ENLACE QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿Qué queremos reflejar cuando decimos que el agua es una sustancia molecular y, sin embargo, el hierro no? ¿Es que el agua no está formada por átomos?

Toda la materia está formada por átomos. Sin embargo, mientras que algunas sustancias, como los metales, tienen como unidad fundamental el propio átomo, otras, como las sustancias covalentes, tienen la molécula (que a su vez es una asociación de átomos).

2. Si queremos evaporar agua, tenemos que calentarla; es decir, comunicarle energía para: a) romper los enlaces O—H de las moléculas; b) separar los electrones del núcleo; c) romper las uniones entre las moléculas de agua; d) ninguna es correcta.

La respuesta correcta es *c*); es decir, romper las uniones entre las moléculas (fuerzas intermoleculares).

3. Comenta si la siguiente afirmación es o no correcta: "Como el cloruro de sodio es una sustancia formada por iones; esto es, partículas cargadas eléctricamente, el NaCl es un sólido que conducirá la corriente eléctrica".

Es incorrecta. La conductividad eléctrica va asociada al hecho de que, ante una diferencia de potencial eléctrico, exista movimiento de cargas. Pero como en un sólido iónico las cargas; es decir, los iones, están firmemente sujetos en la red cristalina, dicha movilidad no será posible.

4. ¿Por qué algunas sustancias iónicas son muy solubles en agua y, sin embargo, otras lo son muy poco?

El proceso de solubilización requiere romper la estructura cristalina, que depende de la energía reticular. Por tanto, sustancias iónicas con alto valor de dicha magnitud serán poco solubles en agua.

ENLACE QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

 ¿Cuántos electrones hay que añadir o quitar a la suma de los de valencia de los átomos implicados para escribir las fórmulas de Lewis de las especies CO₂, CO₃²⁻, NO₂⁺, NH₃ y PO₄³⁻?

 CO_2 : $0e^-$; CO_3^{2-} : añadir $2e^-$; NO_2^{+} : quitar $1e^-$; NH_3 : $0e^-$ y PO_4^{3-} : añadir $3e^-$

2. ¿Es correcto afirmar que la regla del octeto exige que todos los átomos tienen que alcanzar ocho electrones de valencia?

No; la regla del octeto debe entenderse como la tendencia a alcanzar la configuración electrónica del gas noble más cercano, y el helio solo tiene 2e⁻ de valencia.

3. Escribe fórmulas de Lewis que cumplan la regla del octeto para las especies: CH₂O, H₂Cl⁺, NO²⁺, SF₄, CO₃²⁻ y HNO₃.

$$SF_4: \quad \vdots \ddot{F}: \quad \vdots \ddot{F}: \quad ; \quad CO_3^{\,2^-}: \, \ddot{\bigcirc} = \overset{\text{C}}{\bigcirc} - \overset{\text{C}}{\bigcirc}: \quad ; \quad HNO_3: \, H - \overset{\text{C}}{\bigcirc} - \overset{\text{N}}{\bigcirc} = \overset{\text{C}}{\bigcirc}: \\ \vdots \ddot{F}: \quad \ddot{F}: \quad \vdots \ddot{F}: \quad \ddot{F}: \quad$$

4. ¿Por qué se elige el nitrógeno como átomo central en el NO_2^- ?

Por dos razones: el N tiene una valencia covalente mayor que el O y, además, así se evita la unión -O-O-, que es poco frecuente.

5. Explica el concepto de orden de enlace fraccionario.

En la teoría original de Lewis no es posible; sin embargo, el concepto de **resonancia** permite que la unión entre dos átomos se realice con valores no enteros de pases de electrones.

6. Escribe las estructuras resonantes y obtén el orden de enlace en las especies: C_6H_6 y NO_2^- .

$$\begin{array}{c} C_{c}^{H} & \\ C & C \\ C & H \\ C & C \\$$

O.E. (C-C): 3/2 y O.E. (H-C): 1

$$NO_2^-$$
: $\left[\ddot{\bigcirc} = \ddot{N} - \ddot{\bigcirc} \right]^- \leftrightarrow \left[\ddot{\bigcirc} - \ddot{N} = \ddot{\bigcirc} \right]^- O.E. (N-O)$: 3/2

7. ¿Pueden unirse dos átomos con un enlace doble en el cual los OM sean de tipo sigma, σ ?

