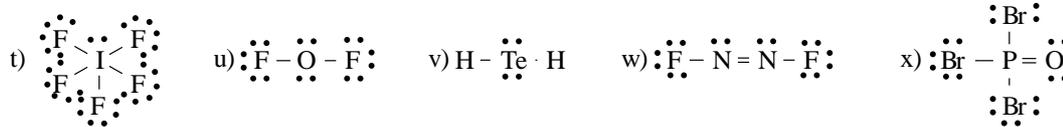
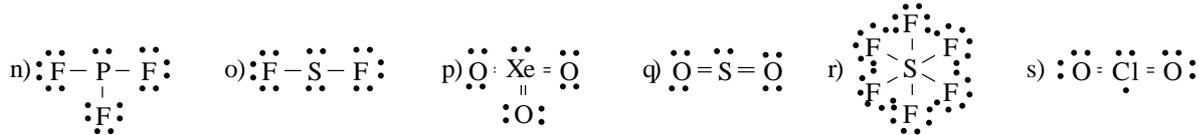
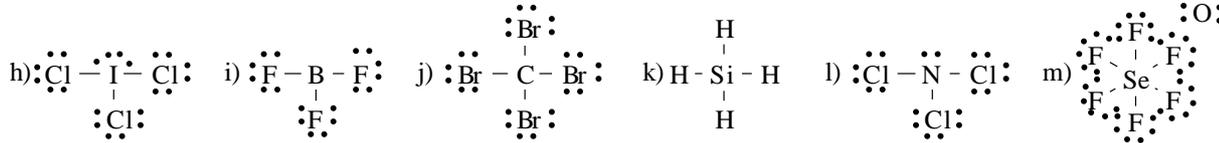
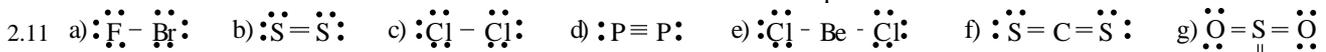
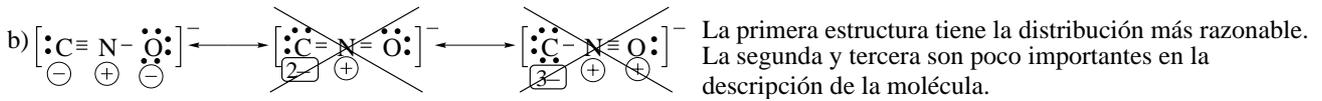
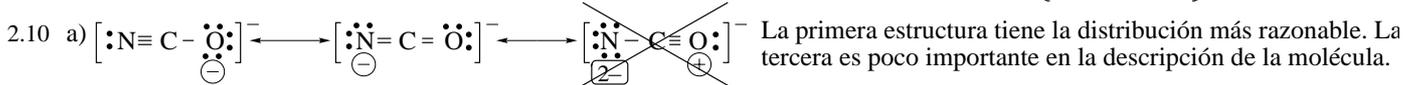
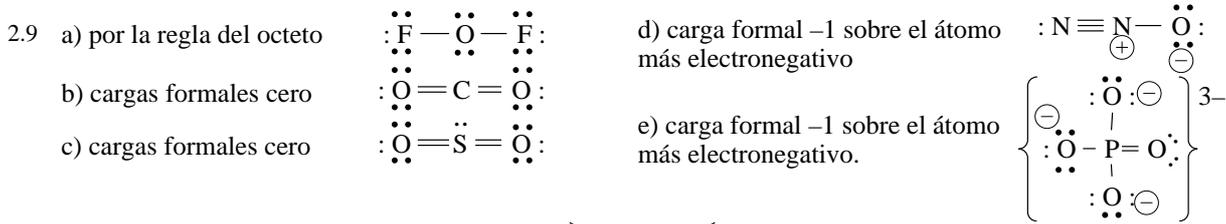
- 2.24 ¿Para cuáles de las siguientes moléculas será más grande la diferencia entre la energía de enlace experimental y la energía de enlace estimada haciendo la media geométrica de las energías de enlace de sus átomos constituyentes?: IBr, BrF, HBr, Cl₂, NO.
- 2.25 Las electronegatividades de Mulliken para el B *sp*³ (por ejemplo en BF₄⁻) y el B *sp*² (por ejemplo en BF₃) son 1,81 y 1,93, respectivamente. Relaciona este resultado con la energía de los orbitales atómicos.
- 2.26 Teniendo en cuenta el valor de electronegatividad de cada átomo, indica cuál es el enlace más polar de cada par y qué sentido tiene la polaridad:
a) C–N o N–O; b) P–S o S–Cl; c) Sn–I o C–I.
- 2.27 Ordena los siguientes enlaces de menor a mayor polaridad, señalando en cada caso el átomo que está cargado más negativamente: P–O, P–P, P–C, P–N.
- 2.28 La molécula de debajo es la acroleína, el material de partida para algunos plásticos.

2.6 Ver teoría.

2.7 Ver teoría.



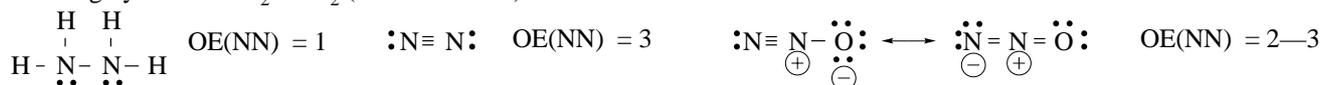
b) No. Sería otra molécula diferente. Las estructuras resonantes deben tener la misma distribución de los átomos y sólo pueden diferenciarse en la distribución de los pares electrónicos.