No. La geometría de los orbitales impide un solapamiento frontal doble. El segundo solapamiento es lateral, lo que origina un enlace de tipo π .

8. Explica en qué se diferencia un enlace covalente ordinario de uno dativo.

La diferencia está en cómo se forma el enlace. En el enlace ordinario, cada átomo aporta $1e^-$ al enlace. En el enlace covalente dativo, un átomo aporta la pareja de electrones, y el otro, un orbital vacío donde alojarlos.

9. La molécula de agua se forma en el proceso: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ mediante enlace covalente coordinado. ¿Significa esto que los dos enlaces O-H del agua no son idénticos?

No. Una vez formado, un enlace dativo no es diferenciable de uno covalente ordinario. Los dos enlaces O-H del agua son idénticos.

10. Para la molécula CO, la longitud del enlace C−O, ¿será mayor o menor de 120 pm?

Un enlace doble C=O tiene una longitud de 121 pm. Como en la molécula de CO el enlace es triple, la longitud de enlace será más corta y, por tanto, menor de 120 pm.

11. La longitud del enlace C-C en el benceno es de 139 pm. Escribe su estructura de Lewis óptima y justifica la longitud de enlace experimental.

El enlace C-C del benceno es intermedio del simple y el doble:

$$\left[\bigcirc\right] \leftrightarrow \left[\bigcirc\right]$$

Por tanto, la longitud del enlace es intermedia del enlace simple, 154 pm, y el enlace doble, 133 pm.

12. Calcula, en eV, la energía necesaria para separar los cinco átomos de una molécula de metano, CH₄.

Para separar los cinco átomos del metano, CH_4 , debemos romper 4 enlaces H-C. Tomando el valor de la tabla 2 del texto, será: $4 \times 414 = 1\,656$ kJ/mol. Ahora pasamos este valor a eV/molécula:

$$1656 \cdot 10^{3} \frac{J}{mol} \times \frac{1 \ mol}{6,022 \cdot 10^{23} \ moléculas} \times \frac{1 \ eV}{1,602 \cdot 10^{-19} \ J} = 17,2 \ eV$$

13. Justifica por qué los semiconductores conducen mejor la corriente eléctrica en caliente que en frío.

Un aumento de temperatura provoca que más electrones pasen a la banda de conducción; por eso hay más portadores de carga (electrones negativos y huecos positivos) y crece la conductividad.

14. ¿Es correcto pensar que cerca de 0 K el Si y el Ge son aislantes?

Sí. A 0 K no hay electrones en la banda de conducción y, por tanto, Si y Ge son aislantes.

15. Ordena razonadamente el punto de fusión de los compuestos iónicos: LiF, MgO, KF, CaS y CaCl,.

El punto de fusión depende de la energía reticular, y esta, a su vez, depende fundamentalmente, y por este orden, de la carga de los iones y del tamaño iónico. Por tanto, el orden teórico será:

$$MgO > CaS > CaCl_2 > LiF > KF$$

NOTA: En la práctica, CaCl, tiene un p.f. anormalmente bajo, menor que LiF y KF.

16. ¿Cuáles de las siguientes sustancias se disuelven en agua: SiO₂, NaBr, Hg, CaCl₂?

SiO₂: cristal covalente. No se disuelve.

NaBr: sólido iónico. Sí se disuelve.

Hg: metal. No se disuelve.

CaCl₂: sólido iónico. Sí se disuelve.

17. Indica cuáles de estos sólidos son conductores eléctricos: NaCl, C (diamante), Cu, Al,O₃, Pb y C (grafito).

NaCl: sólido iónico. No conduce.

Cu: metal. Sí conduce.

Al₂O₃: cristal covalente. No conduce.

Pb: metal. Sí conduce.

C (grafito): cristal covalente en capas. Sí conduce en paralelo a los planos del cristal (es un caso excepcional).

ENLACE QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Teoría de Lewis. Regla del octeto

1. Escribe los símbolos de Lewis para los siguientes átomos e iones:

a) Ca^{2+} ; b) Sb; c) Ga; d) S^{2-}

a) Ca ; b) \cdot Sb·; c) \cdot Ga·; d) \cdot S:

2. Mediante símbolos de Lewis, representa la transferencia de electrones entre los siguientes átomos para formar iones estables:

a) KyBr; b) MgyCl; c) CayO; d) AlyF

$$a) \; \text{K} \cdot \; \text{y} \cdot \ddot{\text{B}} \text{r} \colon \to [\text{K}]^+ \; [\vdots \ddot{\text{B}} \text{r} \colon]^- \quad ; \quad b) \colon \ddot{\text{C}} \text{l} \cdot + \cdot \text{Mg} \cdot + \cdot \ddot{\text{C}} \text{l} \colon \to [\vdots \ddot{\text{C}} \text{l} \colon]^- \; [\text{Mg}]^{2+} \; [\vdots \ddot{\text{C}} \text{l} \colon]^- \quad ;$$

c) Ca: $+ \overset{\cdot \cdot \cdot}{\bigcirc} : \rightarrow [\text{Ca}]^{2+} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\bigcirc} :]^{2-} ; d) 3 : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : + \cdot \overset{\cdot \cdot}{\triangle} : \rightarrow [\overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} :]^{-} [\text{Al}]^{3+} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} :]^{-} [\overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} :]^{-} [\overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} :]^{-} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} :]^{-} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} :]^{-} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot \cdot}{\vdash} : \overset{\cdot \cdot}{\vdash} : \overset{$

3. ¿Cuáles de los siguientes iones monoatómicos no tienen configuración de gas noble?

a) Rb^+ ; b) Cr^{3+} ; c) Pb^{2+} ; d) I^- ; e) P^{3-}

Cr³⁺ y Pb²⁺ no tienen configuración de gas noble.

4. ¿Cuántos electrones de valencia hay, en total, disponibles en las siguientes especies?

a) HNO_2 ; b) N_2O_3 ; c) NH_4^+ ; d) SO_4^{2-} ; e) $AICl_3$

a)
$$HNO_2$$
: 1 + 5 + 2 × 6 = 18; b) N_2O : 2 × 5 + 6 = 16; c) NH_4^+ : 5 + 4 × 1 - 1 = 8;

d) SO_4^{2-} : $6 + 4 \times 6 - 2 = 28$; e) $AlCl_3$: $3 + 3 \times 7 = 24$

5. Por medio de símbolos de Lewis, muestra cómo se unen los átomos para formar los compuestos PH₃, CO₂ y HCN.

 $\mathsf{PH}_3 \text{: } H \overset{\mathbf{p}}{:} H \ \ \, ; \ \ \, \mathsf{CO}_2 \text{: } \overset{\boldsymbol{\circ}}{\square} \text{:: } \mathsf{C} \overset{\boldsymbol{\circ}}{::} \overset{\boldsymbol{\circ}}{\square} \ \ \, ; \ \ \, \mathsf{HCN} \text{: } H \overset{\boldsymbol{\circ}}{:} \mathsf{C} \overset{\boldsymbol{\circ}}{:} \mathsf{N}$

6. Escribe fórmulas de Lewis que cumplan la regla del octeto para las especies:

a) PHO_3^{2-} ; b) COF_2 ; c) CIO_3^{-} ; d) $SbBr_3$; e) N_3^{-}

a) PHO_3^{2-} : $\vdots \ddot{O} - \overset{!}{P} - \ddot{O}$: ; b) COF_2 : $\vdots \ddot{F} - \overset{!}{C} - \overset{!}{F}$: \vdots

c)
$$ClO_3^-$$
: $\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}\ddot{-}\ddot{\ddot{\cdot}}\ddot{\cdot}$; d) $SbBr_3$: $\ddot{\cdot}\ddot{B}r-\ddot{S}b-\ddot{B}r$: $\ddot{\cdot}\ddot{B}r$: $\ddot{\cdot}\ddot{B}r$: $\ddot{\cdot}\ddot{B}r$: $\ddot{\cdot}\ddot{B}r$: e) N_3^- : $\ddot{\ddot{N}}=N=\ddot{\ddot{N}}$

7. Explica de forma razonada la validez de la siguiente frase: "La estructura de Lewis nos muestra la forma geométrica molecular".