2.16 Ver teoría

2.17 Ver estructuras de Lewis en seminario 2.17 b) y c). Es mayor la energía de enlace en S_2 (enlace doble) que en Cl_2 (enlace sencillo).

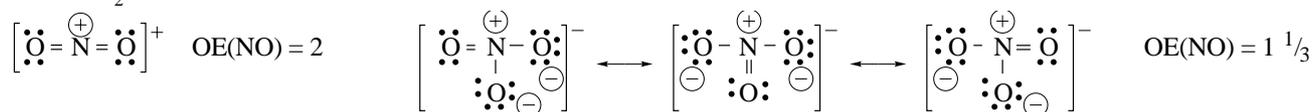
2.18 Más largo y débil en H_2NNH_2 (enlace sencillo).



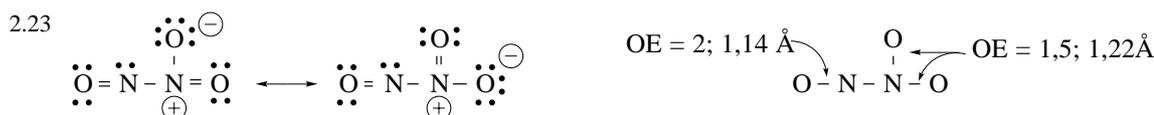
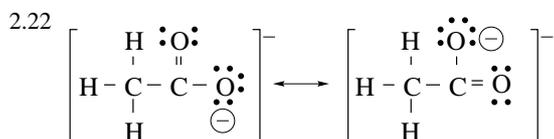
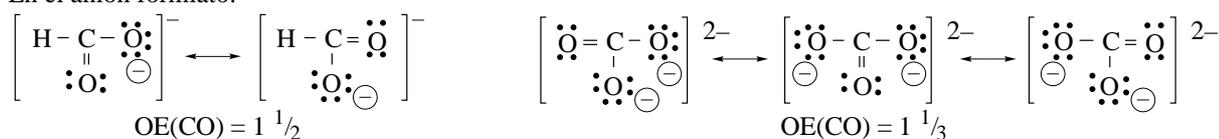
2.19 Más corto y más fuerte en el CO (mayor orden de enlace).



2.20 En el NO_2^+ .



2.21 En el anión formiato.



2.24 En HBr ya que es la molécula en la que hay mayor diferencia de electronegatividad entre sus átomos (ver discusión sobre la escala de Pauling en teoría).

2.25 El híbrido sp^3 tiene menor carácter s y, por tanto, mayor energía que el híbrido sp^2 . Por ello, el B cuando participa con un híbrido sp^3 en un enlace es menos electronegativo que cuando participa con un híbrido sp^2 .

2.26 a) $C^{\delta+} - N^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,5$) es semejante en polaridad a $N^{\delta+} - O^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,5$); b) $P^{\delta+} - S^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,4$) es semejante en polaridad a $S^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,5$); c) $Sn^{\delta+} - I^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,7$) es más polar que C-I ($\Delta\chi = 0$).

2.27 $P-P < P-C < P-N < P-O$ (ver valores de electronegatividades).

2.28 El C=O.

2.29 a) Cu^{2+} ; b) Be^{2+} ; c) Ti^{4+} .

2.30 El poder polarizante de un catión aumenta al aumentar su carga iónica, y, a igual carga, al disminuir su tamaño: $Al^{3+} > Mg^{2+} > K^+ > Cs^+$.

2.31 La polarizabilidad de un anión aumenta al aumenta al aumentar su carga iónica, y, a igual carga, al aumentar su tamaño: $P^{3-} > N^{3-} > O^{2-} > F^-$.

2.32 a) CaO (Ca es menos electronegativo que Mg), b) CaO (O es más electronegativo que S), c) MgO, d) CaS.

2.33 Principalmente iónicos (diferencia de electronegatividades mayor de 2): AgF, AlF_3 , $CaCl_2$.

Significativamente covalentes (diferencia de electronegatividades menor de 2): AgI, $AlCl_3$, $BeCl_2$, $FeCl_3$, Fe_2O_3 .

2.34 Estados de oxidación: I para H, -I para Cl. Serían sus cargas parciales si el enlace fuera 100% iónico.

Carga formal: 0 para H, 0 para Cl. Serían sus cargas parciales si el enlace fuera 100% covalente.

Las cargas parciales son las cargas que tiene realmente cada átomo y estarán entre 0 y +1 para el hidrógeno, y entre 0 y -1 para el cloro.

Soluciones a los problemas

2.1 a) $\Delta H = 926 \text{ kJ mol}^{-1}$; b) $\Delta H = 1164 \text{ kJ mol}^{-1}$;

c) $\Delta H = 1648 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.2 $\Delta H = -2194 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.3 a) $\Delta H_f = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$, b) $\Delta H_f = -65 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.4 a) $\Delta H = -997 \text{ kJ mol}^{-1}$, b) $\Delta H = -4170 \text{ kJ mol}^{-1}$,

c) $\Delta H = -535 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.5 $\chi_{Cl} - \chi_H = 1,0$.

2.6 $\delta_H = -\delta_{Cl} = 0,09$.