Es gravemente incorrecta. La teoría de Lewis indica la estructura interna de la molécula; es decir, el esqueleto, pero no da ninguna información geométrica.

Excepciones a la regla del octeto

8. ¿Por qué las moléculas de la química orgánica se suelen representar muy bien con fórmulas de Lewis que cumplen la regla del octeto?

Porque los átomos básicos pertenecen a elementos de los períodos primero y segundo: H, C, N v O.

9. En la molécula de ácido sulfúrico, H,SO4, se sabe que los dos enlaces del S con los O terminales son iguales y más cortos que los enlaces con los O unidos al H. Escribe una estructura de Lewis del ácido sulfúrico que justifique este comportamiento, teniendo en cuenta que el azufre puede ser hipervalente.

:Ö Ö H La estructura adjunta se ajusta bien a las medidas experimentales. En ella, el azufre queda hipervalente con el octeto expandido a 12e⁻.

10. Para las siguientes especies, escribe fórmulas de Lewis que cumplan la regla del octeto (inadecuadas) y fórmulas de Lewis con el átomo central hipovalente (adecuadas):

c)
$$\ddot{B}r = Be = \ddot{B}r$$
 y $\ddot{B}r - Be - \ddot{B}r$:

Incorrecta Correcta

11. Escribe estructuras de Lewis e identifica, en cada caso, al átomo con octeto expandido en:

a)
$$\operatorname{XeF}_{2}$$
; b) PBr_{5} ; c) $\operatorname{AlF}_{6}^{3-}$; d) I_{3}^{-} ; e) IF_{5}

a) XeF_a : $\ddot{F} = \ddot{X}e\dot{F}$: El Xe está hipervalente (12 e^-)

c) AlF_6^{3-} : $\ddot{F} - S - \ddot{F}$: \ddot{F} : \ddot{F} :

El Al está hipervalente (12*e*⁻)

d) I_3^- : El átomo central de I está hipervalente (10 e^-)

e) IF₅:

El yodo, I, está hipervalente (12e⁻)

12. ¿Cuál o cuáles de las siguientes moléculas no pueden existir? ¿Por qué?:

a)
$$PCl_3$$
; b) NF_5 ; c) BCl_4 ; d) BF_4^-

b) NF5: El nitrógeno no puede quedar hipervalente, así que esa molécula no existe. c) BCl₄: Tiene un número impar de electrones y, en general, esas moléculas son inestables.

PCl₃ y BF₄ son especies correctas:

$$\begin{array}{cccc} :\ddot{\mathbf{C}}\mathbf{l}-\ddot{\mathbf{P}}-\ddot{\mathbf{C}}\mathbf{l}\colon & \mathbf{y} & :\ddot{\mathbf{F}}-\overset{\mathbf{:F}}{\mathbf{B}}-\ddot{\mathbf{F}}\colon \\ :\ddot{\mathbf{C}}\mathbf{l}\colon & :\ddot{\mathbf{F}}\colon & \vdots\\ :\ddot{\mathbf{F}}\colon & \vdots\\ \end{array}$$

13. Escribe todas las fórmulas de Lewis posibles para el ion fosfato, permitiendo que el fósforo tenga el octeto expandido.

Como el fósforo puede ser hipervalente, son posibles las siguientes estructuras para el ion fosfato, PO₄³⁻.

a)
 :Ö:
 b)
 :O:
 c)
 :O:

 :Ö-P-Ö:
 :Ö-P-Ö:
 :Ö-P-Ö:
 :Ö-P-Ö:

 :O:
 :O:
 :O:

 d)
 :O:
 :O:

$$\ddot{O} = P - \ddot{O}$$
:
 $\ddot{O} = P = \ddot{O}$

 :O:
 :O:

Resonancia

14. Escribe las tres fórmulas resonantes del ion carbonato, CO₃²⁻, y calcula el orden de cada enlace C−O.

$$CO_3^{2-}: \left[\ddot{\bigcirc} = C \middle| \ddot{\bigcirc} \right]^{2-} \leftrightarrow \left[\ddot{\bigcirc} - C \middle| \ddot{\bigcirc} \right]^{2-} \leftrightarrow \left[\ddot{\bigcirc} - C \middle| \ddot{\bigcirc} \right]^{2-} \leftrightarrow \left[\ddot{\bigcirc} - C \middle| \ddot{\bigcirc} \right]^{2-}$$

Los tres enlaces C-O son idénticos, y su orden de enlace es 4/3.

15. Como el azufre puede ser hipervalente, son posibles varias fórmulas de Lewis para el SO₃. Escríbelas todas y razona cuál es la óptima, sabiendo que se trata de la única para la cual no hay resonancia.

Las posibles estructuras para el SO₃ son:

a)
$$\ddot{\bigcirc} = S - \ddot{\bigcirc}$$
:
b) $\ddot{\bigcirc} = S = \ddot{\bigcirc}$
c) $\ddot{\bigcirc} = S = \ddot{\bigcirc}$
: \bigcirc :
: \bigcirc :

La óptima es la c), que es la única que no presenta resonancia.

16. Escribe las fórmulas resonantes para las especies NO₂ y HNO₃. ¿Cuál es el orden de cada enlace?

$$\begin{aligned} &\text{NO}_2^{-} \colon \left[\ddot{\square} = \ddot{\textbf{N}} - \ddot{\square} \right]^{-} \leftrightarrow \left[\ddot{\square} - \ddot{\textbf{N}} = \ddot{\square} \right]^{-} & \text{O.E. (N-O)} = 3/2 \\ &\text{HNO}_3 \colon \left[\ddot{\square} & \textbf{N} - \ddot{\square} - \textbf{H} \right] \leftrightarrow \left[\ddot{\square} & \textbf{N} - \ddot{\square} - \textbf{H} \right] & \text{Dos de los enlaces N-O son idénticos} \end{aligned}$$

y su orden de enlace es 3/2. El otro enlace N-O es simple; y el enlace O-H es simple.

17. El óxido nitroso, N₂O, se emplea como anestésico. Su estructura de Lewis óptima es:

$$[: \ddot{\mathbf{N}} = \mathbf{O}\mathbf{N} = \ddot{\mathbf{O}}:] \iff [: \mathbf{N} \equiv \mathbf{N} - \ddot{\mathbf{O}}:]$$

¿Es especial esta resonancia? ¿Contribuyen por igual las dos formas resonantes? ¿Cuáles serán los órdenes de los enlaces?

Sí, es una resonancia especial, porque las dos estructuras resonantes no son equivalentes; por tanto, no tienen por qué contribuir por igual al híbrido de resonancia final. El enlace N−N es intermedio del doble y el triple, y el enlace N−O es intermedio del simple y el doble. La fórmula resonante [:N−N≡O:] no se tiene en cuenta por ser menos probable que las otras dos.

18. Para el ion perclorato, ClO₄⁻, se sabe que la mejor estructura de Lewis es la que contiene tres enlaces dobles Cl=O. Esta estructura es aceptable, porque el cloro puede tener octeto expandido. Escríbela, junto con sus posibles formas resonantes, y razona si todos los enlaces Cl-O serán idénticos. En cualquier caso, ¿cuál es el orden de dichos enlaces?

Todos los enlaces Cl-O son idénticos, y O.E. (Cl-O) = 7/4.

19. En la molécula de ácido acético, CH₃COOH, los enlaces C-O no son iguales; sin embargo, esos mismos enlaces sí son idénticos en el ion acetato, CH₃COO⁻. Escribe las fórmulas de Lewis de ambas especies y justifica este comportamiento. ¿Cuál es el orden de los enlaces C-O en cada caso?

En el ácido acético, un enlace C-O es doble, y el otro, simple. En el ion acetato, los dos enlaces son idénticos, y su O.E. es 3/2.

20. Demuestra, por medio de la resonancia, que las estructuras de Lewis para el CO₂:

$$\ddot{O} = C = \ddot{O}$$
 y $O \equiv C - \ddot{O}$:

son realmente idénticas.

La estructura $:O \equiv C - \ddot{O}:$ tendría una resonante equivalente, $:\ddot{O} - C \equiv O:$ La combinación de ambas da un híbrido de resonancia, que es $\ddot{O} = C = \ddot{O}$.

Enlace covalente

21. Según la TOM, la molécula He₂ no existe, ya que los electrones se repartirían entre el OM enlazante (favorable) y el OM antienlazante (desfavorable), y el efecto total no produciría enlace. Pero ¿podrían existir las especies HHe, HHe⁺, He₂⁺ y He₂²⁺? ¿Cuáles serían más estables?

Las especies HHe $^+$ y He $_2^{2+}$ tienen un enlace covalente simple, porque comparten un par de electrones en el orbital molecular enlazante y ninguno en el antienlazante. En las especies HHe y He $_2^+$, hay 1 e^- en el OM antienlazante, y el orden de enlace es solo 1/2. Por tanto, las especies HHe $^+$ y He $_2^{2+}$ serán más estables.

22. Obtén, de forma razonada, las valencias covalentes de los elementos O, As, Kr, N, S, Br y F.

Los elementos del segundo período (O, N y F) solo tienen una valencia covalente. Los del tercero y cuarto (As, S y Br) pueden proporcionar electrones a los subniveles *d* vacíos.

23. ¿Por qué existe el pentacloruro de fósforo y no existe el pentacloruro de nitrógeno?

El P puede ser hipervalente, porque es un elemento del tercer período: tiene covalencias 3 y 5. El N, elemento del segundo período, solo tiene covalencia 3.

24. ¿Puede existir solapamiento lateral entre un OA de tipo s y otro de tipo p? ¿Por qué?

No. En tal caso, el orbital *s* solaparía por igual con los dos lóbulos del orbital *p*. La mecánica cuántica demuestra que, si eso sucede, no se forma enlace.

25. Tomando como referencia la actividad 14, razona si los enlaces C-O del ion carbonato, CO₃²⁻, son más largos o más cortos que los presentes en las moléculas de CO, CO₂ y CH₃OH.

Las fórmulas de Lewis de CO, CO, y CH3OH son, respectivamente:

$$:C \equiv O: \; ; \; \ddot{O} = C = \ddot{O} \; ; \; H - \begin{matrix} H \\ - \\ C - \ddot{O} - H \\ H \end{matrix}$$

Como en el ion carbonato, CO_3^{2-} , los enlaces tienen un orden de 4/3, los enlaces C-O del carbonato son más cortos que el enlace C-O del metanol, pero más largos que los enlaces C-O del CO y del CO₂.

26. Determina, consultando la tabla 2, la energía necesaria para romper todos los enlaces presentes en las moléculas: a) CH₃Cl; b) CO₂; c) HCN; d) C₂H₂; e) NH₃.

a) CH₃Cl: H-C-Cl ;
$$E = 3 \times 414 + 339 = 1581 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b)
$$CO_2$$
: $\ddot{O} = C = \ddot{O}$; $E = 2 \times 736 = 1472 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c) HCN:
$$H-C \equiv N$$
: ; $E = 414 + 891 = 1305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

d)
$$C_2H_2$$
: $H-C \equiv C-H$; $E = 2 \times 414 + 837 = 1665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

e) NH₃:
$$H = \ddot{N} - H$$
 ; $E = 3 \times 389 = 1167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

27. Las moléculas de H_2O_2 (fig. 5 del texto), O_2 y O_3 , presentan enlace O-O.

Ordena, del más largo al más corto, los enlaces entre átomos de oxígeno presentes en esas moléculas.

Las estructuras de Lewis de H_2O_2 , O_2 y O_3 son, respectivamente:

$$\mathbf{H} - \ddot{\mathbf{O}} - \ddot{\mathbf{O}} - \mathbf{H} \; ; \; \ddot{\mathbf{O}} = \ddot{\mathbf{O}} \; ; \; \left[\ddot{\mathbf{O}} = \ddot{\mathbf{O}} - \ddot{\mathbf{O}} \vdots \right] \leftrightarrow \left[\ddot{\mathbf{O}} - \ddot{\mathbf{O}} = \ddot{\mathbf{O}} \right]$$

Por tanto, los O.E. para O-O son: $1 (H_2O_2)$, $2 (O_2)$ y $3/2 (O_3)$.

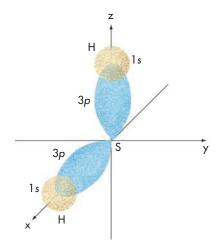
El enlace O-O más largo es el del H₂O₂, luego el del O₃, y el más corto, el del O₂.

28. Representa gráficamente la formación de la molécula de H₂S por solapamiento de los orbitales atómicos del azufre y del hidrógeno.

¿Qué simetría tienen los enlaces formados?

S
$$(Z = 16)$$
: $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^4$

H (
$$Z = 1$$
): $1s^1$



Los dos enlaces son de tipo σ , debido al solapamiento frontal de dos orbitales 3p semilleros del azufre con sendos orbitales 1s de átomos de hidrógeno.

29. Explica por qué las moléculas de BF₃, AlH₃ y similares muestran una gran tendencia a formar enlaces covalentes coordinados. ¿Cuál es su papel en la unión: donantes o aceptores del par de electrones?

Propón moléculas con las que se puedan enlazar.

En este tipo de moléculas, el átomo central queda hipovalente:

Los átomos hipovalentes pueden aceptar pares de electrones y formar enlaces covalentes dativos o coordinados. Las especies con las que pueden formar estos enlaces han de ser donantes de pares de e^- , como: NH $_3$ y H $-\ddot{\mathbb{Q}}$ -H.

30. A partir de las electronegatividades, coloca en orden creciente de polaridad los enlaces: Si-H, C-O, F-H, Cl-C, N-N, Hg-Cl, Li-F.

Utilizando la tabla 10 de la unidad 2, obtenemos:

$$0 (N-N) < 0.3 (Si-H) < 0.5 (Cl-C) < 1 (C-O) < 1.1 (Hg-Cl) < 1.9 (F-H) < 3 (Li-F)$$

31. Calcula el momento dipolar que crean dos cargas iguales, pero de signo opuesto, cuyo valor numérico es la cuarta parte de la carga electrónica, separadas una distancia de 2 Å. (Expresa el resultado en C·m y Debyes).

El momento dipolar, $\vec{\mu}$, se calcula con la expresión: $\vec{\mu}$, = $\vec{q} \cdot \vec{d}$. Tomando solo el valor numérico, tendremos:

$$\mu = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{4} \times 2 \text{ Å} \times \frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ Å}} = 8,01 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

que en Debyes se convierte en:

$$\mu = 8.01 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \times \frac{1 \text{ D}}{3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}} = 2.4 \text{ D}$$

Enlaces iónico y metálico

- 32. Calcula la energía que se desprende cuando se forma un mol de pares iónicos Na⁺F⁻ (g) a partir de los átomos neutros aislados empleando los siguientes datos:
 - Energía de ionización del Na: +5,14 eV/átomo
 - Afinidad electrónica del F: −3,40 eV/átomo
 - Energía reticular del NaF(s): 923 kJ/mol

Tomamos como referencia la figura 11 del texto.

La formación de 1 mol de cationes y 1 mol de aniones aislados exige la energía:

$$E_1 = (5.14 - 3.40) \frac{\text{eV}}{\text{átomo}} \times \frac{1.6 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}}{1 \text{ eV}} \times \frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} = 168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La energía potencial eléctrica que corresponde a un par iónico se calcula por medio de la expresión:

$$E = K_{vacio} \frac{q_+ \cdot q_-}{r}$$

donde q_+ y q_- son las cargas de los iones, y $r=r_++r_-$, la separación de los núcleos.

Sustituimos en unidades del S.I. y queda:

$$E = 9 \cdot 10^9 \times \frac{(1,6 \cdot 10^{-19}) \times (-1,6 \cdot 10^{-19})}{(95 + 136) \cdot 10^{-12}} = -9,97 \cdot 10^{-19} \,\mathrm{J}$$

Y ahora calculamos el valor para un mol de pares iónicos:

$$E_2$$
 (mol de pares iónicos) = $-9.97 \cdot 10^{-19} \text{ J} \times \frac{6.022 \cdot 10^{23}}{10^3} = -600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La energía pedida es:

$$E = E_1 + E_2 = 168 - 600 = -432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como se aprecia, no necesitamos el dato de la energía reticular.

33. En cada una de las siguientes parejas de sólidos iónicos, indica razonadamente cuál tiene menor y cuál mayor energía reticular:

La energía reticular depende principalmente de dos factores; por este orden: la carga de los iones y el tamaño iónico. Teniendo esto en cuenta, el orden creciente de la energía reticular en cada pareja es:

34. Considerando los siguientes sólidos iónicos, CaS, LiF, LiBr y CaO:

¿Cuál tendrá el punto de fusión más bajo? ¿Y el más alto?

De forma general, el punto de fusión de un sólido iónico depende de la energía reticular. Así pues, suponiendo el cumplimiento de este criterio, será:

35. Los radios iónicos del Ca²⁺ y el O²⁻ son 99 pm y 140 pm, respectivamente.

¿Qué tipo de red iónica tendrá el CaO cuando esté cristalizado? ¿Cuáles serán los índices de coordinación?

Como el cociente $r_+/r_- = 99/140 = 0,707$, el tipo de red iónica será como la del NaCl (véase figura 13 del texto). En este tipo de red, el índice de coordinación es 6:6.

36. Si añadimos un poco de arsénico al silicio, ¿por qué aumenta notablemente su conductividad?

Cada átomo de arsénico añadido aporta un electrón extra, ya que los átomos de As tienen $5e^-$ de valencia, y los de Si, solo $4e^-$.

Esos electrones extra contribuyen a la conducción, porque acceden fácilmente a la banda de conducción. Esta técnica se denomina "dopado" del Si.

37. Explica la causa por la que los metales emiten electrones cuando se calientan y los sólidos iónicos y covalentes no lo hacen.

Los metales tienen una nube o mar de electrones casi libres que se mueven por todo el cristal metálico. Estos electrones son expulsados del metal si reciben un aporte suficiente de energía en forma de calor o de luz. En los sólidos iónicos y covalentes no hay electrones libres, sino que están firmemente ligados por enlaces iónicos o covalentes.

Propiedades de las sustancias

38. ¿Qué tipo de sustancia se forma en las uniones de los elementos Li, O y F consigo mismos? ¿Y unos con otros?

De todos ellos, ¿cuáles son sólidos a temperatura ambiente?

Los átomos de litio se unen entre sí por medio de enlace metálico, dando lugar a un sólido metálico.

Los átomos de oxígeno y flúor se unen por enlace covalente para dar moléculas, O_2 y F_2 ; por tanto, en condiciones normales son gases.

El litio forma compuestos iónicos tanto con O como con F, de fórmulas empíricas Li,O y LiF. Son sólidos en condiciones normales.

El flúor y el oxígeno forman moléculas del tipo ${\rm OF}_2$; esta sustancia molecular es gaseosa en condiciones normales.

39. ¿A qué se debe que las sustancias más densas sean metales?

Esto es debido a dos razones:

- a) Todos los elementos pesados del Sistema Periódico, Z > 54, son metales, salvo el radón, que es un gas. La masa se concentra en el núcleo del átomo y no afecta al volumen, que depende de la corteza electrónica.
- b) La estructura interna de los metales es la más compacta posible; es decir, los átomos aprovechan el espacio disponible mejor que en los sólidos iónicos y covalentes.

40. ¿A cuál de las sustancias siguientes, fluoruro de litio, oro, grafito, azufre y cobre, disuelve el mercurio?

El mercurio es un metal. Por tanto, disolverá sólo a otros metales o metaloides. Por tanto, de las sustancias propuestas, disuelve oro y cobre.

41. ¿Cuáles de los sólidos, Sn, SiO₂, NaCl, y Al, son conductores? ¿Y si están fundidos?

Conducen la corriente, en estado sólido, el estaño y el aluminio. Si están fundidos, a los dos anteriores se une el cloruro de sodio.

42. Ordena de forma creciente, según su dureza, las siguientes sustancias: Mg, SiO₂ (cuarzo), KCl y C (diamante).

Mg < KCl < cuarzo < diamante. El más blando es el magnesio, que es un metal. Luego, el cloruro de potasio, que es un sólido iónico. Y, finalmente, el cuarzo y diamante, cristales covalentes, son los más duros. El diamante es la sustancia de dureza más alta (10 en la escala de Mohs).